

ISSN 2521-6317

Volume 5
Number 2
2021

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 Ochriski", 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 (Borshkov 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

2021. Volume 5, Number 2

CONTENTS

BUĞDALARLA AMFİPLOİDLƏR ARASINDAKI RESİPROK HİBRİDLƏRDƏ DƏNLƏRİN CÜCƏRMƏ QABİLİYYƏTİNİN TƏDQIQI <i>R.Q.Rəhimov, S.P. Mehdiyeva</i>	79
SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF POLY-(O-TOLUIDINE) PROPERTIES AT NANOSCALE <i>Ramil S. Rzayev</i>	90
ВЛИЯНИЕ СОСТАВ И СТРУКТУРЫ СМЕСИ ИЗОПРЕНА (СКИ-3) С ПОЛИВИНИЛХЛОРИДОМ (ПВХ) НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИИ <i>Ш.М.Мамедов, С.А.Рагимова, Ф.А.Амиров, И.Г.Мовлаев, Р.С.Рагимов, Р.Ф.Ханкишиева, Г.А.Мамедова, П.И.Исмаилова</i>	99
MONOKARBON TURŞULARI VƏ EPOKSİDLƏR ƏSASINDA QEYRİ-İONOGEN SƏTHİ-AKTİV MADDƏLƏRİN SİNTEZİ VƏ TƏDQIQI <i>Aygül Z. Abilova</i>	106
COMPARATIVE CHARACTERISTIC OF GUNESHLI CRUDE OIL OF AZERBAIJAN AND SOME FOREIGN COUNTRIES <i>M. K. Ismayilova, R.J. Qasimov, M.A. Bayramov, S.G. Mammedov, F. N. Nurmammedova, J.E Qasimova-Babayeva</i>	115
NEW SIMPLE SPECTROPHOTOMETRIC METHOD FOR THE DETERMINATION OF TRACE LEVEL COPPER (II) IN OIL WATER SAMPLES <i>P.R. Mammadov</i>	123
ESTIMATION OF SOIL SURFACE TEMPERATURE OF JALILABAD CADASTRAL REGION USING LANDSAT 8 SATELLITE <i>Narmin Najafova</i>	132
EPİXLORHİDRİN, MONOKARBON TURŞULARI VƏ ALKANOLAMİNLƏR ƏSASINDA ALINMIŞ SƏTHİ-AKTİV MADDƏLƏRİN KARBOHİDROGEN RADİKALININ UZUNLUĞUNUN NEFTYİĞİCİ VƏ NEFTDİSPERSLƏYİCİ QABİLİYYƏTİNƏ TƏSİRİ <i>Afaq M. Zamanova</i>	132
ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ СТЕПЕНИ МЕТАМОРФИЗМОМ И ВОЗРАСТОМ НЕФТИ <i>Исмаилова М.К.</i>	144
PROCESS SIMULATION FOR THE GLUCOSE CONVERSION TO 5-HMF WITH THE IONIC LIQUID-LEWIS ACIDIC CATALYTIC SYSTEM <i>Gunel Valishova, Yusif Abdullayev, Rasoul Muradi, Vagif Abbasov, Gunay Valadova, Reyhana Ganiyeva</i>	151
ÇÖRƏK MAYASININ (SACCHAROMYCES CEREVISIAE) ERKƏK TOĞLULARDA BƏZİ QAN GÖSTƏRİCİLƏRİNƏ TƏSİRİ <i>Cəfərov Döyriş Xanvələd oğlu</i>	165
CHARACTERIZATION OF HYBRIDS BETWEEN T. AESTIVUM L. WITH AE. VARIABILISEIG <i>Laman Namazova</i>	170
ПОЛУСИНТЕТИЧЕСКИЕ СУЛЬФОНАТНЫЕ ПРИСАДКИ К СМАЗОЧНЫМ МАСЛАМ <i>П.Ш. Мамедова, С.М. Велиева, И.Д. Кулалиев, И.А. Садирзаде, К.А. Салманова</i>	

UOT631.523:576.3

BUĞDALARLA AMFİPLOİDLƏR ARASINDAKI RESİPROK HİBRİDLƏRDƏ DƏNLƏRİN CÜCƏRMƏ QABİLİYYƏTİNİN TƏDQIQI

*R.Q.RƏHİMOV, S.P. MEHDİYEVƏ

AMEA Genetik Ehtiyatlar İnstitutu,

Azadlıq prospekti 155, Bakı, AZ1106

ebdulrehim.2016@gmail.com

XÜLASƏ

Tədqiqat zamanı başlanğıç material kimi istifadə etdiyimiz müxtəlif yadqinsli amfiploidlərlə yerli buğda sortları - bərk buğda sortu Saray (*T. durum* Desf.) və yumşaq buğda sortu Abşeron (*T. aestivum* L.) arasındakı çarpazlaşmalardan alınmış hibrid populyasiyalarda dənələrin cücərmə qabiliyyəti tədqiq edilmişdir. Aparılan tədqiqat işləri nəticəsində Abşeron şəraitində buğdanın müxtəlif yadqinsli amfiploidlərinin yerli bərk və yumşaq buğda sortları ilə resiprok hibridləşmələri zamanı alınan dənələrin cücərmə qabiliyyətinin öyrənilməsi nəticəsində resiprok effekt nəzərə çarpmış və bərk buğda ilə müqayisədə, yumşaq buğdanın tədqiq olunan amfiploidlərlə çarpazlaşmasından alınan dənələrin cücərmə qabiliyyətinin daha yüksək olduğu müəyyən edilmişdir.

Açar sözlər: buğda sortları, yabanı taxıllar, amfiploidlər, uzaq hibridləşmə, cücərmə qabiliyyəti

ИССЛЕДОВАНИЕ ВСХОЖЕСТИ ЗЕРЕН В РЕЦИПРОКНЫХ СКРЕЩИВАНИЯХ ПШЕНИЦЫ С АМФИПЛОИДАМИ

Резюме

Данная статья представляет результаты исследования всхожести зерен в реципрокных гибридных комбинациях, полученных в результате скрещивания различных чужеродных амфиплоидов с местными сортами пшеницы – сорт мягкой пшеницы Апшерон (*T. aestivum* L.) и сорт твердой пшеницы Сарай (*T. durum* Desf.), используемых нами в качестве исходного материала. По результатам исследований всхожести зерен, полученных при реципрокных скрещиваниях различных чужеродных амфиплоидов пшеницы с местными сортами твердой и мягкой пшеницы в условиях Апшерона, было обнаружено наличие реципрокного эффекта и сделано предположение о том, что мягкая пшеница в подобных скрещиваниях является более предпочтительной родительской формой, чем твердая.

Ключевые слова: сорта пшеницы, дикие злаки, амфиплоиды, отдаленная гибридизация, всхожесть зерен

STUDY OF SEED GERMINATION IN RECIPROCAL CROSSES OF WHEAT WITH AMPHIPLOIDS

Abstract

Current study presented the results of reciprocal crosses on seed germination ability in hybrid combinations obtained from crosses between different wheat-alien amphiploids and local wheat varieties – bread wheat variety Absheron (*T. aestivum* L.) and hard wheat variety Saray (*T. durum* Desf.) used as a parental material. Based on the results of the current research on the germination ability of hybrid seeds obtained during the reciprocal hybridization of different wheat-alien amphiploids with local hard and bread wheat varieties in Absheron conditions, it can be assumed that the bread wheat is a more desirable parental form in *wheat amphiploid* × *wheat variety* crosses than a hard wheat.

Key words: wheat varieties, wild cereals, amphiploids, wide hybridization, germination ability

GİRİŞ

Genetik və ətraf mühit amilləri bitkidə cücərmə səviyyəsini, cücərmə sürətini, dəninin və cücərtinin həyatilik qabiliyyətini müəyyən edir [8, 14]. Yaxşı məlumdur ki, əlamətləri idarə edən genlər nüvə (xromosomlar) və ya sitoplazma (mitoxondrial DNT və ya xloroplast DNT)

vasitəsilə valideynlərdən nəsilərə ötürülə bilir [4, 9, 10]. Öz DNT-si olan mitoxondrilər və xloroplastlar kimi sitoplazmatik orqanoidlər, demək olar ki, tamamilə ana xətti üzrə ötürülür və buna görə də bir çox nəsillər boyu müəyyən fərqlərə səbəb olur. Buna əsasən, ana valideynin effektləri nəzərə alınmadığı hallarda, hibrid populyasiyalarda müəyyən kəmiyyət əlamətinin genetikasını anlamaq çəhdləri seleksiyaçıları yanlış yönləndirə bilər [15]. Bu baxımdan eyni hibrid genomunu fərqli sitoplazma ilə birləşməyə sövq edən resiprok çarpazlaşmalar ana effektini müəyyən etməklə yanaşı, hibrid populyasiyasının yaxşılaşdırılması və mədəni bitkilərin yeni hibridlərinin yaradılması üçün arzuolunan seleksiya proqramının seçilməsində mühüm rol oynayır. Belə ki, resiprok hibrid kombinasiyalar arasında fərqlər varsa, onları sitoplazmatik və ya nüvə-sitoplazmatik qarşılıqlı təsirlərin nəticəsi kimi qəbul etmək olar [13]. Resiprok çarpazlaşmalarda ana effektinin müəyyən edilməsi həm də sitoplazmatik genlər tərəfindən idarə olunan və yeni yüksəkməhsuldar sortların yaradılması üçün faydalı olan bəzi əlamətlərin müəyyən edilməsinə kömək edə bilər [10, 12].

Elmi ədəbiyyatda hibridləşmələrdə resiprok effekt haqda ilk məlumatlardan biri K. Korrens (1901) tərəfindən verilmişdir. O, yaşıl-ağ rəngli gecə gözəli (*Mirabilis jalapa*) bitkilərini tədqiq edərkən, onlarda əlamətlərin ötürülməsinin iki növ irsiyyətə, Mendel və ekstraxromosomal, və ya qeyri-Mendel irsiyyətinə tabe olduğunu irəli sürmüşdür. Hazırkı zamanda ekstraxromosomal irsiyyət bir sıra ali orqanizmlərdə məlumdur və həmçinin, buğda da daxil olmaqla, bir çox ali bitkilərdə müşahidə edilir. Müxtəlif bitki sortlarının ana effekti, digər sortlarla müqayisədə, seleksiya prosesində onlara üstünlük qazandırmışdır. Bu da müxtəlif buğda genotiplərinin hibridləşmələrinə əsaslanan seleksiya proqramlarında başlanğıc valideyin formaların həm də homoloji və ya qeyri-homoloji sitoplazmalara malik olub-olmamaları nəzərə alınmaqla, sitoplazmaik variasiyanın daha geniş şəkildə istifadəsini vacib edir.

Buğdanın uzaq hibridləşmələri sayəsində genomları müxtəlif yadqinsli taxıl xromosomlarının tam və ya natamam dəstini ehtiva edən amfiploidlərin Azərbaycanın yerli buğda sortları ilə resiprok çarpazlaşmalarından alınan hibrid dənələrin cücərmə qabiliyyəti haqda məlumatların azlığını nəzərə alaraq, hazırkı tədqiqat işimizdə Abşeron şəraitində yadqinsli amfiploidlərin yerli buğda sortları ilə hibridləşmələrindən alınmış dənələrin məhz cücərmə qabiliyyətinin tədqiqini qarşıya məqsəd kimi qoymuşuq.

MATERIAL VƏ METODLAR

Tədqiqatlar AMEA GEİ-nin Abşeron Təcrübə Sahəsində (2019-2021) suvarma şəraitində aparılmışdır. Tədqiqat materialı qismində buğdanın müxtəlif yadqinsli 14 amfiploidindən və 2 yerli buğda sortundan istifadə edilmişdir (**Cədvəl 1.**).

Buğdanın yadqinsli amfiploidləri, NA-75 xətti istisna olmaqla, 4 elmi mərkəzdən – ABŞ-ın Kanzas Dövlət Universitetinin nəzdindəki Buğdanın Genetik və Genom Ehtiyatları Mərkəzindən (WGRC), İspaniyanın Kardoba şəhərində yerləşən Kənd Təsərrüfatı İnstitutundan (IAS), Meksikanın Buğda və Qarğıdalının Yaxşılaşdırılması üzrə Beynəlxalq Mərkəzindən (CIMMYT) və Almaniyanın Qatersleben şəhərindəki Leybnits adına Bitki Genetikası və Kənd Təsərrüfatı Bitkilərinin Tədqiqi İnstitutunun (IPK) genbankından əldə edilmiş, buğda sortları və tritikale amfiploidi isə GEİ-nin Molekulyar Sitogenetika laboratoriyasında yaradılmışdır.

Cədvəl 1. Buğdanın hibridləşmələrə cəlb olunmuş müxtəlif yadinsli amfiploidləri və yerli sortları

№	Nümunələrin kodu və ya adı	Şəcərəsi və ya təyinatı	Saxlandığı mərkəz	Xromosom dəsti, 2n
1	TA#3413_AMP_TAST_ELAR	<i>Triticum</i> sp./ <i>E. arenarius</i>	WGGRC	56
2	TA#3439_AMP_TDUR_HAVI	<i>T.turgidum</i> / <i>H. villosa</i>	WGGRC	42
3	TA#3412_AMP_TTI_CRBO	<i>T.timofeevii</i> subsp. <i>timofeevii</i> / <i>C. bogdani</i>	WGGRC	42
4	TA#3409_AMP_TAST_AGDI	<i>T. aestivum</i> / <i>Ag. distichum</i>	WGGRC	56
5	TA#3392_AMP TAST_THIN	<i>T. aestivum</i> / <i>Ag. intermedium</i>	WGGRC	56
6	TA#3426_AMP_AGSC	<i>T. aestivum</i> cv. Chinese Spring/ <i>Ag. scirpeum</i>	WGGRC	56
7	TA#3425_AMP_AGEL	<i>T. aestivum</i> cv. Chinese Spring/ <i>Ag. elongatum</i>	WGGRC	56
8	HT-471	<i>H. chilense</i> / <i>T. turgidum</i>	IAS	42
9	HT-621	<i>H. chilense</i> / <i>T. turgidum</i>	IAS	42
10	B373	<i>T. aestivum</i> / <i>Ag. intermedium</i>	CIMMYT	56
11	OK7211542	<i>T. aestivum</i> / <i>Ag. ponticum</i>	CIMMYT	56
12	B1321	<i>T. aestivum</i> / <i>Ag. intermedium</i>	CIMMYT	56
13	GRA795	× <i>Elytriticum</i>	IPK	56
14	TA#3427_AMP_TAST	<i>Elymus ciliaris</i> / <i>T. aestivum</i> subsp. <i>aestivum</i> cv. Inayama-Komugi	WGGRC	56
15	NA-75	<i>T.durum</i> / <i>Ae. squarrosa</i> // <i>S. cereale</i> ssp. <i>segetale</i>	AMEA GEİ	42
16	<i>T. durum</i> cv. Saray	Nəzarət	AMEA GEİ	28
17	<i>T. aestivum</i> cv. Abşeron	Nəzarət	AMEA GEİ	42

Tədqiqat materialının təcrübə sahəsində səpini noyabr ayının birinci ongunlüyündə əllə aparılmış, kütləvi çıxış noyabr ayının ikinci ongunlüyündə müşahidə edilmişdir. Vegetasiya müddətində nümunələr boruyaçıxma, sünbülləmə və dəninin formalaşması mərhələlərində suvarılmış, eyni zamanda təcrübə sahəsi üçün nəzərdə tutulmuş aqrotexniki qulluq işləri həyata keçirilmişdir. Torpağın hər 1m² -inə 0,5 kq üzvi və mineral gübrə verilmişdir. Sünbülləmə mərhələsində nəzərdə tutulmuş hibridləşmələr, dənbağlama və cücərmə faizlərinin statistik analizi dənli-taxıl bitkilərinin seleksiya işlərinə dair tarla təcrübələrinin metodikasına uyğun olaraq, ümumi qəbul olunmuş qaydada aparılmışdır [1]. Valideyn formalar arasındakı çarpazlaşmalardan alınan hibrid dənələr, ilk əvvəl, laboratoiya şəraitində valideyn formalara aid dənələrlə eyni tarixdə Petri qablarda cücərdilmişdir. Hibrid dənələrin cücərmə qabiliyyəti və inkişafı həm valideyn formaların, həm də nəzarət formaların resiprok çarpazlaşmalarından alınan hibridlərin müvafiq göstəriciləri ilə müqayisəli olaraq təhlil edilmiş və onlar tədqiqatın növbəti mərhələsində vegetasiya boyu aparılacaq fenoloji müşahidələr və digər analizlər məqsədilə Abşeron Təcrübə Sahəsinə köçürülmüşlər.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Buğdanın müxtəlif yadinsli amfiploidləri ilə yerli buğda sortları arasındakı çarpazlaşmalardan alınan hibrid dənələrin cücərmə qabiliyyətinin nəticələri **Cədvəl 2**-də verilmişdir. **Cədvəl 2**-dən göründüyü kimi, ayrıqotu (*Agropyron* Gaertn.) cinsinə məxsus növlərin (*Ag. distichum*, *Ag. ponticum*, *Ag. intermedium*, *Ag. scirpeum*, *Ag. elongatum*) iştirakı ilə sintez edilmiş amfiploidlər və ya trititrigiyalar ilə yerli buğda sortları arasındakı 6 resiprok kombinasiyadan 5-inin dənələri amfiploidlərin ana kimi götürüldüyü düzünə, 3-ünün dənələri

isə buğda sortlarının ana kimi götürüldüyü kombinasiyalarda cücərmişdir. Qeyd etmək lazımdır ki, tədqiq edilən resiprok kombinasiyaların birində – bərk buğda sortu ilə trititrigiya (№6) arasındakı istər düzünə, istərsə də tərsinə kombinasiyalarda alınan dənələr cücərməmiş, yumşaq buğda ilə bütün hibridləşmələrdə isə bu istiqamətlərdən heç olmasa biri üzrə cücərtilər almaq mümkün olmuşdur. Cücərmə qabiliyyətini tədqiq etdiyimiz 40 hibrid kombinasiya üzrə ən çox – 33 cücərti *Ag. elongatum* növünün iştirakı ilə alınmış amfiploidin yumşaq buğda ilə itər ana qismində çarpazlaşdırıldığı kombinasiyada qeydə alınmışdır. Tərsinə kombinasiyada isə hibrid dənələrin cücərmə qabiliyyəti nisbətən aşağı olsa da, digərlərinə nisbətən yenə də yüksək olmuşdur. Ümumilikdə, apardığımız tədqiqatda 40 kombinasiya üzrə alınan hibrid dənələr arasında çoxsaylı bitki cücərtilərinə məhz iki amfiploidin (№6 və №7) yumşaq buğda sortu ilə resiprok çarpazlaşmalarının hər ikisində müşahidə edilmişdir ki, bu da həmin nümunələrin, digər amfiploidlərlə müqayisədə, yumşaq buğda ilə yüksək genetik uyurluğa malik olduqlarını təxmin etməyə imkan verir. Maraqlıdır ki, cücərtilərin sayına görə bu iki və tədqiqatdakı bəzi digər kombinasiyalar nəzarət kombinasiyalarında olduğundan üstün göstəricilər nümayiş etdirmişlər. Belə ki, nəzarət də daxil olmaqla, qeyd edilən kombinasiyaların hamısında valideyn formalar arasında genomun ploidlilik səviyyəsinə görə fərqlər olmuş, onlardan alınan 4 subgenoma (məsələn, trititrigiyalarda diploid AA, BB, DD və haploid E subgenomlarına) malik dənələrin cücərmə qabiliyyəti 3 subgenomu (diploid AA, BB və haploid D subgenomlarını) daşıyan nəzarət çarpazlaşmalarına məxsus dənələrin cücərmə qabiliyyətindən daha üstün

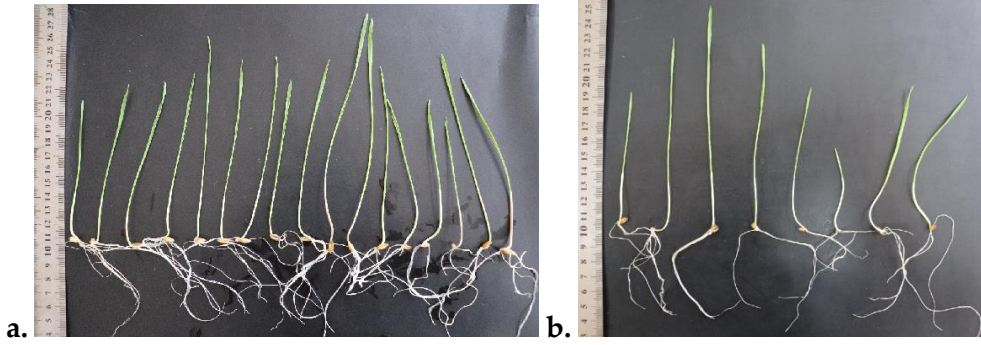
Cədvəl 2. Buğdanın müxtəlif yadincisli amfiploidləri ilə yerli buğda sortları arasında aparılmış çarpazlaşmalardan alınan hibrid dənələrin cücərmə qabiliyyəti

Kombinasiyalar	Kombinasiyanın abbreviaturası	Dənəbağlama %-i	Cücərmə %-i
1	2	3	4
<i>Trititrigia</i> × <i>T. durum</i>			
<i>T. aestivum</i> / <i>Ag. distichum</i> × Saray*	Ta/AgD × Sa	-	-
<i>T. aestivum</i> / <i>Ag. ponticum</i> × Saray	Tsp/AgP × Sa	-	-
<i>T. aestivum</i> cv. CS/ <i>Ag. scirpeum</i> × Saray Saray × <i>T. aestivum</i> cv. CS/ <i>Ag. scirpeum</i>	CS/AgS × Sa	3.68	-
	Sa × CS/AgS	3.45	-
<i>T. aestivum</i> / <i>Ag. intermedium</i> (№ 5) × Saray	Ta/AgI#5 × Sa	58.33	28,57
<i>T. aestivum</i> / <i>Ag. intermedium</i> (№ 10) × Saray Saray × <i>Triticum</i> sp./ <i>Ag. intermedium</i> (№ 10)	Ta/AgI#10 × Sa	2.94	-
	Sa × Ta/AgI#10	2.63	-
<i>T. aestivum</i> / <i>Ag. intermedium</i> (№ 12) × Saray Saray × <i>T. aestivum</i> / <i>Ag. intermedium</i> (№ 12)	Ta/AgI#12 × Sa	48.08	20
	Sa × Ta/AgI#12	14.06	-
<i>T. aestivum</i> cv. CS/ <i>Ag. elongatum</i> × Saray Saray × <i>T. aestivum</i> cv. CS/ <i>Ag. elongatum</i>	CS/AgE × Sa	28.57	56,25
	Sa × CS/AgE	19.32	-
<i>Trititrigia</i> × <i>T. aestivum</i>			
<i>T. aestivum</i> / <i>Ag. distichum</i> × Abşeron Abşeron × <i>T. aestivum</i> / <i>Ag. Distichum</i>	Ta/AgD × Ab	15	100
	Ab × Ta/AgD	5.66	-
<i>Triticum</i> sp./ <i>Ag. ponticum</i> × Abşeron	Tsp/AgP × Ab	23.33	28,57
<i>T. aestivum</i> cv. CS/ <i>Ag. scirpeum</i> × Abşeron	CS/AgS × Ab	44.59	90,91

Abşeron × <i>T. aestivum</i> cv. CS/Ag. <i>Scirpeum</i>	Ab × CS/AgS	37.10	65,22
<i>T. aestivum</i> cv. CS/ Ag. <i>elongatum</i> × Abşeron	CS/AgE × Ab	56.25	91,67
Abşeron × <i>T. aestivum</i> cv. CS/ Ag. <i>elongatum</i>	Ab × CS/AgE	40.63	84,62
<i>T. aestivum</i> / Ag. <i>intermedium</i> (№ 10) × Abşeron	Ta/AgI#10 × Ab	12.50	50
<i>T. aestivum</i> /Ag. <i>intermedium</i> (№ 12) × Abşeron Abşeron × <i>T. aestivum</i> / Ag. <i>intermedium</i> (№ 12)	Ta/AgI#12 × Ab	2.33	-
	Ab × Ta/AgI#12	35.48	4,55
<i>T. aestivum</i> /Ag. <i>intermedium</i> (№ 5) × Abşeron	Ta/AgI#5 × Ab	47.06	-
Haynatriiticum × T. durum			
<i>T. turgidum</i> /H. <i>villosa</i> × Saray Saray × <i>T. turgidum</i> / H. <i>Villosa</i>	Tt/Hv × Sa	-	-
	Sa × Tt/Hv	81.48	-
1	2	3	4
Haynatriiticum × T. aestivum			
<i>T. turgidum</i> / H. <i>villosa</i> × Abşeron Abşeron × <i>T. turgidum</i> / H. <i>Villosa</i>	Tt/Hv × Ab	39.29	72,73
	Ab × Tt/Hv	6.15	62,50
Elytriticum × T. aestivum			
<i>Triticum</i> sp./E. <i>arenarius</i> × Abşeron Abşeron × <i>Triticum</i> sp./E. <i>arenarius</i>	Tsp/Ea × Ab	15	50
	Ab × Tsp/Ea	0.89	-
×Elytriticum GRA 795 × Abşeron Abşeron × ×Elytriticum GRA 795	Et#795 × Ab	2.94	-
	Ab × Et#795	2.94	-
Tritordeum × T. durum			
<i>H. chilense</i> /T. <i>turgidum</i> (№ 8) × Saray	Hc/Tt#8 × Sa	-	-
<i>H. chilense</i> /T. <i>turgidum</i> (№ 9) × Saray Saray × <i>H. chilense</i> /T. <i>turgidum</i> (№ 9)	Hc/Tt#9 × Sa	6.98	-
	Sa × Hc/Tt#9	8.82	100
Tritordeum × T. aestivum			
<i>H. chilense</i> /T. <i>turgidum</i> (№ 8) × Abşeron	Hc/Tt#8 × Ab	26.92	-
<i>H. chilense</i> /T. <i>turgidum</i> (№ 9) × Abşeron Abşeron × <i>H. chilense</i> /T. <i>turgidum</i> (№ 9)	Hc/Tt#9 × Ab	1.14	-
	Ab × Hc/Tt#9	14.55	37,50
<i>T. timofeevii</i> subsp. <i>timofeevii</i> /C. <i>bogdani</i> × Abşeron Abşeron × <i>T. timofeevii</i> subsp. <i>timofeevii</i> /C. <i>bogdani</i>	Ttt/Cb × Ab	1.79	-
	Ab × Ttt/Cb	1.52	-
Triticosecale × T. durum			
<i>T.durum</i> /Ae. <i>squarrosa</i> //S. <i>cereale</i> ssp. <i>segetale</i> × Saray Saray × <i>T.durum</i> /Ae. <i>squarrosa</i> //S. <i>cereale</i> ssp. <i>segetale</i>	NA-75 × Sa	3.03	-
	Sa × NA-75	39.29	-
Triticosecale × T. aestivum			
<i>T.durum</i> /Ae. <i>squarrosa</i> //S. <i>cereale</i> ssp. <i>segetale</i> × Abşeron Abşeron × <i>T.durum</i> /Ae. <i>squarrosa</i> //S. <i>cereale</i> ssp. <i>segetale</i>	NA-75 × Ab	30.56	36,36
	Ab × NA-75	38.37	-

Yumşaq buğda × <i>T. durum</i>			
Abşeron × Saray Saray × Abşeron	Ab × Sa	7.14	100
	Sa × Ab	58.00	10,35

* – Valideyn formaların sünbülləmə tarixi müxtəlif olduğundan, bəzi kombinasiyalar üzrə çarpazlaşmaların resiprok aparılması mümkün olmamışdır.



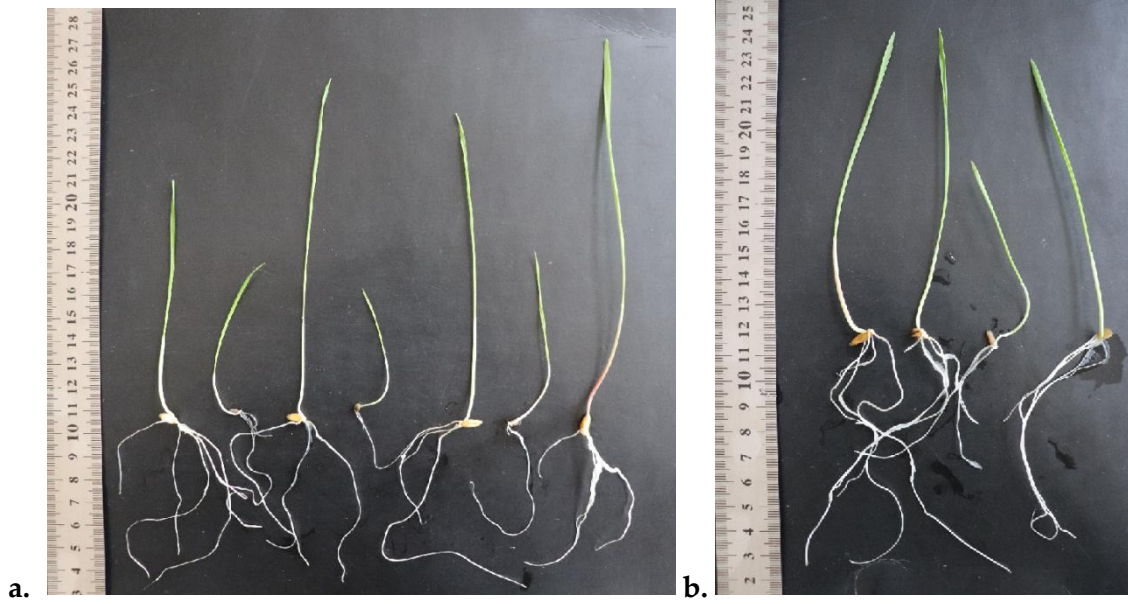
Şəkil 1. a. Tədqiqatda istifadə edilmiş amfiploid bitki nümunələrinə aid 12 günlük cücərtilər. Soldan sağa: 1- Sa; 2 – Ab; 3 –NA-75; 4 - Ta/AgD; 5 - Ta/AgI#5; 6 - CS/AgS; 7 - CS/AgE; 8 - Ta/AgI#10; 9 - Tsp/AgP; 10 - Ta/AgI#12; 11 - Ttt/Cb; 12 - Hc/Tt#8; 13 - Hc/Tt#9; 14 - Tsp/Ea; 15 – Ec/Ico; 16 – Et#795; 17 - Tt/Hv; **b.** Trititriğiya × Abşeron resiprok kombinasiyalarından alınan 12 günlük cücərtilər. Soldan sağa: 1- Ta/AgD × Ab; 2 - CS/AgS × Ab; 3 - Ab × CS/AgS; 4 - Ab × CS/AgE; 5 - CS/AgE × Ab; 6 - Ta/AgI#10 × Ab; 7 - Tsp/AgP × Ab; 8 - Ab × Ta/AgI#12

olmuşdur. Tədqiqatda istifadə edilmiş amfiploid bitki nümunələrinə aid cücərtilər öz əksini Şəkil 1.a-da tapmışdır. Şəkil 1.a-dan görüldüyü kimi, ən iri cücərtilər iki amfiploidə – Ta/AgI#12 və Ttt/Cb -yə məxsus olmuşdur. Trititriğiya ilə Abşeron sortu arasındakı resiprok kombinasiyalardan alınan F_1 hibrid bitki cücərtilərinin görünüşü isə Şəkil 1.b-də verilmişdir. Şəkil 1.b-dən görüldüyü kimi, ən iri cücərti Ab × CS/AgS, ən kiçik cücərti isə Ta/AgI#10 × Ab kombinasiyasına aid olmuşdur.

Trititriğiya ilə Saray sortu arasındakı resiprok kombinasiyalardan alınan cücərtilər və onların valideyn formalarına aid cücərtilər Şəkil 2.a-da verilmişdir. Şəkil 2.a-dan görüldüyü kimi, bu cücərtilər, yumşaq buğda ilə hibridləşmələrdən alınan cücərtilərlə müqayisədə, bir qayda olaraq, kiçikölçülü olmuşlar. Bu istiqamətdə aparılmış hibridləşmələrdən alınan ən kiçikölçülü cücərtilər CS/AgE × Sa kombinasiyasına məxsus olmuşdur.

Saray sortu ilə müqayisədə, Abşeronla çarpazlaşmadan alınan hibrid dənələrin yüksək cücərmə qabiliyyəti ilə seçilən digər amfiploid *Haynaldia* Schur (və ya *Dasypyrum* (Coss. & Durieu) T. Durand) cinsinə aid *H. villosa* növünün iştirakı ilə sintez edilmiş haynatritikum (qısaca haynatrikum) olmuşdur. Belə ki, bərk buğda ilə resiprok hibridləşmələrə cəlb olunmuş haynatrikumun ana kimi götürüldüyü kombinasiyadan, ümumiyyətlə, hibrid dən alınmamış, ata kimi götürüldüyü kombinasiyanın isə ən çox dən sayına (132) malik olmasına baxmayaraq, bu dənələrdən heç biri cücərməmişdir. Çarpazlaşmalara valideyn qismində cəlb olunmuş haynatrikumun yaradılmasında tetraploid buğdanın *T. turgidum* növündən istifadə olunduğunu nəzərə alsaq, onun, yumşaq buğda ilə müqayisədə, bərk buğda ilə hibridlərinin müəyyən genetik uyarılığa əsasən daha çox həyatilik qabiliyyətinə malik olması

gözlənilirdi. Bunun əksi olaraq, haynatrikumun yalnız yumşaq buğda sortu Abşeronla resiprok çarpazlaşmalarına məxsus hibrid dənlərdən cücərti almaq mümkün olmuşdur (Şəkil 2.b). Şəkil 2.b-dən görüldüyü kimi, bu resiprok kombinasiyanın tərsinə kombinasiyasından ($Ab \times Tt/Hv$) alınan cücərtilər, düzünə istiqamətdə alınan cücərtilərlə müqayisədə, daha iri olmuşdur. Qeyd etməliyik ki, cari tətqiqatda istifadə etdiyimiz haynatrikum, trititrigiyalardan fərqli olaraq, heksaploiddir ($2n=42$) və onun tetraploid ($2n=28$) buğda ilə ploidlilik səviyyəsindəki fərqi həmin tetraploidin oktoploid ($2n=56$) trititrigiyalarla fərqi qədərdir. Lakin buna baxmayaraq, trititrigiyalarla bərk buğda arasında aparılan resiprok hibridləşmələrin ən azı bir istiqamətində alınan dənələr cücərmə qabiliyyətinə malik olmuşdur.



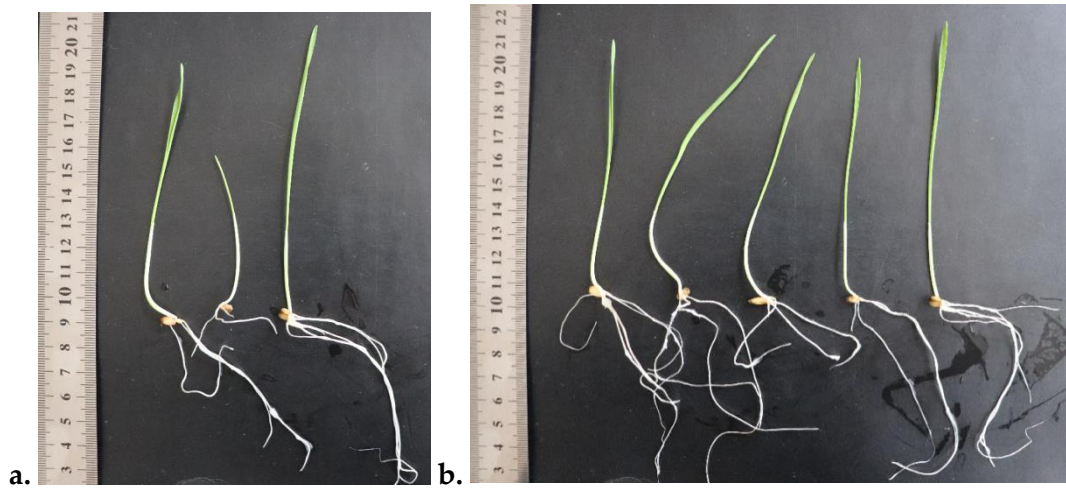
Şəkil 2. a. *Trititrigiya* \times *Saray* resiprok kombinasiyalarından alınan 12 günlük valideyn və hibrid cücərtilər. Soldan sağa: 1 – Sa; 2 - Ta/AgI#5 \times Sa; 3 - Ta/AgI#5; 4 - CS/AgE \times Sa; 5 - CS/AgE; 6 - Ta/AgI#12 \times Sa; 7 - Ta/AgI#12; **b.** *Haynatrikum* \times *Abşeron* resiprok kombinasiyalarından alınan 12 günlük cücərtilər. Soldan sağa: 1 - Tt/Hv; 2 – Ab \times Tt/Hv; 3 - Tt/Hv \times Ab; 4 – Ab

Bu nəticələr hibridləşmələrdə dənbağlama və cücərmə göstəricilərinə ploidlilik səviyyəsi ilə yanaşı, reproduktiv maneələri tənzimləyən və çarpazlaşma qabiliyyətini kodlaşdıran genlərin (crossability genes) də təsir göstərdiyini bir daha sübut edir.

Triticeae Dumort. tribasının növ sayına görə ən iri *Elymus* L. cinsinə məxsus növlərinin iştirakı ilə sintez edilmiş elitritikumlarla (qısaca elitrikumlarla) *Saray* sortu arasında, sonuncunun elitrikumlarla çiçəkləmə müddətlərindəki fərq səbəbindən, hibridləşmə aparmaq mümkün olmamışdır. Elitrikumların *Abşeron* sortu ilə resiprok çarpazlaşmalarında isə *E.arenarius* növünün iştirakı ilə yaradılmış amfiploidin ana qismində istifadə edildiyi düzünə kombinasiyadan alınan hibrid dənələrin yalnız yarısı cücərmiş, tərsinə kombinasiyanın hibrid dənələrinin isə, ümumiyyətlə, cücərmə qabiliyyəti olmamışdır. Bu kombinasiyadan alınan cücərtilər, valideyn formaların cücərtiləri ilə müqayisədə, daha kiçikölçülü olmuşlar (Şəkil 3.a).

Hordeum L. cinsinə məxsus *H. chilense* növünün iştirakı ilə sintez edilmiş tritordeum nümunəsi (№9) ilə *Saray* sortu arasındakı resiprok çarpazlaşmalarda dənbağlama göstəricilərinə görə resiprok effekt müşahidə edilməsə də, cücərmə qabiliyyətinə görə

resiprok effekt qeydə alınmışdır. Belə ki, hibrid dənələr yalnız bərk buğdanın ana qismində iştirak etdiyi kombinasiyada cücərmişlər. Qeyd etmək lazımdır ki, digər tritordeum nümunəsi ilə (№8) Saray sortu arasındakı kombinasiyadan, ümumiyyətlə, hibrid dən almaq mümkün olmamışdır. Tədqiqatda istifadə etdiyimiz tritordeum nümunələrinin Abşeron sortu ilə də resiprok çarpazlaşmalarından alınan hibrid dənələrin cücərmə qabiliyyəti müxtəlif olmuş, lakin bu kombinasiyalardan alınan dənələrin cücərmə qabiliyyətinə görə də resiprok effekt müşahidə edilmişdir. Belə ki, bütün kombinasiyalardan alınan hibrid dənələr yalnız yumşaq buğda ana qismində götürüldükdə cücərmişlər, düzünə kombinasiyalardan isə cücərti almaq mümkün olmamışdır. *Trititrigiya* ilə Saray arasındakı resiprok kombinasiyalardan alınan cücərtilərlə müqayisədə, *Tritordeum* ilə Saray arasındakı resiprok kombinasiyalardan alınan cücərtilər, cüzi



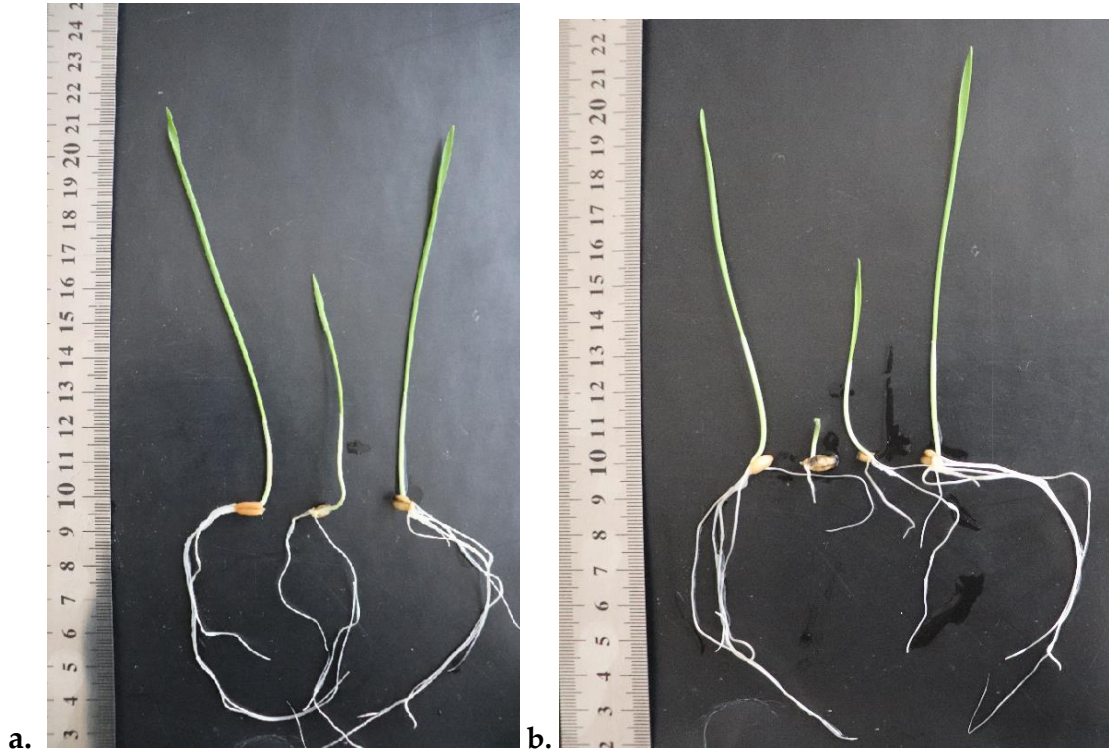
Şəkil 3. a. *Elitritikum* x *Abşeron* düzünə kombinasiyasından alınan 12 günlük F₁ hibrid və onun valideyn formalarının cücərtiləri. Soldan sağa: 1 - *Tsp/Ea*; 2 - *Tsp/Ea* x *Ab*; 3 - *Ab*; **b.** *Tritordeum* x *Saray* və *Tritordeum* x *Abşeron* resiprok kombinasiyalarından alınan 12 günlük cücərtilər və onun valideyn formalarının cücərtiləri. Soldan sağa: 1 - *Sa*; 2 - *Sa* x *Hc/Tt#9*; 3 - *Hc/Tt#9*; 4 - *Hc/Tt#9* x *Ab*; 5 - *Ab*

də olsa, valideyn formalardan, həmçinin, *Tritordeum* x *Abşeron* kombinasiyasından alınan cücərtilərdən daha iriölçülü olmuşlar (Şəkil 3.b).

H. chilense növünün iştirakı ilə sintez edilmiş tritordeumdan fərqli olaraq, *C. bogdani* (= *H. bogdani*) növünün iştirakı ilə sintez edilmiş tritordeumun alınmasında buğda genomunun donoru qismində *T. timofeevii* (GGAA) növü istifadə edildiyindən, o, yumşaq buğda ilə yalnız tək bir A subgenomu ilə ümumilik təşkil etmişdir ki, çarpazlaşmalardan alınan hibrid dənələrin cücərmə qabiliyyətinin yoxluğunu bununla izah etmək olar.

Secale L. cinsinə məxsus *S. cereale* ssp. *segetale* –nin iştirakı ilə sintez edilmiş heksaploid tritikale (NA-75 xətti) ilə yerli buğda sortları arasındakı resiprok çarpazlaşmalarda bərk buğda ilə olan kombinasiyalardan alınan hibrid dənələr cücərməmiş, yumşaq buğda ilə isə tritikalenin yalnız ana valideyn forması kimi istifadə edilən kombinasiyasından cücərtilər almaq mümkün olmuşdur ki, onlar da ölçülərinə görə, valideyin formaların cücərtiləri ilə müqayisədə, daha kiçikölçülü olmuşlar (Şəkil 4.a). Qeyd edək ki, tritikale buğdanın süni sintez edilmiş ilk yadqinsli amfiploidi olduğundan, digər amfiploidlərlə müqayisədə, elmi ədəbiyyatda onun bərk və yumşaq buğdalarla hibridləşmələrinə dair kifayət qədər tədqiqat materiallarına rast gəlmək mümkündür [7, 11, 15, 16]. Belə ki, laboratoriyamızda yaradılmış

[2] və hazırkı tədqiqatda istifadə edilən tritikale nümunəsi əvvəllər də bəzi buğda növləri ilə çarpazlaşmalara cəlb olunmuşdur. Bu tritikalenin tetraploid buğda növləri *T. dicoccoides* Koern., *T. araraticum* Jakubz., *T. timopheevii* Zhuk., *T. dicoccum* (Schrank) Shuebl, *T. cartlicum* Nevski və sintetik tetraploid amfidiplid (AADD) ilə aparılmış resiprok hibridləşmələrində həm düzünə, həm də tərsinə istiqamətdə, NA-75 × *T. dicoccoides* kombinasiyasından isə yalnız bir istiqamətdə (yəni bütün



Şəkil 4. a. Tritikale × yumşaq buğda sortu Abşeron kombinasiyasından alınan 12 günlük F₁ hibrid və onun valideyn formalarının cücərtiləri. Soldan sağa: 1 – NA-75; 2 – NA-75 × Ab; Ab; 3 – b. yumşaq buğda sortu Abşeron × bərk buğda sortu Saray resiprok kombinasiyalarından alınan 12 günlük F₁ hibrid və onun valideyn formalarının cücərtiləri. Soldan sağa: 1 – Sa; 2 – Sa × Ab; 3 – Ab × Sa; 4 – Ab

digər növlərin ana qismində istifadə olunduğu kombinasiyalarda) müəyyən qədər dənbağlama (6,98 – 34%) müşahidə olunsa da, onlardan cücərti almaq mümkün olmamışdır [3]. Bizim tədqiqatda da bu tritikale nümunəsi ilə Saray sortu arasında hibrid dənələrin alınmasına baxmayaraq, onların da cücərmə qabiliyyəti olmamışdır. Lakin başqa bir tədqiqatda bu tritikale nümunəsinin *T. dicoccum* var. *rufum* və *T. paleocolchicum* ilə aparılan resiprok hibridləşmələrindən alınan dənələrin həm dənbağlamanın müvəffəqiyyət dərəcəsinə, həm də cücərmə qabiliyyətinə görə resiprok effekt qeydə alınmışdır [5]. Nəticələrdən görüldüyü kimi, NA-75 ilə tetraploid buğdalar arasındakı resiprok hibridləşmələrdə dənbağlama və cücərmə faizləri arasında tərs mütənəsb asılılıq müşahidə edilmişdir. Bu tritikale nümunəsinin yumşaq buğda sortları Opal və Chinese Spring ilə çarpazlaşmalarından alınan hibrid dənələrin cücərməsində də resiprok effekt qeydə alınmışdır. Bu tendensiya özünü, həmçinin, digər heksaploid buğda nümunələri (*T. macha*, *T. aestivum* var. *velutinum* Dekapr. & Menabde, *T. aestivum* cv. Bezostaya 1, *T. aestivum* cv. Grekum 75/50, sintetik buğda ADS) ilə resiprok hibridləşmələrdə də nümayiş etdirmişdir [6]. Belə ki, cari tədqiqatdakı kimi hibrid dənələr yalnız tritikalenin ana qismində istifadə edildiyi çarpazlaşmalarda cücərmə qabiliyyətinə malik olmuş, tərsinə kombinasiyalarda isə cücərtilər

almaq mümkün olmamışdır. Bu resiprok effekti hibridlərin endosperm və plazmonlarındakı genom fərqləri ilə, xüsusilə ana valideyn qismində istifadə edildiyində yumşaq buğdada bağlanan dənələrin endospermində çovdar genomunun haploid vəziyyəti ilə izah edirlər. Çünki məhz bu vəziyyət endospermogenez prosesində müxtəlif tip anormallıqlara səbəb olaraq, son nəticədə büzüşmüş, praktiki olaraq cücərmə qabiliyyəti olmayan dənələrin yaranmasına rəvac verir [4]. Tritikaledə resiprok effektdə səbəb olan bu cür amillər, çox güman ki, digər amfiploidlərlə buğdalar arasındakı hibridləşmələrdə də rast gəlinə bilər.

Nəzarət kimi götürülmüş kombinasiyalardan alınan hibrid dənələrin dənəbağlama və cücərmə faizləri arasında da tərs mütənasib asılılıq müşahidə edilmişdir. Belə ki, yumşaq buğdanın ana qismində götürüldüyü kombinasiyada az sayda alınan hibrid dənələrin hamısı, tərsinə kombinasiyada isə çoxsaylı hibrid dənələrin yalnız 1/10 cücərmişdir. Resiprok cücartilər valideynin formalara aid cücartilərdən ölçü etibarilə, xüsusən də Sa × Ab kombinasiyasında, xeyli geridə qalmışdır (Şəkil 4.b).

Beləliklə, buğdanın müxtəlif yadqinsli amfiploidlərinin yerli buğda sortları ilə hibridləşmələrindən alınan dənələrin cücərmə qabiliyyətinin tədqiqi nəticəsində yumşaq buğdanın bərk buğdaya nisbətən həmin amfiploidlərlə daha çox genetik uyarlılığa malik olduğunu təxmin etmək və bu qəbildən olan uzaq hibridləşmələrdə istər dənəbağlamaya, istərsə də cücərmə qabiliyyətinə görə resiprok effektin mövcudluğunu nəzərə alıb, seleksiya işlərində bu effektdən düzgün istifadəni öncədən planlaşdırmaq olar.

ƏDƏBİYYAT

1. Musayev Ə.C., Hüseynov H.S., Məmmədov Z.A. (2008) Dənli-taxıl bitkilərinin seleksiyası sahəsində tədqiqat işlərinə dair tarla təcrübələrinin metodikası: "Müəllim nəşriyatı", Bakı, 88.
2. Аминов Н.Х., Мамедов А.Р. (1981) Некоторые особенности трёхродовых гибридов (*Triticum* × *Aegilops*) × *Secale*. Материалы VI съезда генетиков и селекционеров Азербайджана. Баку: «Элм», с. 26.
3. Алиева А.Д. (1994) Изучение завязываемости семян у межродовых гибридов, полученных от беккросса. Тезисы докладов республиканской научно-практической конференции молодых ученых и специалистов, Баку, с.66.
4. Литвиненко Н.А., Максимов Н.Г. (2008) Генетические и селекционные аспекты использования озимых гексаплоидных тритикале в селекции озимой мягкой пшеницы. *Селекція і насінництво*, Харків, Випуск 96, с. 15 – 33.
5. Мехтиева С.П. (2013) Формообразовательный процесс при скрещиваниях гексаплоидного тритикале с полбой. *Фундаментальные исследования*. №11, с.1191-1196.
6. Мехтиева С.П. (2015) Исследование потенциала формообразования у гибридов пшеницы (*Triticum* L.) и тритикале (× *Triticosecale* Wittm.). Avtoreferat доктора философии по биологии. Баку. , с22.
7. Aliyeva A.J, Farkas A., Aminov N. (2020) Molecular Cytogenetic Analysis and Meiotic Pairing Behavior of Progenies Originating from a Hexaploid Triticale (×*Triticosecale* Wittmack) and Bread Wheat (*Triticum aestivum* L.) Cross. *Cytogenet. Genome Res.*,160:47-56.
8. Guanghui G., Xinye L., Fenglong S., al. (2018) Wheat miR9678 Affects Seed Germination by Generating Phased siRNAs and Modulating Abscisic Acid/Gibberellin Signaling, *The Plant Cell*, Vol. 30 (4): 796–814.
9. Hao M, Yang W, Lu W, Sun L, Shoaib M, Sun J, Liu D, Li X, Zhang A. (2021) Characterization of the Mitochondrial Genome of a Wheat AL-Type Male Sterility Line and the Candidate CMS Gene. *International Journal of Molecular Sciences*. 22(12):6388.
10. Huaizhu Li., Hanjun Xue (2021) Chloroplast genome of a pair of *Triticum aestivum* L. recombinant inbred lines with significant difference in seed size. *Mitochondrial DNA Part B*. Vol. 6 (7):1886-1887.

11. Li F, Li Y, Cao L, Liu P, Geng M, Zhang Q, Qiu L, Sun Q and Xie C (2018) Simultaneous Transfer of Leaf Rust and Powdery Mildew Resistance Genes from Hexaploid Triticale Cultivar Sorento into Bread Wheat. *Front. Plant Sci.* 9:85.
12. Murat A., Marouane B., Bayram O., et al. (2021) Direct contribution of the maternal genotype on the transgenerational salinity tolerance in wheat (*Triticum aestivum* L.), *Environmental and Experimental Botany*, Vol.192: 104648.
13. Pershina, L.A., Trubacheeva, N.V. (2017) Interspecific incompatibility in the wide hybridization of plants and ways to overcome it. *Russ J Genet Appl Res* 7, 358–368.
14. Sadeghian, S., Khodaii, H. (1998) Diallel cross analysis of seed germination traits in sugar beet. *Euphytica* 103, 259263.
15. Senerchia N, Felber F, Parisod C. (2015) Genome reorganization in F₁ hybrids uncovers the role of retrotransposons in reproductive isolation. *Proc. R. Soc. B.* 282: 20142874.
16. Skowrońska R., Mariańska M., Ulaszewski W. (2020) Development of Triticale × Wheat Prebreeding Germplasm with Loci for Slow-Rusting Resistance. *Front. Plant Sci.*; 11(447):1-8.

UOT:678.01:544.23.02/.03

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF POLY-(O-TOLUIDINE) PROPERTIES AT NANOSCALE.

RAMIL S. RZAYEV*

*ANAS, Institute of Polymer Materials,
AZ5004, Azerbaijan Republic, Sumgait, S.Vurgun Str., 124
Baku Engineering University,
Hasan Aliyev str. 120, Baku, Absheron, AZ0101, Azerbaijan
ramilrzayev81@gmail.com

ABSTRACT

Poly-(o-toluidine) (POT) was synthesized using the oxidation-polycondensation method. The process was carried out in an acidic medium (1M HCl) using an ultrasonic stirrer and potassium persulfate ($K_2S_2O_8$) as the oxidizer. POT has been found to be well soluble in many polar organic solvents (DMF, DMSO and others). The structure, morphology and properties of the synthesized polymer were investigated by FT-IR, UV-VIS spectroscopy, X-ray diffraction, thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscope (SEM, field emission scanning electron microscope). The results of the TGA analysis showed that the obtained polymer material had a thermal stability up to 540 °C. The crystalline structure of the synthesized polymer was determined by X-ray method, and the nanoparticles were determined by SEM analysis. The electrical properties of the polymer were investigated by four point methods and it was confirmed that it has semiconductor properties.

Keywords: conductive polymer, 2-methylaniline, poly-2-methylaniline, oxidation-polycondensation.

NANOÖLÇÜLÜ POLİ-O-TOLUIDİNİN SİNTEZİ VƏ XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI

XÜLASƏ

Oksidləşmə-polikondensləşmə metodundan istifadə etməklə poli-(o-toluidin) (POT) sintez edilmişdir. Proses ultrasonic qarşılıqdan istifadə edilməklə, turş mühitdə (1M HCl) və oksidləşdirici kimi kalium-persulfatdan ($K_2S_2O_8$) istifadə edilməklə həyata keçirilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, POT bir çox polyar üzvi həlledicilərdə (DMF, DMSO ets.) yaxşı həll olur. Sintez olunmuş polimerin quruluşu, morfolojiyası və xassələri FT-İR, UV-VİS spektroskopiyası, X-ray difraksiyası, termogravimetrik analiz (TGA), və skanedicielektron mikroskopiyaya vasitəsilə (SEM, field emission scanning electron microscopy) tədqiq olunmuşdur. TGA analiz nəticələri göstərdi ki, alınmış polimer maddə 540°C termiki stabilliyə malikdir. Sintez olunmuş polimerin kristallik quruluşa malik olduğu isə X-ray metodu, nano ölçülərə malik olduğu SEM analizlərinə əsasən müəyyən edilmişdir. Dörd nöqtə metodu ilə polimerin elektrik xassələri tədqiq edilmiş və yarımpəçirici xassələrə malik olduğu təsdiq edilmişdir.

Açar sözlər: keçirici polimer, 2-metilanilin, poli-2-metilanilin, oksidləşmə-polikondensasiya.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИ-(О-ТОЛУИДИНА) НА НАНОМАСШТАБЕ.

РЕЗЮМЕ

Поли-(о-толуидин) (ПОТ) синтезировали методом окисления-поликонденсации. Процесс проводили в кислой среде (1M HCl) с использованием ультразвуковой мешалки и персульфата калия ($K_2S_2O_8$) в качестве окислителя. Установлено, что ПОТ хорошо растворяется во многих полярных органических растворителях (DMF, DMSO и др.). Структуру, морфологию и свойства синтезированного полимера исследовали методами инфракрасной, ультрафиолетовой спектроскопии, рентгенофазового анализа, термогравиметрического анализа (ТГА) и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ, автоэлектронный сканирующий электронный микроскоп). Результаты ТГА-анализа показали, что полученный полимерный материал обладал термической стабильностью до 540 0С. Кристаллическую структуру синтезированного полимера определяли рентгеноструктурным методом, а наночастицы определяли с помощью СЭМ-анализа. Четырехточечными методами исследованы электрические свойства полимера и подтверждено наличие у него полупроводниковых свойств.

Ключевые слова: электропроводящий полимер, 2-метиланилин, поли-2-метиланилин, окисление-поликонденсация.

1.Introduction

Over the past 40 years, polymers and their compounds have been widely used in various industries. This is due to the many positive features of polymers, such as cheap and easy to obtain, light weight, easy to process. For a long time, polymeric materials were used only as dielectrics. After the synthesis of electrically conductive polymers (CPs), these polymers began to be widely used in various industries. Electrically conductive polymers are organic materials with unique electrical and optical properties. Some of their properties are similar to those of inorganic semiconductors. The ease of synthesis of these polymers, their environmental stability, their high permeability due to a special proton doping mechanism, and their relatively low cost have attracted the attention of researchers in the last decade [1, 2].

Conductive polymers have a wide range of applications, including light organic batteries, microelectronic devices, electrochromic displays, electromagnetic protection devices, and sensors [3–5]. Despite its wide range of applications, conductive polymers have low physical and mechanical properties, lack of solubility in widely used organic solvents, and, consequently, the difficulty of processing technology. Functionalization of traditional monomers used to overcome such shortcomings and the obtaining of polymers in conjunction with other monomers, etc. such methods have been applied [6–10].

The most notable of the conductive polymers is polyaniline [11–13] and its derivatives polythiophene [14], polypyrrole [15], poly(3,4-ethylenedioxythiophene) [16], poly-phenylenediamines [17, 18], poly-halogenated anilines [19], poly-aminophenols [20–22], poly-aminobenzene-sulfonic acid [23], poly-aminopyrene [24], poly-1-amino-2-pyridine [25], poly-N,N-dimethylaniline [26]. They are obtained by oxidation polycondensation reactions in the presence of various oxidizers of the corresponding monomers.

Among the derivatives of aniline, o-toluidine (2-methyl aniline) is similar to aniline in many features [27–29].

Many researchers have suggested that POT may be an effective means of protecting metals from corrosion [30]. Polymers of o-toluidine with other monomers have also been synthesized to improve the physical and mechanical properties of POT [7–10, 31–33]. Given the conductivity of the POT, it can be used in the manufacture of energy-saving devices, displays, smart materials and other equipment [10, 19, 39, 30–32, 34–38].

Despite the diversity of oxidation-polymerization and electrochemical synthesis methods, all synthesized polymer samples have a connected bonding system.

In previous studies, homo and co-polymers of o-toluidine under different conditions and with different monomers were synthesized and many properties were investigated.

In the presented work, oxidation-polycondensation of o-toluidine in the presence of potassium persulfate was carried out using an ultrasonic mixer, and based on the results of the research, it was determined that the synthesized POT is nano-sized, mainly amorphous semiconductor.

2. Experimental part

2.1. Material and Methods

2-methylaniline (2-MeAn), potassium persulfate ($K_2S_2O_8$), methanol (CH_3OH), hydrogen chloride and other solvents are manufactured by the German company Merck (Darmstadt, Germany).

2.2. CHARACTERIZATION

The FT-IR spectroscopy were recorded on a Bruker Alpha-P (Wismar, Germany) in ATR in range of 4000 cm^{-1} – 400 cm^{-1}

The UV-Vis spectrum of polymers was taken using Perkin Elmer Lambda UV-vis Spectrometer by dissolving the polymers in DMSO as a solvent.

Thermal stabilities of the polymer substance were examined by thermogravimetric analysis (TGA) on a STA 6000 model (Perkin Elmer Instruments). The samples (~ 5 mg) were heated from room temperature to $750\text{ }^\circ\text{C}$ under nitrogen atmosphere at a scanning rate of $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

The XRD was measured with Bruker AXS D8 Advance.

The samples were fixed on a conductive carbon tape and coated with (direct current) DC sputter at a thickness of 20 nm. Scanning Electron Microscopy (SEM) images were taken by Field Emission JEOL SEM 7001F with secondary electron imaging (SEI) mode.

2.3. Synthesis of POT

Nan-sized polymer was synthesized in HCl (1M) medium using $K_2S_2O_8$ as the oxidizer of 2-methylaniline (2-MeAn) using an ultrasonic stirrer. For this purpose, 0.05 mol (5.35 g) of 2-MeAn was weighed on an analytical balance, 100 ml of HCl (1M) was added and the 2-MeAn salt was prepared. $K_2S_2O_8$ was dissolved in 0.022 mol (5.94) distilled water (50ml).

Both solutions are 30 minutes. placed in an ice bath (273-277 K). The 2-MeAn salt solution, nitrogen gas inlet and outlet were carried out in a three-neck flask equipped with an automatic thermometer as well as an ultrasonic wave stirrer. An ultrasonic mixer (FS3N140303) was used to carry out the reaction. Stirring was carried out for 4 hours. Nitrogen gas was inhaled for 30 minutes to remove the oxygen gas from the flask. The oxidizer ($K_2S_2O_8$) solution was added dropwise to the reaction medium within one hour. The oxidation-polycondensation reaction was carried out at 333-335 K for 4 hours. After the oxidizer is introduced into the reaction medium, the color of the mixture starts to darken gradually. After the dark precipitate has formed, the solvent is removed in vacuo and the product is washed several times with distilled water and methanol after treatment with 150 ml of HCl (1M) solution. The product was then dried in a vacuum oven at $50\text{ }^\circ\text{C}$ for 48 hours and the mass was determined on an analytical balance. FTIR, XRD, SEM, UV, TGA analyzes were made by taking samples from the polymer obtained in powder form and its electrical conductivity was determined.

The process for synthesizing POT in nanoscales and finding the optimal conditions is to obtain 2-MeAn under different conditions, for example, under the influence of nitrogen gas, in the atmosphere, under the influence of ultrasonic waves, at different pH values, changing the ratio of monomer oxidizing mass, changing mass of oxidizing agent, was carried out and measuring the electrical conductivity of the polymer samples taken each time by the four-point method.

3. Results and Discussion

3.1. FT-IR ANALYSIS

The structure of nanoscale polymers synthesized using spectroscopic analysis methods was analyzed. A typical spectrum obtained from FT-IR spectroscopy of the polymer is shown in Figure 1.

As can be seen from Figure 1, the wide absorption bands of 3327 cm^{-1} correspond to the vibrations of the N-H binary amine groups associated in the polymer chain.

The absorption band 3612 cm^{-1} can be attributed to the asymmetric vibrations of the N-H bond.

The absorption bands 1576 and 1476 cm^{-1} correspond to the C = N and C = C connections of the quinoid and benzenoid rings, respectively.

The 1206 cm^{-1} absorption band corresponds to the C-N bond.

Also, the absorption bands around 1095 cm^{-1} are due to the presence of a conjugated system of π -electrons.

The spectra of 929 , 871 , 793 and 698 cm^{-1} wavelengths characterize the deformation vibrations of C-H bonds in benzene rings.

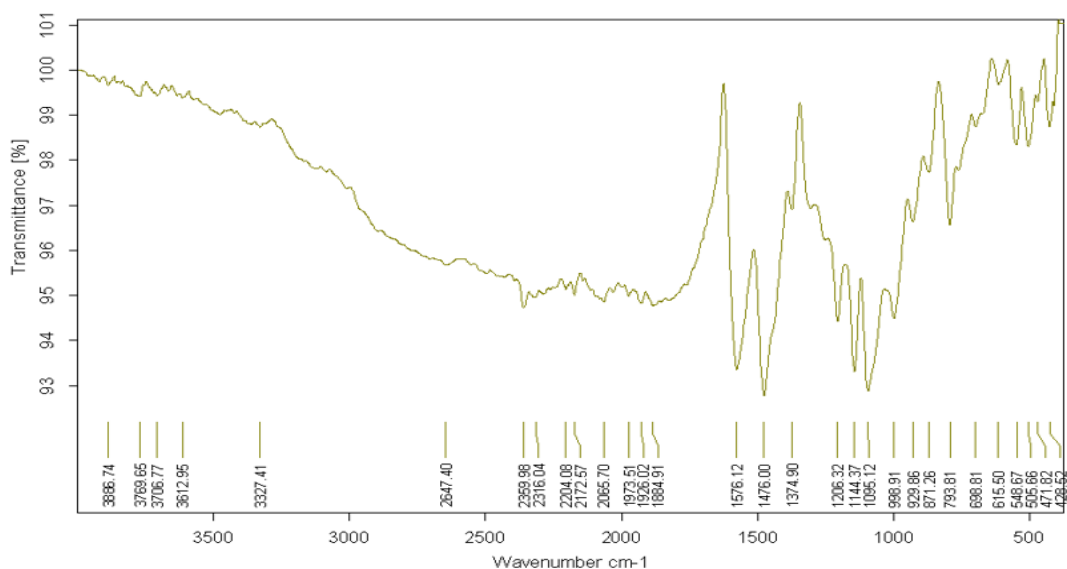


Figure-1. FT-IR spektrum of POT with sodym persulfate

3.2. UV-Vis ANALYSIS

The UV-Vis spectrum of POT synthesized in the presence of potassium persulfate is shown in Figure-2. These spectra were captured in dimethyl sulfoxide (DMSO) and dimethyl formamide (DMF) solvents.

Maximum wavelengths in POT are recorded at 270 nm and $330\text{-}570\text{ nm}$, the first of which (270 nm) can be attributed to the excitation $n \rightarrow \pi^*$ in the aromatic ring between the undivided electron pair of the N atom and the benzene ring, and the second ($330\text{-}570\text{ nm}$) is associated with $\pi \rightarrow \pi^*$ excitation in a polyconjugated communication system.

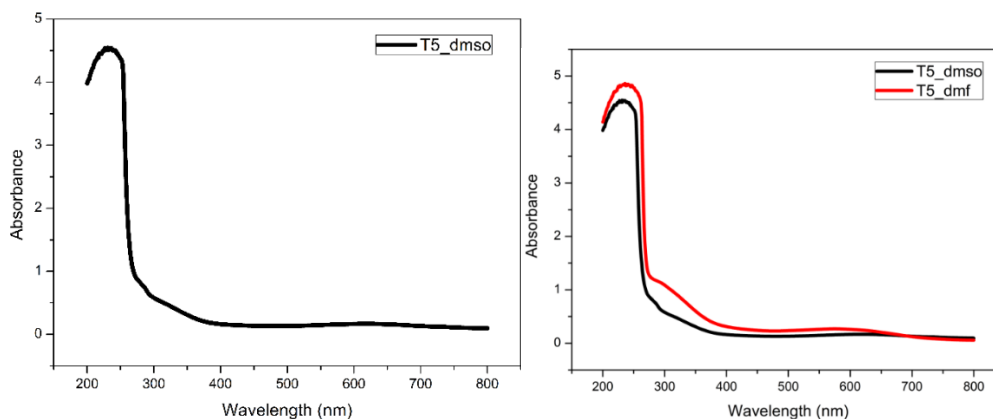


Figure-2. UV-Vis spektrum of POT

3.3.THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS

TGA is a powerful technique for the measurement of thermal stability of materials including polymers. Generally, TGA thermograms represent a three step degradation process. These steps correspond to the removal of dopants, moisture, physisorbed water and polymer chain degradation.

The thermal degradation of synthesized POT was studied using thermogravimetric techniques. The thermogram was recorded in the temperature the range from 30°C to 750°C under N₂ atmosphere with the heating rate of 10 degrees per minute. The data from the TGA clearly indicates that the decomposed ion of the polymer proceeds in three steps and the corresponding spectrum is shown in figure 3.

The first step weight loss starting from room temperature and going up to 110 °C is due to the loss of water molecules.

The second stage weight loss from 250-480°C is due to the loss of oligomers. In fact, the main weight loss region of the synthesized POT was identified only at above 120°C and can be attributed to the thermal degradation of the POT backbone and third weight loss occurred from 490-540 °C is due to the degradation of polymer. This was appreciably higher than that determined for PANI, which commenced from 450 °C onwards.

Many studies[34] reported TGA results of polymer samples with different additives added to o-toluidine. It has been determined that the POT mixture with DBSA polymer has thermal stability up to 500°C.

Therefore, it can be concluded that in the present study synthesized POT shows the highest thermal stability(540 °C) in addition to full solubility in many common organic solvents (DMF, DMSO etc.) and can therefore be used for various applications at a temperature of about 500-540 °C.

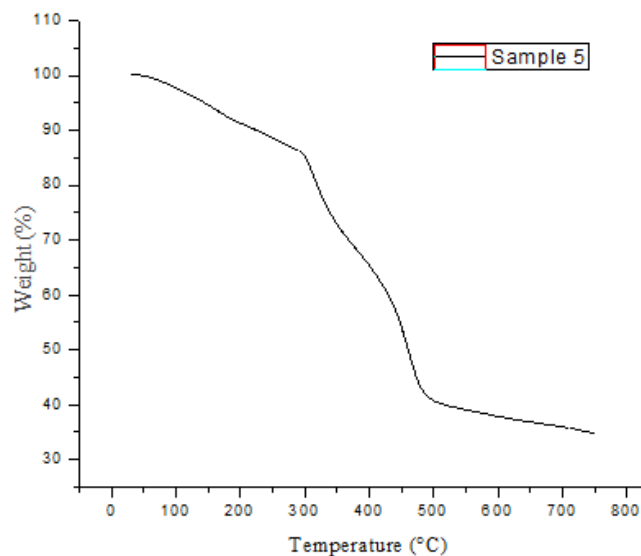


Figure-3. Temperature dependence of the weight loss of POT form in the course of heating to 750 °C at a rate of 10°C/min.

3.4. XRD ANALYSIS:

The XRD spectrum of POT shows a series of sharp lines in the regions of $5^{\circ} < 2\theta < 35^{\circ}$, which depicts that the synthesized polymer samples have high crystallinity and long range ordering from the spectrum it is evident that there is no broadening of peaks due to amorphous components as shown in figure-4 and found to be crystalline in nature.

Recording the two maxima in the diagrams can explain the structural diversity of the macromolecules of the synthesized polymer and the degree of size and regularity of the resulting micro-spherulite structures.

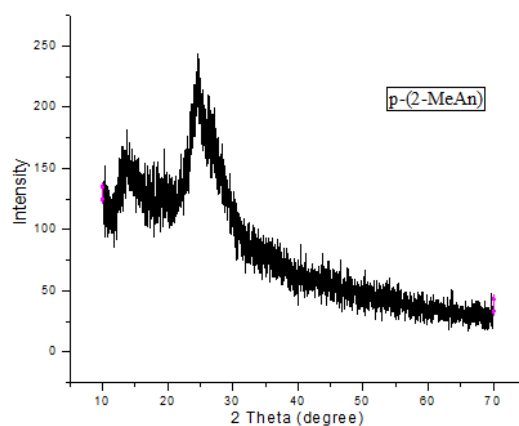


Figure-4.XRD analysis of POT

3.5. Scanning Electron Microscopy

The Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis was carried out to study the morphology of the POT. In Figure 5, it can be seen that the POT formed by the oxidation-polycondensation method has a spherical, scaly-like morphology that differs from the usual nanosized fibrous network property for polyaniline. The formation of non-fibrous morphological particles may be the result of both steric and electronic effects of substitution, such as the presence of a methyl

group in the benzene ring. Moreover, the morphologically heterogeneous particles shown in the figure can be formed by adhesion of the polymer particle due to the absence of surfactants during polymerization.

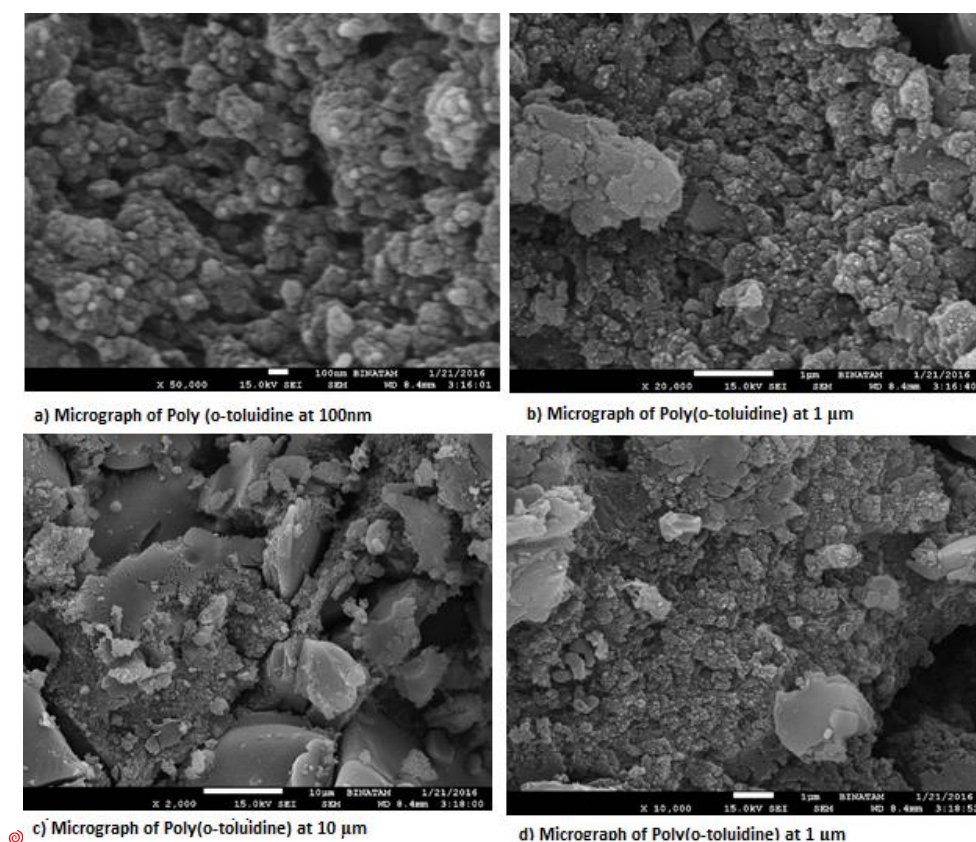


Figure-5. SEM image of POT

3.6. Electrical conductivity

POT obtained by the oxidation-polycondensation method in the presence of potassium persulfate was synthesized using an ultrasonic mixer without the addition of surfactants. The electrical conductivity was checked by the four-point method. Although low electrical conductivity compared to PANI, POT can be used as a semiconductor.

4. Conclusions

POT was synthesized by oxidation-polycondensation method using potassium persulfate as an oxidizer. With this method, POT was obtained in the form of high pure powder and quite high productivity. The synthesized POT was found to be soluble in various common organic solvents such as THF, DMSO, DMF. UV-Vis and FTIR studies confirm that the polymer has a bonding system. Thermal analysis shows that POT has a high thermal stability (540 °C). The morphology of the polymer was studied by the XRD method and it was found that more intense peaks were found around 26 degrees. High crystallization rates and different structures of macromolecules were observed. The polymer obtained in the presence of an ultrasonic mixer was confirmed to have nano dimensions without the use of surfactants. The obtained nanoparticles exhibit an irregular granular morphology with size of 1 μm to 100 nm. The conductivity of POT was studied by the four-point method and it was found that the conductivity was relatively low compared to PANI.

Acknowledgments

For his support in solving theoretical problems, the director of the Institute of Polymer Materials, prof. We express our deep gratitude to Bakhtiyar Mammadov.

REFERENCES

1. E. Hür, G. Bereket, Y. S ahin (2007) Current Applied Physics. Anti-corrosive Prop polyaniline, poly(2-toluidine), poly(aniline-co-2-toluidine) coatings Stainl steel 7:597–604. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cap.2006.12.005>
2. Amit L. Sharma, Vibha Saxena, S. Annapoorni BDM (2001) Synthesis and characterization of a copolymer: Poly(aniline-co-fluoroaniline). J Appl Polym Sci 81:1460–1466. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/app.1572>
3. Chen, S.A., Fang Y (1993) Polyaniline schottky barrier effect of doping on rectification and photovoltaic characteristics. Synth Met 60:215–222
4. Svetlicic, V., Schmidt, A.J., Miller L. (1998) Conductometric sensors based on the hypersensitive response of plasticized polyaniline films to organic vapors. Chem Mater 10:3305–3307
5. Sukeerthi, S., Contractor AQ (1996) Molecular sensors and sensor arrays based on polyaniline microtubules. Anal Chem 68:779–783
6. Chunhua, L., Hui, P., Lijuan, Z., Guo-Liang, L., Yiting, W., Jadranka TS (2011) Formation of nano-microstructures of polyaniline and its derivatives. Macromolecules 44:6899–6907
7. Savitha, P., Sathyanarayana DN (2004) Copolymers of aniline with o-toluidine and m-toluidine: synthesis and characterization. Polym Int 53:106–112
8. Ke Qu, Yuqi Bai, Xiyao Gao MD (2020) Application of poly (aniline-co-o-methoxyaniline) as energy storage material. Synth Met 262:116346. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116346>
9. Süleyman Yaçınkaya, Tunç Tüken, Birgül Yazıcı ME (2010) Electrochemical synthesis and corrosion behaviour of poly (pyrrole-co-o-anisidine-co-o-toluidine). Curr Appl Phys 10:783–789
10. Zhenzhong Hou, Qinghao Yang, Hai Lu YL (2016) Towards enhanced electrochemical capacitance with self-assembled synthesis of poly(pyrrole-co-o-toluidine) nanoparticles. J Appl Polym Sci 133:42995. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/app.42995>
11. Dispenza C, Antonietta M, Deghiedy N, et al (2015) In-situ polymerization of polyaniline in radiation functionalized polypropylene fi lms. Polymer (Guildf) 67:128–138. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.04.038>
12. Sipahi M, Alturk E, Gul A, Ekinçi E (2008) Electrochemical impedance study of polyaniline electrocoated porous carbon foam. 62:96–104. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2007.09.023>
13. Gulay Bayramoglu MKA et. al. (2009) Polyaniline grafted polyacrylonitrile conductive composite fibers for reversible immobilization of enzymes: Stability and catalytic properties of invertase. Process Biochem 44:880–885
14. Bazzaoi EA, Aeiyaç S LP (1994) Low potential electropoly_merization of thiophene in aqueous perchloric acid. J Electroanal Chem 364:63–69. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-0728\(93\)02910-A](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)02910-A)
15. Mária Omastová and Matej Mičušík (2012) Polypyrrole coating of inorganic and organic materials by chemical oxidative polymerisation. Chem Pap 66:392–414. <https://doi.org/https://doi.org/10.2478/s11696-011-0120-4>
16. Gruia VT, Ispas A, Efmov I BA (2020) Cation exchange behav_ior during the redox switching of poly (3, 4-ethylenedioxythio_phene) flms. J Solid State Electrochem 24:3231–3244. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s10008-020-04809-6>
17. Su X, Yao Y, Tian J, et al (2016) Investigation of the durability of a poly-p-phenylenediamine/carbon black composite for the oxygen reduction reaction. Cuihua Xuebao/Chinese J Catal 37:1096–1102. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)61063-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)61063-4)
18. Shteinberg VG, Shumm BA, Zueva AF, et al (1989) Poly-(p-phynylene)-AsF6- system: Molecular dynamics and decomposition mechanism. Synth Met 29:7–12. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(89\)90267-1](https://doi.org/10.1016/0379-6779(89)90267-1)
19. P Snauwaert, R Lazzaroni, J Riga JJv (1987) Electronic structure of polyaniline and substituted derivatives. Synth Met 18:335–340. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0379-6779\(87\)90901-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0379-6779(87)90901-5)
20. S.Sankarapavinasam (1993) Permeability and electrocatalytic properties of film prepared by electropolymerization of m-aminophenol. Synth Met 58:173–185
21. R.Tucceri (2004) The change of the electron scattering at the gold film–poly-(o-aminophenol) film interface after partial degradation of the polymer film: its relation with the electron transport process within the polymer film. J

- Electroanal Chem 562:173–186
22. J. Schwarz, W. Oelssner, H. Kaden, F. Schumer HH (2003) Voltammetric and spectroelectrochemical studies on 4-aminophenol at gold electrodes in aqueous and organic media. *Electrochim Acta* 48:2479–2486.
 23. H.S.O. Chan, P.K.H. Ho, S.C. Ng, B.T.G. Tan KLT (1995) A new water-soluble, self-doping conducting polyaniline from poly(o-aminobenzylphosphonic acid) and its sodium salts: synthesis and characterization. *J Am Chem Soc* 117:8517–8523.
 24. N Oyama TO (1987) Electrochemical properties of the polymer films prepared by electrochemical polymerization of aromatic compounds with amino groups. *Synth Met* 18:Pages 375-380
 25. K. Sasaki, M. Kaya, J. Yano, A. Kitani AK (1986) Growth mechanism in the electro-polymerization of aniline and p-aminodiphenylamine. *J Electroanal Chem* 215:401–407
 26. Takeo Ohsaka, Takeyoshi Okajima N (1986) Electrode kinetics of metal complexes confined in electropolymerized poly(N,N-dialkyl substituted aniline) films on graphite surfaces. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem* 215:191–207
 27. R.J.Mortimer (1995) Spectroelectrochemistry of electrochromic poly(o-toluidine) and poly(m-toluidine) films. *J Mater Chem* 5:969–973.
 28. M. Probst RH (1997) A systematic spectroelectrochemical investigation of alkyl substituted anilines and their polymers. *Macromol Chem Phys* 198:1499–1509.
 29. M. Probst RH (1996) Spectroelectrochemical investigations of polyxylylindines. *Ber Bunsenges Phys Chem* 100:1286–1292
 30. Vandana Shinde, S. R. Sainkar PPP (2004) Electrochemical Synthesis and Corrosion Protection Properties of Poly(o-toluidine) Coatings on Low Carbon Steel. www.interscience.wiley.com. <https://doi.org/DOI/10.1002/app.21497>
 31. Nishigandh Pande, Adinath Jambhale, Viswas Purohit DJ, Chauhan JA & NPS (2021) Poly(o-Toluidine)-Li Nanocomposite: Facile Preparation and Utilization in Energy Storage Devices. *Polym Technol Mater* 60:208–216. <https://doi.org/https://doi.org/10.1080/25740881.2020.1793199>
 32. Chandrasekaran, D. Manoharan J. Jayamurugan SMPKP (2015) Synthesis of poly(aniline-co-o-toluidine) nanocolloidal particles in aqueous poly(styrene sulfonic acid) by dispersion polymerization method. *J Nanostruct Chem* 5:115–122
 33. R. Jamal, T. Abdiryim IN (2008) Comparative studies of solid-state synthesized poly(o-methoxyaniline) and poly(o-toluidine). *Polym Adv Technol* 19:1461–1466
 34. Sh. M.Ebrahim, A.Gad AM (2010) Highly crystalline and soluble dodecylbenzene sulfonic acid doped poly(o-toluidine). *Synth Met* 160:2658–2663. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2010.10.021>
 35. Vandana Shinde, S. R. Sainkar PPP (2005) Electrochemical Synthesis and Corrosion Protection Properties of Poly(o-toluidine) Coatings on Low Carbon Steel. *J Appl Polym Sci* 96:685–695. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/app.21497>
 36. Milica M.Gvozdenović, Braninir Z.Jugović, Bojan M.Jokić, Enis S.Džunuzović BNG (2019) Electrochemical synthesis and characterization of poly(o-toluidine) as high energy storage material. *Electrochim Acta* 317:746–752. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.06.046>
 37. Salma Bilal, Shehna Farooqa, Anwar-ul-Haq Ali Shah RH (2014) Improved solubility, conductivity, thermal stability and corrosion protection properties of poly(o-toluidine) synthesized via chemical polymerization. *Synth Met* Volume 197:144–153. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.09.003>
 38. A SHK, Ying Dan Liu, Jin CH (2015) Monodisperse poly(2-methylaniline) coated polystyrene core-shell microspheres fabricated by controlled releasing process and their electrorheological stimuli-response under electric fields. *J Colloid Interface Sci* 440:9–15
 39. Milind V. Kulkarni AKVPPK (2006) Investigation of Spectroscopic and Thermal Properties of Poly(o-toluidine) Doped with Polymeric Acids. *J Macromol Sci* 43:197–203. <https://doi.org/https://doi.org/10.1080/10601320500406073>

UOT:678. 028. 296:541. 64:546. 62

ВЛИЯНИЕ СОСТАВ И СТРУКТУРЫ СМЕСИ ИЗОПРЕНА (СКИ-3) С ПОЛИВИНИЛХЛОРИДОМ (ПВХ) НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИИ

Ш.М.МАМЕДОВ², С.А.РАГИМОВА¹, Ф.А.АМИРОВ¹, И.Г.МОВЛАЕВ¹, Р.С.РАГИМОВ¹,
Р.Ф.ХАНКИШИЕВА², Г.А.МАМЕДОВА², П.И.ИСМАИЛОВА²

¹Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности

²Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана

shiraz.mamedov@gmail.com

РЕЗЮМЕ

С целью формирования сетчатых структур (С-С), модифицированного изопренового каучука (СКИ-3-ПВХ при соотношении 70:30 проведено пероксидной вулканизации. Методом золь-гель анализа изучение содержание фракции в пероксидных вулканизатов в присутствии ароматических хлорсодержащих соединений (АХСС) гексахлорпараксилола (ГХПК), оксид цинка и технического углерода П324. Высказано роль технического углерода в химических процессах. Определены степень набухания вулканизатов и структурные параметры сетки (S, 1/M_c, M_n, 1/M_n) у пероксидных вулканизатов.

Ключевые слова: изопрен, поливинилхлорид, вулканизация, гексахлорпараксилол, оксид цинк, золь-гель, набухания, сшивания, пероксид

İZOPREN (SKI-3) VƏ POLİVİNİLKLORİD (PVX) QARIŞIĞININ TƏRKİB VƏ QURULUŞUNUN KOMPOZİTİN XASSƏLƏRİNƏ TƏSİRİ

XÜLASƏ

Modifikasiya edilmiş izopren kauçuku (SKI-3) və polivinilxlorid (PVX) 70:30 nisbətində tikilmiş quruluş (C-C) formalaşdırmaq üçün peroksid vulkanlaşma aparılmışdır. Aromatik xlor tərkibli birləşmələrin (AXTB) heksaxloroparaksilol (HXPX), sink oksidi və texniki karbonun P324 iştirakı ilə peroksid vulkanizasiyasında fraksiyanın miqdarını təyin etmək üçün zol-gel analizi metodundan istifadə edilmişdir. Kimyəvi proseslərdə texniki karbonun rolu öyrənilmişdir. Vulkanizatların şişmə dərəcəsi və peroksid vulkanizatların şəbəkəsinin quruluş parametrləri (S, 1/M_c, M_n, 1/M_n) müəyyən edilmişdir.

Açar sözlər: izopren, polivinilxlorid, vulkanizasiya, heksaxloroparaksilol, sink oksid, zol-gel, şişmə, tikilmə, peroksid

THE INFLUENCE OF THE CONTENT AND STRUCTURE OF THE MIXTURE OF ISOPRENE (SKI-3) WITH POLYVINYL CHLORIDE (PVC) ON THE PROPERTIES OF THE COMPOSITE

ABSTRACT

Peroxide vulcanization was performed to form a structure (C-C) with modified isoprene rubber (SKI-3) and polyvinyl chloride (PVC) at a ratio of 70:30. Using the method of sol-gel analysis to study the content of the fraction in peroxide vulcanizates in the presence of aromatic chlorine-containing compounds (ACCC) hexachloroparaxylene (HCPA), zinc oxide and carbon black P324. The role of carbon black in chemical processes is stated. The degree of swelling of vulcanizates and structural parameters of the network (S, 1 / M_c, M_n, 1 / M_n) of peroxide vulcanizates have been determined.

Keywords: isoprene, polyvinyl chloride, vulcanization, hexachloroparaxylene, zinc oxide, sol-gel, swelling, crosslinking, peroxide

Введение

Известно, что свойства СКИ-3 и материалы из них в значительном мере определяются их химической структурой, наличием функциональных группы природой сшивающих

агентов, температурным и пероксидным режимом и другими условиями проведения процесса сшивания эластомеров. При получении эластомеров и композитов с заданными свойствами и выборе режима пероксидного сшивания необходимы ясные представления, проходящих при вулканизации [1-8].

В зависимости от условий процесса, структуры эластомера и состава структурирующей групп при действии температуры наряду с реакциями структурирования возможны деструктивные процессы, а также пероксидная модификация полимерных цепей [9-11]. В результате протекающих реакции наряду с поперечными связями в вулканизате образуются группировки, не входящие в состав узлов, так называемые подвески, боковые группы. При любой степени сшивания остаются концевые участки молекул эластомера, которые не несут напряжений и, следовательно, не входят в активную часть пространственной сетки. Содержание концевых участков увеличивается в результате процессов деструкции. При глубокой деструкции возникают в обрывки молекулярных цепей, способные диффундировать в растворитель; вместе с непрореагировавшими молекулами они составляют растворимую золь-фракцию вулканизата. Золь фракции и низкомолекулярные компоненты эластомерных систем не входят в состав активной части сетки вулканизата. [1-2].

В настоящей статье изложены результаты исследования структуры сетки пероксидных вулканизатов на основе смеси изопрена с ПВХ (70:30) с применением метода золь-гель анализа, основанного на закономерностях статической теории строения сеток, образованных тетрафункциональными узлами из полимера, имеющего случайное молекулярно-массовое распределение.

Для количественной характеристики пространственной сетки вулканизата пользуются следующими параметрами: M_c и M_n – среднечисловая молекулярная масса отрезка цепи, заключенного между узлами сетки и так называемая мгновенная молекулярная масса (в момент определения густоты пространственной сетки соответственно).

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использовали модифицированный изопреновый каучук (СКИ-3-ПВХ) Пластикацию СКИ-3-ПВХ (70:30) осуществляли на лабораторных вальцах 160x320 мм при 298К. Загрузка вальце составляла 100 гр с фракцией $f=1:2$. После смещение каучука, готовили эластомерные смеси имели следующий состав (мас.ч на 100 мас.ч каучука) СКИ-3-ПВХ (70:30), сера-2,0, ПД-3,0, ГХПК-30 и тегулерод П324-60.

После пластикации модифицированного изопренового каучука (СКИ-3) на вальцах, формировали образцы в электропрессе в виде пластинок толщиной 0,3 мм при 428К продолжительность прогрева образцов в электропрессе составляла 40 минут.

Структурных параметров сетки вулканизатов, определяли по данным золь-гель анализа [12]. Реологические свойства эластомерных смесей определяли на вискозиметре ВР-2 [13].

Характеристическую вязкость смеси определяли в толуоле при 293К по известной по уравнению Марка-Хаувинка, при значении константе $K=4,9 \times 10^4$ и $\alpha=0,64$ [14-16]. Для определения молекулярной массы находят $\eta_{отн.}$ – относительную вязкость, $\eta_{ост.}$ – остаточная

вязкость, $\eta_{уд}$ – удельную вязкость, $\eta_{прив}$ – приведенную вязкость растворов нескольких разбавлений.

Изменение растворимости ненасыщенности вулканизатов определяли с методом, описанным [17-19].

Результаты и их обсуждение

Образующиеся при сшивании эластомера поперечные связи состоят из атомных группировок структурирующей системы или являются просто валентными связями между атомами молекулярных цепей эластомера. Структура поперечных связей зависит от состава структурирующей системы и характера элементарных реакции, протекающих между сшивающим агентом и эластомером.

При сшивании главный процесс образования поперечных связей, сопровождается деструкцией цепей, реакциями внутреннего присоединения сшивающих и других химических активных компонентов, реакциями отщепления, циклизации изомеризации. В зависимости от того, каким реакциям данный эластомер проявляет большую склонность, формируются вулканизационные сетки.

Метод золь-гель анализа, позволяет определить параметры пространственной сетки по содержанию золь фракции вулканизатов и их равновесному набуханию.

В зависимости от типа эластомера и режима сшивании могут происходить процессы деструкции или процессы структурирования.

Чтобы определить структурные параметры сетки пероксидных вулканизатов наполненных тефтулеродом, необходимо предварительно изучит изменение молекулярной массы.

Из приведенных на табл.1 видно, что при содержании пероксид дикумилы (ПД) от 0,5-3,0 масс.ч. в составе наблюдается монотонно повышение характеристической вязкости ($\eta_{хар}$) в процессе приготовления смеси.

Таблица 1. Изменение характеристической вязкости смеси на основе СКИ-3 от содержания ПД.

Содержания ПД, масс.ч	Характеристическая вязкость, (η) 298 К в толуоле
0,5	0,28
1,0	0,43
2,0	0,62
2,5	0,98
3,0	1,00

Из данных, приведенных на рис.1. видно, что ПД в зависимости от условия получения вулканизатов на основе модифицированного каучука СКИ-3-ПВХ в которых явления деструкции не наблюдается. Вследствие с повышением концентрации пероксида (ПД) в системе, увеличивает содержанию золь фракции в серных и у пероксидных вулканизатов СКИ-3.

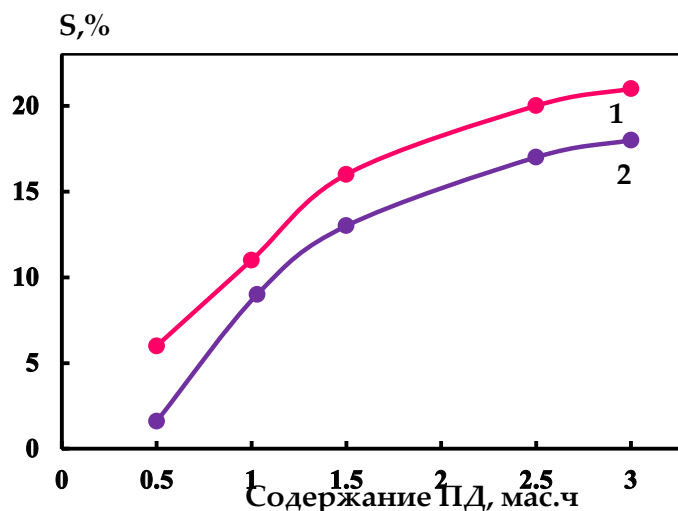


Рис.1. Зависимость содержания золь фракции в вулканизатах СКИ-3-ПВХ от концентрации пероксид дикумилы (ПД)

1. Серный, 2. Пероксидный

В качестве примера в табл.2. приведен результате определения величины M_n и рассчитанных на ее основе значений параметров вулканизационной сетки наполненных вулканизатов, полученных с применением 3.0. мас.ч ПД и 2,0 масс.ч. ГХПК. Изложены выше экспериментальные данные и сделанные ранее наблюдения [20-21] позволяют следующим образом представить ПД как сшивающего агента вулканизации и действия теуглерода на структурные параметры сетки серных и пероксидных вулканизатов из модифицированного каучука СКИ-3-ПВХ. Из этих данных следует, что с увеличением время вулканизата количество поперечных связей в единице объема сшитого эластомера повышается.

Очевидно, что эффективность сшивания молекулярных цепей каучука должна снижаться пропорционально дозировке ПД. Для количественной оценки влияния теуглерода (60 мас.ч) были построены зависимости числа цепей $1/M_n$ и числа сшивки молекул ($1/M_n$, для термических вулканизатов).

Естественно, что образование числа активных цепей сетки при концентрации ГХПК 3.0. мас.ч. в эластомерных смесях в присутствии 60 мас.ч. теуглерода П-324, процесс структурирование происходит с малыми скоростями. Далее это, скорость увеличивается при содержании ГХПК в эластомерных смесях в объеме 1-3 мас.ч., в системе СКИ-3-ПВХ+ГХПК+ZnO. Числа активных цепей сетки составляет 6×10^5 моль/см³, а число сшитых молекул в каучуке составляет $3,2 \times 10^5$, моль/см³ (рис.2).

Известно, что некоторые факторы, влияющие на эффективность процессов сшивания БНК, являются при введении в сополимер хлорсодержащих и др. активных сшивающих агентов [22, 23].

Измерения показали, что с увеличением времени прогрева и концентрации ГХПК, и теуглерода (П-324), гель фракции заметно возрастает в обеих условиях. Образование нерастворимых фракции при высоких температура (423-433К) в не наполненных вулканизатов содержание геля составляет 59 %.

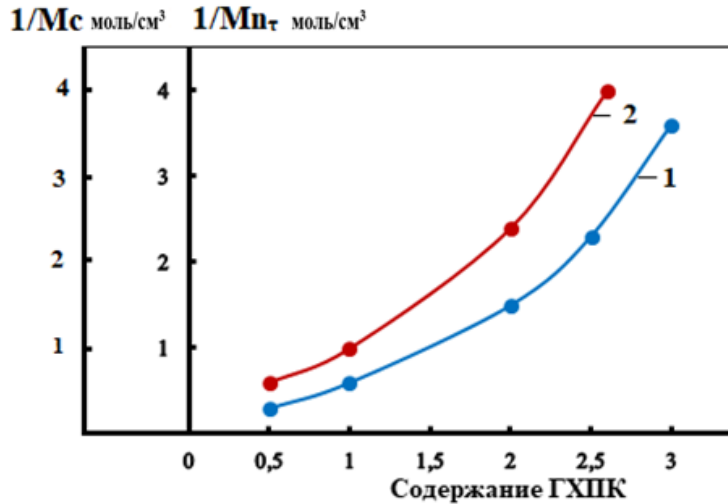


Рис.2. Зависимость структурных параметров сетки от содержания ускорителя сшивания ГХПК:

1-число сшитых молекул (1/Mnτ) 2-число цепей сетки (1/Mc)

Кривая изменение степени набухаемости серных и пероксидных вулканизатов указывает на то, что уже начале прогреве вулканизатов в обоих образцах происходит образование сшитых нерастворимых структур. Причиной является, что с увеличением продолжительности времени вулканизации и тоже время у серных вулканизатов составляет геля 71% (рис.3.).

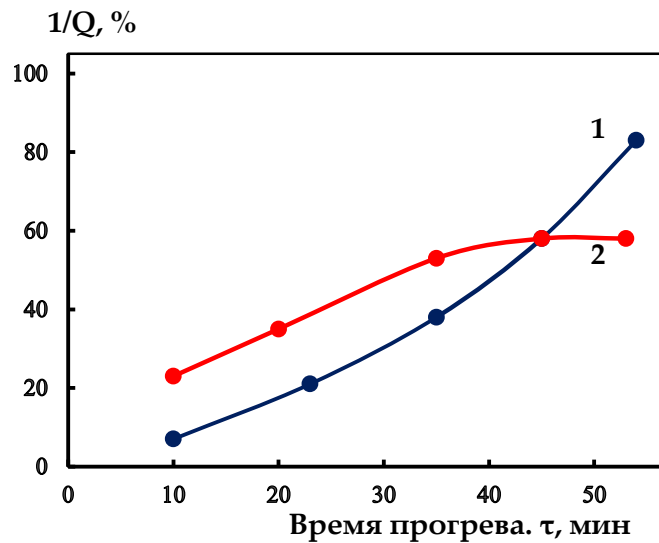


Рис.3. Зависимость степень набухаемости вулканизатов от продолжительности прогрева, мин.: 1-Серный вулканизат, 2-Пероксидный вулканизат

При пероксидной вулканизации модифицированного каучука СКИ-3 наблюдается неомогенное распределение поперечных связей с возникновением перевулканизированных слоев каучука вокруг углеродных частиц и более слабо сшитой каучуковой матрицы. [24,25]

Таким образом, методом золь-гель анализа установлено, что при содержании ГХПК свидетельствует о неомогенном распределении поперечных связей в серных и пероксидных вулканизатах наполненных тефуглеродом П-324.

Таблица 2. Основные структурные параметры сетки серных и пероксидных вулканизатов наполненных теуглеродом П-324

Вид вулканизации	Время прогрева, τ , мин	Доля золь фракции, S, %	Среднечисленная молекулярная масса золь фракция, M_n	Среднечисленная молекулярная масса участка цепи между поперечными связями ($1/M_c \cdot 10^5$, моль/ cm^3)	Среднечисленная молекулярная масса участка цепи между поперечными связями ($1/M_c \cdot 10^5$, моль/ cm^3)
Серных	10	0,62	6000	1,5	1,40
	25	0,65	6420	2,1	1,37
	35	0,69	7100	2,6	1,29
	50	0,82	7640	3,0	1,24
Пероксидных	10	0,38	3300	1,2	0,91
	25	0,44	3630	1,8	0,88
	35	0,47	3920	2,2	0,84
	50	0,61	4230	2,8	0,79

Заключение

Приведены в данной работе совмещения изопренового каучука (СКИ-3) с поливинилхлоридом (ПВХ) дают возможность разрабатывать эластомерных материалов с улучшенным комплексом как технологических, так и эксплуатационных свойств.

Установлено, что при сшивании СКИ-3 с поливинилхлоридом с участием высокомолекулярных продуктов образующие поперечных связи состоят из атомных группировок структурирующей системы или являются просто валентными связями между атомами молекулярных цепей полимера.

Структура поперечных связей зависит от состава и характера элементарных реакции, протекающих между сшивающим агентом и эластомера.

Показано, что при сшивании главный процесс образования поперечных связей, сопровождается деструкцией цепей.

Измерения показали, что с увеличением времени прогрева и концентрации ГХПК и теуглерода гель фракции заметно возрастает.

Методом золь-гель анализа установлено, что содержания ГХПК свидетельствует о неомогенном распределении поперечных связей в серных и пероксидных вулканизатах наполненным теуглеродом.

Литература

1. Shiraz Mamedov. *Basics of technology for synthesis, processing and vulcanization of BNK*. Lap Lambert, Academic Publishing, Germany, 2015
2. Choi, S. S., & Kim, E. *A novel system for measurement of types and densities of sulfur crosslinks of a filled rubber vulcanizate*. 2015
3. Hayashi Y, Harada M, Takaoka S, Fukushima Y, Yokoyama K, Nishio Y, Tajima Y, Mihara Y, Nakata K, Tayima Y, et al. *New polynucleotide useful for producing isoprene monomer, composition specific base pair sequence*. 2013
4. W. Choi, *Mechanism of accelerated sulfur vulcanization*. [I-stage home/ Nippon Gomu Kyokaishi, Vol.79, № 10, p.480-486, 2006](#)

5. Krishha Baranwal, & Howard Stephens. *Basic elastomer technology*. First Edition. Akron, OH, USA: Rubber Division, American Chemical Society, 2001
6. S.K.Henning, R.Costin. *Fundamentals of curing elastomers with peroxides and coagents*. [Rubber World](#) vol.5, p.28-35, 2006
7. Coran, A. Y. *Encyclopedia of polymer science & engineering*. John Willey & Sons. Second Edition, 1989
8. Y.Mihara, H.Rachi, Y.Nishio, Y.J.Katashkina, D.E.Kazieva, G.I.Andreeva. *Method of producing isoprene monomer*, 2015
9. P. R.Dluzneski. *Peroxide vulcanization of elastomers, Rubber Chemistry and Technology*, vol.74, №3, p.451–492, 2001
10. P. M. Visakh Sabu Thomas Arup K. Chandra Aji. P. Mathew . *Advances in elastomers I: blends & interpenetrating networks*. Berlin, Germany: Springer. 2013
11. Л.А.Аверко-Антонович. *Химия и технология синтетического каучука*. М:Химия, 2008
12. В.О.Рейсхфильд . Л.Н.Еркова. В.Л.Рубан. *Лабораторный практикум по синтетическим каучукам*. М.Химия, с.57, 1986
13. О.В.Сигов. Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технология: тез. докл. VIII научный.-практический конгресс. “Модификация каучуков эмульсионной полимеризации”, Москва, 14-18 мая, 2001, с.102-103
14. R.P.Quirk. *Overview of curing & cross-linking of elastomers*, Progress in Rubber & Plastics Technology, Vol.4, № 1, p.31–45, 1988
15. В.Гофманн. *Вулканизация и вулканизирующие агенты*. - М.: Химия, 1968
16. Е.В.Кузнецов, С.М.Дивгун, Л.А.Бударин. *Практикум по химии и физике полимеров*. М., Химия, 2007
17. A.Thitithammawong, C. Nakason, K.Sahakaro & J.W.M.Noorder-meer. *Effect of different types of peroxides on rheological, mechanical and morphological properties of thermoplastic vulkanizates based on natural polypropylene blends*, Journal of Polymer Testing, Vol.26, №4 p.536-546, 2007
18. Н.Д.Захаров, Н.В.Белозоров. *Основные свойства резин и методы их определения*. М., Химия, 2006
19. Юрий Сергеевич Липатов. *Физика - химия многокомпонентных систем*. Киев, наукова думка , 2006
20. P.Boochathum, Y.Tanaka, K.Okuyama. *Structure of solution-grown trans-1,4-polyisoprene crystals: 1. Determination of stem length and fold surface structure by ozonolysis-g.p.c. measurement*, Polymer, Vol.34, № 12, p.2564-2568, 1993
21. Дж.С.Дик. *Технология резины: Рецептуростроение и испытания*. Санкт-Петербург, Научные основы и технологии, 2010
22. P.R.Dluzneski. *Peroxide Vulcanization of Elastomers*, Rubber Chemistry and Technology, Vol.74, № 3, p.451- 492, 2001
23. С.В.Резниченко. *Большой справочник резинщика. Том 1. Каучуки и ингредиенты*. - М.: ООО "Издательский центр "Техинформ" МАИ", 2012.
24. K.Mori, Y.Nakamura. M.Shida, I.Nishiwaki. *Study on vulcanizing adhesion of epdm i. Vulcanizing adhesion mechanism of epdm to brass plates treated with triazine thiols*, Rubber Chemistry and Technology, Vol.57, № 6, p.376-384, 1984
25. M.Saewe, C.Rosca, H.Kleinknecht, H.Issel. Reference Nr. 12CB-039, u. a. Vortrag gehalten 12th Brazilian Rubber Congress. “ECO-friendly crosslinking systems for high performance polymers”, Sao Paulo, 2008

UOT 661.185

MONOKARBON TURŞULARI VƏ EPOKSIDLƏR ƏSASINDA QEYRİ-İONOGEN SƏTHİ-AKTİV MADDƏLƏRİN SİNTEZİ VƏ TƏDQIQI

AYGÜL Z. ABILOVA

AMEA Y.H. Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu, Bakı, Azərbaycan
abilova_aygul@inbox.ru

XÜLASƏ

Laurin turşusunun (və ya miristin turşusu) propilen oksidi və epixlorhidrinlə qarşılıqlı təsirindən qeyri-ionogen tipli SAM-lar sintez edilmişdir. Reaksiya iki istiqamətdə aparılmışdır. Birinci istiqamətdə əvvəlcə laurin və ya miristin turşusunun propilen oksidi ilə müvafiq efiri sintez edilmiş, sonra epixlorhidrin əlavə edərək reaksiya davam etdirilmişdir. İkinci istiqamətdə isə əvvəlcə laurin və ya miristin turşusunun epixlorhidrin ilə müvafiq efiri sintez edilmiş sonra isə propilen oksidi əlavə edilərək reaksiya aparılmışdır. Hər iki halda reaksiyalar 150-160 °C temperaturda trietilamin katalizatoru iştirakında aparılmışdır. Alınmış SAM-ların kolloid-kimyəvi göstəricilərinin dəyişmə xarakteri, eləcə də su səthində nazik neft təbəqələrinə qarşı neftiyyəci xassələri öyrənilmişdir.

Açar sözlər: səthi-aktiv maddə, laurin turşusu, miristin turşusu, epixlorhidrin, propilen oksidi, kritik misellaəmələgəlmə qatılığı, neftiyyəci

SYNTHESIS AND STUDY OF NONIONIC SURFACTANTS BASED ON MONOCARBON ACIDS AND EPOXIDES

ABSTRACT

Nonionic surfactants have been synthesized from the interaction of lauric acid (or myristic acid) with propylene oxide and epichlorohydrin. The reaction was carried out in two directions. In the first direction, the ether of lauric or myristic acid with propylene oxide was first synthesized, and then the reaction was continued by adding epichlorohydrin. In the second direction, the corresponding ether of lauric or myristic acid was first synthesized with epichlorohydrin, and then the reaction was carried out by adding propylene oxide. In both cases, the reactions were carried out at a temperature of 150-160°C in the presence of a triethylamine catalyst. The changing nature of the colloidal chemical parameters of the obtained surfactants, as well as the petroleum-collecting properties for thin oil layers on the water surface were studied.

Keywords: surfactants, lauric acid, myristic acid, epichlorohydrin, propylene oxide, critical micelle concentration, petroleum-collecting

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕИОНОГЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-AKTИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ МОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ЭПОКСИДОВ

РЕЗЮМЕ

Взаимодействием лауриновой (или миристиновой) кислоты с пропиленоксидом и эпихлоргидрином синтезированы неионогенные ПАВ. Реакцию проводили в двух направлениях. По первому направлению сначала на основе лауриновой или миристиновой кислоты и пропиленоксида синтезировали соответствующий эфир, а затем реакцию продолжали с добавлением эпихлоргидрина. По второму направлению сначала синтезировали соответствующий эфир лауриновой или миристиновой кислоты с эпихлоргидрином, а затем проводили реакцию с добавлением пропиленоксида. В обоих случаях реакции проводили при температуре 150-160 °C в присутствии триэтиламина. Изучен характер изменения коллоидно-химических показателей полученных ПАВ, а также нефтесобирающие свойства этих сополимеров по отношению к тонким пленкам нефти на поверхности воды.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, лауриновая кислота, миристиновая кислота, эпихлоргидрин, пропиленоксид, критическая концентрация мицеллообразования, нефтесобирание

GİRİŞ

Məlumdur ki, səthi-aktiv maddələr (SAM) bir sıra unikal xassələrə malikdir və bu xassələr quruluşdan asılı olaraq dəyişir [1,2]. Belə ki, SAM-ların kolloid-kimyəvi parametrləri onların polyar (hidrofil) və qeyri polyar (hidrofob) qruplarının təbiətindən asılıdır. Hidrofob hissədə alkil zəncirinin uzunluğundan, hidrofil hissənin quruluşundan, polyar qrupların sayından asılı olaraq onların kolloid-kimyəvi göstəriciləri fərqlənir [3-7].

Ədəbiyyatdan məlumdur ki, ali alifatik biratomlu spirtlərin, çoxatomlu alifatik spirtlərin və ali karbon turşularının bir sıra nümayəndələrinin propilen oksidi (PO) ilə katalitik qarşılıqlı təsirindən alınan oliqomer təbiətli propoksi törəmələr, epixlorhidrinlə (EXH) katalizator iştirakı ilə reaksiyasından alınan xlorpropoksi manqalarından ibarət olan heterozəncirli oliqomer birləşmələr yüksək səthi aktivliyə malik olmaqla qiymətli, praktiki cəhətdən faydalı xassələr nümayiş etdirirlər [8,9].

Heterozəncirdə eyni vaxtda həm PO, həm də EXH manqaları saxlayan səthi-aktiv birgə oliqomerlərin sintezi və onların ətraflı tədqiqi ilə yanaşı səthi-aktiv birgə oliqomerlərin xloroksipropilen və oksipropilen manqalarının ardıcılığının təsirindən SAM-ların xassələrinin dəyişmə xarakterini, birgə oliqomerlərin hidrofil-lipofil balansını, nəticədə onların fiziki-kimyəvi və səthi-aktivlik göstəricilərini, eləcə də tətbiq yönündən maraqlı doğuran xassələrini tənzimləmək imkanları yaranır.

Təqdim olunmuş iş laurin (LT) və ya miristin turşusu (MT) əsasında tərkibində həm EXH, həm də PO manqaları saxlayan qeyri-ionogen SAM-ların sintezinə xloroksipropilen və oksipropilen manqalarının ardıcılığının təsirindən SAM-ların xassələrinin kolloid-kimyəvi və tətbiqi xassələrinin dəyişmə xarakterinin müəyyənləşdirilməsinə həsr edilmişdir.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

PO – (təmizlik dərəcəsi 99.97-99.98%-dir) Sumqayıt “Üzvi sintez” zavodunun məhsuludur, keyfiyyət göstəriciləri QOST - 23001–88-in tələblərinə uyğundur. Bu iri tonnajlı məhsulun tərkibində PO-dan əlavə bəzi qatışıqlar da vardır, məsələn: su–0.01 %; sirkə və propion aldehidləri (cəmdə–0.005%; EO–0.01%; aseton–0.005%; etil spirti–0.01%. PO azot atmosferində dənəvər kalium hidroksid üzərində qovulduqdan sonra 34.5 °C-də qaynayan fraksiya istifadə edilmişdir. EXH – (təmizlik dərəcəsi 99%-dir) “Alfa Aesar GmbH & Co KG” şirkətinin istehsalıdır. LT və MT “Alfa Aesar GmbH & Co KG” (Almaniya) şirkətinin reaktiv məhsuludur. Təmizlik dərəcəsi 98,0 %-dir. NaOH “Chemapol” (Çex Respublikası) şirkətinin reaktiv məhsuludur.

Sintez edilmiş maddələrin İQ-spektrləri ALPHA FT-IR (Bruker) spektrometrində KBr diskindən istifadə edilərək çəkilmişdir. ¹H NMR və ¹³C NMR-spektrləri Bruker TOP SPIN cihazında uyğun olaraq 300.13 MHz və 75.46 MHz tezliklərdə aseton-d₆, etanol-d₆ və CCl₄ həlledicilərində çəkilmişdir.

Ali karbon turşuları (C₁₂,C₁₄) əsasında birgə oliqomerlərin (oksipropilen-xloroksipropilen və xloroksipropilen-oksipropilen manqaları saxlayan) alınması iki istiqamətdə həyata keçirilmişdir. Hər iki halda reaksiyalar poladdan hazırlanmış, qızdırıcı və qarışdırıcı ilə təhciz edilmiş avtoklavda 20-24 saat (hər mərhələ) müddətində 150-160 °C temperaturda aparılmışdır. Birinci istiqamətdə oksipropilen-xloroksipropilen manqaları saxlayan SAM-ların alınması üçün əvvəlcə (birinci mərhələ) turşunun üzərinə əsasi

katalizator (NaOH və ya trietilamin – 3-5 % mol turşuya görə) və PO əlavə edilərək oksipropil efiri alınır. Sonra (ikinci mərhələ) alınmış efir EXH-lə qarşılıqlı təsirdən heterozəncirə malik olan xloroksipropil törəməsinə çevrilir.

İkinci istiqamət üzrə isə xloroksipropilen-oksipropilen manqaları saxlayan SAM-ların alınması məqsədi ilə əvvəlcə (birinci mərhələ) turşunun üzərinə yuxarıda qeyd edilmiş katalizator və EXH əlavə edilərək efir alınır. Sonra (ikinci mərhələ) alınmış ali karbon turşusunun xloroksipropil efinin üzərinə PO əlavə edilərək reaksiya davam etdirilir və nəticədə xloroksipropilen-oksipropilen manqaları saxlayan birgə oliqomer alınır.

Reaksiya məhsulundan reaksiyaya daxil olmamış PO-nu və EXH-ni kənarlaşdırmaq üçün rotasion buxarlandırıcıdan istifadə olunmuşdur. Reaksiya məhsulundan reaksiyaya daxil olmamış PO-nu kənar etmək üçün son qarışıq 45-50 °C-də sabit kütlə alınana kimi buxarlandırılmışdır. Reaksiya EXH iştirakı ilə aparılan hal üçün isə bu temperatur 80-90 °C-ə qədər qaldırılmışdır. Bu zaman reaksiyaya girməmiş PO və ya EXH reaksiya məhsulundan kənarlaşır. PO-nun və ya EXH-nin konversiyası, okipropilləşmə (n) və xloroksipropilləşmə (m) dərəcəsi hesablanmışdır.

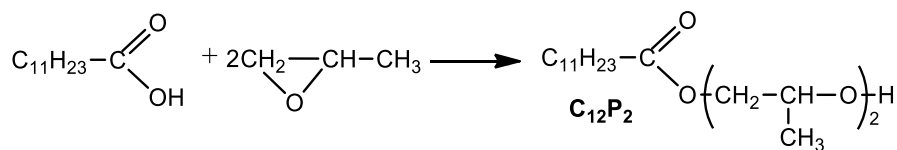
Sintez edilmiş SAM-ların səthi gərilmə qiymətləri KSV Sigma 702 (Finlandiya istehsalı) tenziometrində Dyu Nui halqasından istifadə edilməklə həyata keçirilmişdir.

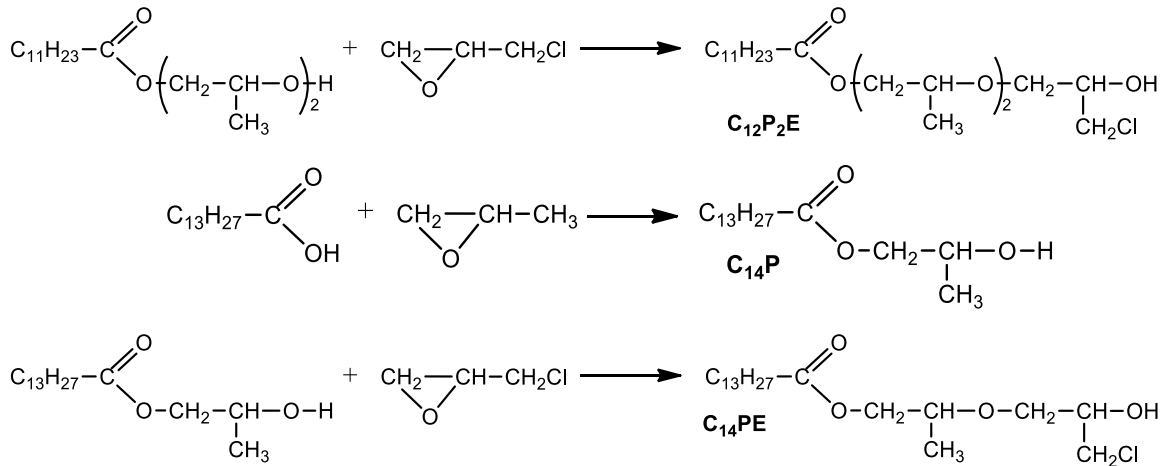
Sintez edilmiş SAM-ların sulu məhlullarının xüsusi elektrik keçiricilikləri ANION-402 konduktometri vasitəsi ilə tədqiq edilmişdir.

SAM-ların neftiyyəmə effektivliyi durulaşdırılmamış halda və 5%-li sulu məhlul (dispersiya) şəklində üç növ müxtəlif minerallaşma dərəcəsinə malik olan suyun səthində nazik (qalınlığı 0.17 mm) Pirallahu neft (sıxlığı $\rho^{20} = 924.4 \text{ kq/m}^3$, kinematik özlülüyü $\nu^{30} = 105 \text{ mm}^2/\text{san}$) təbəqəsinin təmsalında tədqiq olunmuşdur. Tədqiqatlar Petri qablarında 40 ml suyun üzərinə 1 ml tökülmüş neftin yaratdığı təbəqə üzərində aparılmışdır. Yaranmış təbəqənin üzərinə 0.02 q reagent verilir. Reagentin təsirindən ləkə şəklində yığılan neftin səthinin sahəsi (S) ölçülür. Neft təbəqəsinin ilkin sahəsi (S_0) nəzərə alınmaqla, reagentin neftiyyəmə əmsalı hesablanır: $K = S_0/S$. Neftin yığılma əmsalının zaman ərzində təyin edilən qiymətlərinə görə reagentin təsirinin dəyişmə dinamikası izlənilir. Reagentlərin neftdispersləmə qabiliyyəti tədqiq edilərkən reagent su səthindəki neft təbəqəsinə verildikdən sonra su səthinin neftdən təmizlənmə dərəcəsi K_d (%-lə) hesablanır. Yığılmış və ya disperslənmiş neftin bu vəziyyətdə qalma müddəti (τ) də təyin edilir.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

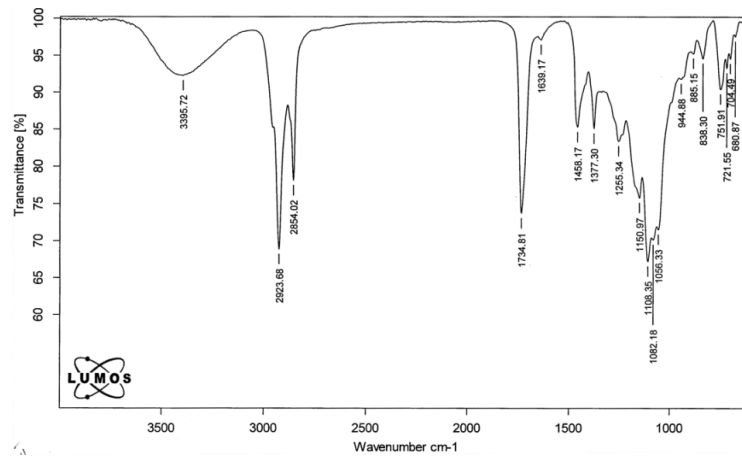
LT-nin (və ya MT) PO və EXH-lə qarşılıqlı təsirindən qeyri-ionogen tip SAM-lar sintez edilmişdir. Reaksiya iki istiqamətdə aparılmışdır. Birinci istiqamətdə əvvəlcə LT/MT-nin PO ilə müvafiq efiri sintez edilmiş, sonra EXH əlavə edilərək reaksiya davam etdirilmişdir. Reaksiya sxemlərini aşağıdakı kimi təsvir etmək olar:



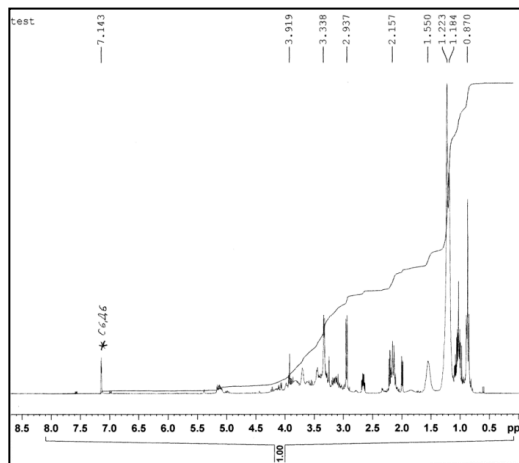


Alınmış məhsulların quruluşu İQ-, ^1H və ^{13}C NMR-spektroskopiya üsulları ilə identifikasiya olunmuşdur.

$\text{C}_{12}\text{P}_2\text{E}$ -nin quruluşu da İQ-, ^1H - və ^{13}C NMR-spektroskopiya üsulları ilə təsdiq olunmuşdur. Şəkil 1-də $\text{C}_{12}\text{P}_2\text{E}$ -nin İQ-spektri verilmişdir. Spektrdə 3395 sm^{-1} -də OH valent, 2923 və 2854 sm^{-1} -də CH_3 və CH_2 qruplarında C-H valent, 1734 sm^{-1} -də $-\text{C}=\text{O}$ valent, 1458 və 1377 sm^{-1} -də CH_3 və CH_2 qruplarında C-H deformasiya, 1050 - 1108 sm^{-1} -də C-O qrupundakı C-O valent, 752 sm^{-1} -də CH_2Cl valent, 721 sm^{-1} -də $(-\text{CH}_2)_x$ rəqqas rəqsləri zolaqları vardır.

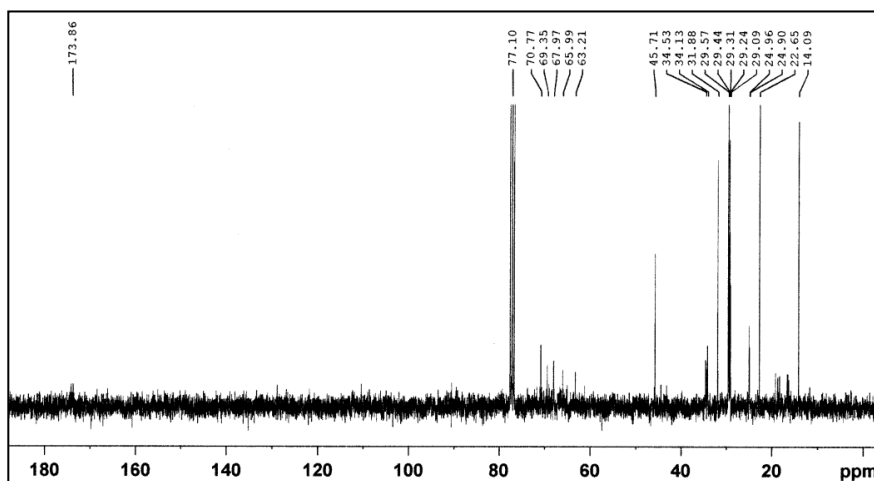


Şəkil 1. $\text{C}_{12}\text{P}_2\text{E}$ -nin İQ-spektri



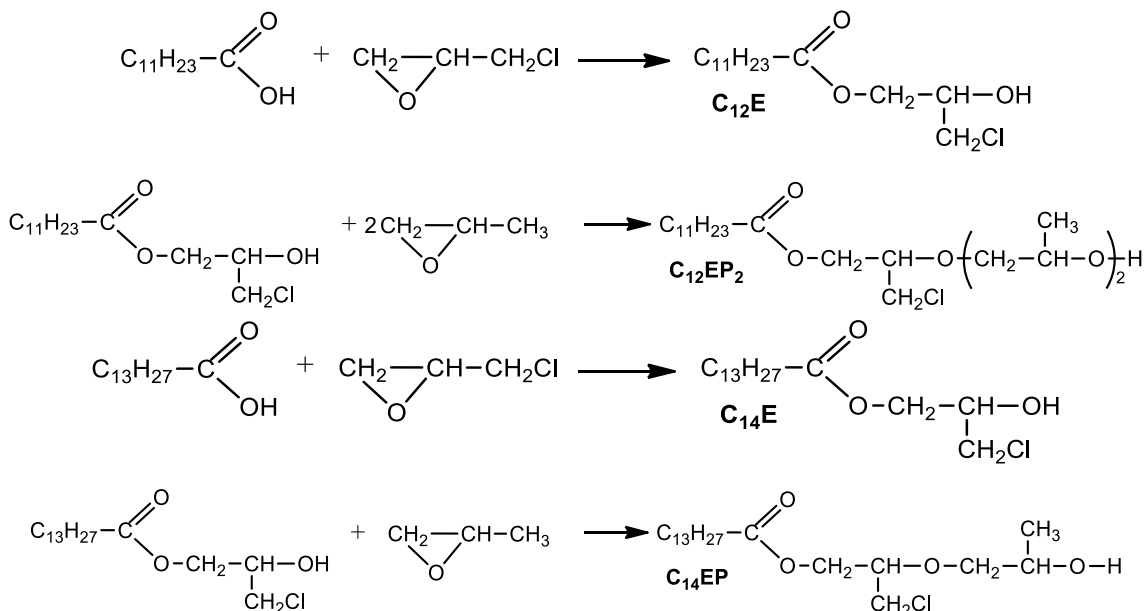
Şəkil 2. $\text{C}_{12}\text{P}_2\text{E}$ -nin ^1H NMR-spektri

C₁₂P₂E-nin ¹H NMR-spektrindən (şəkil 2) görüldüyü kimi, 0.85 m.h.-də (CH₃), 1.1 m.h.-də (CH-CH₃), 1.23 m.h.-də (CH₂ alkil zənciri), 1.58 m.h.-də (CH-CH₂-COO), 2.26 m.h.-də (CH₂-COO), 3.4-3.6 m.h.-də (CH₂-CH-O), 3.8-4.2 m.h.-də [C(O)-O-CH₂-CH], 5.1 m.h.-də (OH) qruplarındakı hidrogen atomlarını xarakterizə edən piklər müşahidə olunur. Nümunənin ¹³C NMR spektrində (şəkil 3) 14.1 m.h.-də (CH₃), 18.8 m.h.-də (CH₃-CH), 22.6 m.h.-də (CH₂-CH₃), 24.9 m.h.-də (CH₂-CH₂-COO), 29.1-29.6 m.h.-də (CH₂)_x, 31.9 m.h.-də (CH₂-CH₂-CH₃), 34.1-34.5 m.h.-də (CH₂-COO), 45.7 m.h.-də (CH₂Cl), 63.2-70.8 m.h.-də (O-CH₂-CH-O), 173.9 m.h.-də (COO) qrupunda karbon atomu üçün xarakterik olan piklər müşahidə olunur.



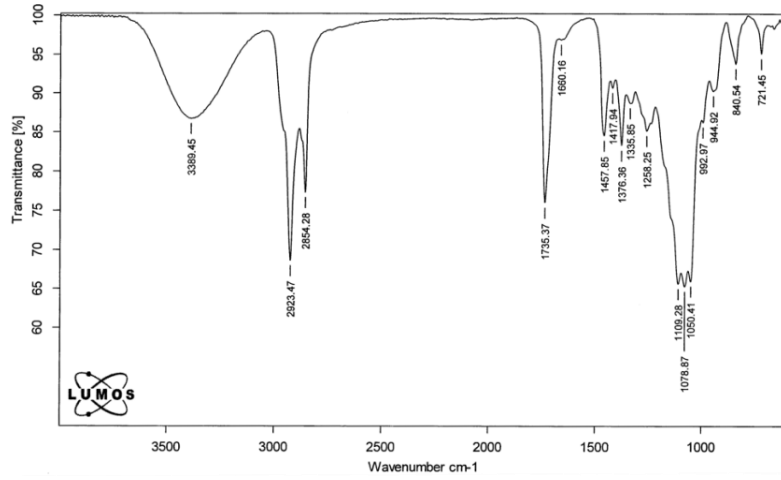
Şəkil 3. C₁₂P₂E-nin ¹³C NMR-spektri

İkinci istiqamət üzrə reaksiya zamanı birinci mərhələdə LT/MT-nin EXH ilə qarşılıqlı təsirdən xloroksipropil efirləri alınmış və alınmış birləşmələr PO ilə oksipropilləşdirilmişdir:

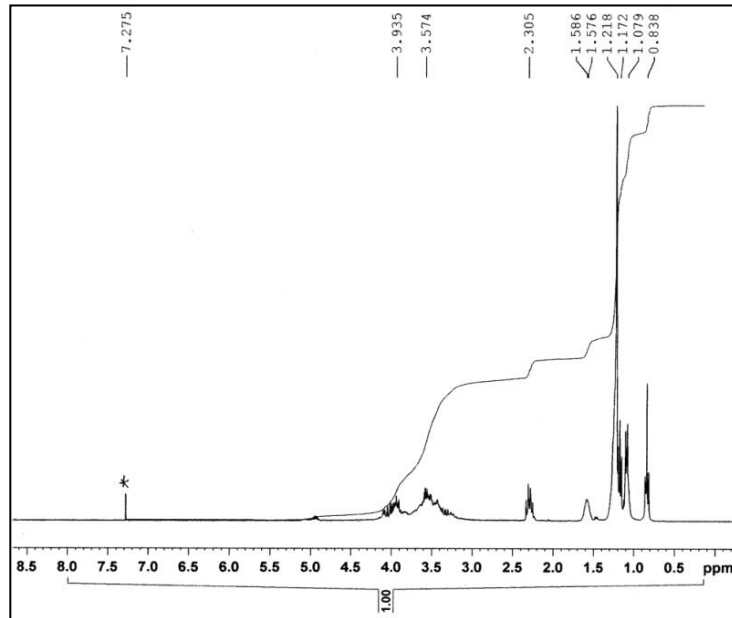


C₁₂EP₂-nin quruluşu İQ-, ¹H və ¹³C NMR-spektroskopiya üsulları ilə təsdiq olunmuşdur. Şəkil 4-də C₁₂EP₂-nin İQ-spektri verilmişdir. Spekrtdə 3389 sm⁻¹-də OH valent, 2923 və 2854 sm⁻¹-də CH₃ və CH₂ qruplarındakı C-H valent, 1735 sm⁻¹-də -C=O valent, 1457 və 1376 sm⁻¹-də CH₃ və CH₂ qruplarındakı C-H deformasiya, 1050-1109 sm⁻¹-də C-OH qrupunda C-O

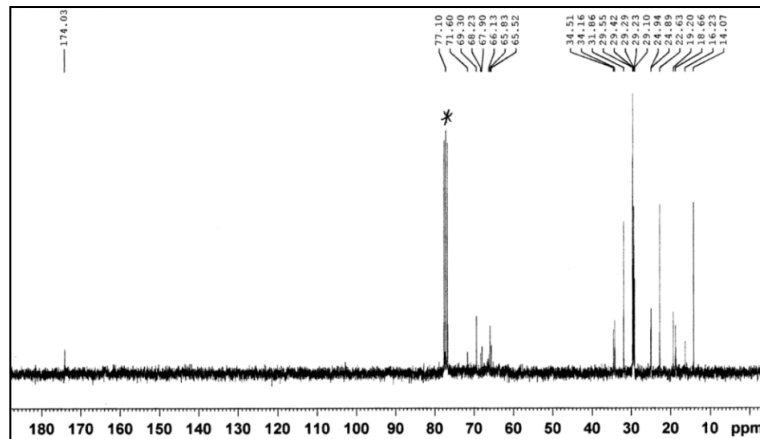
valent, 840 cm^{-1} -də CH_2Cl valent, 721 cm^{-1} -də $(-\text{CH}_2)_x$ rəqqas rəqslərini əks etdirən udma zolaqları müşahidə olunur.



Şəkil 4. C_{12}EP_2 -nin İQ-spektri



Şəkil 5. C_{12}EP_2 -nin ^1H NMR –spektri



Şəkil 6. C_{12}EP_2 -nin ^{13}C NMR-spektri

Şəkil 5-də C₁₂EP₂-nin ¹H NMR-spektri təsvir olunmuşdur. Spektrdən görüldüyü kimi, 0.84 m.h.-də (CH₃), 1.08 m.h.-də (CH-CH₃), 1.17-1.22 m.h.-də (CH₂ alkil zənciri), 1.58-1.59 m.h.-də (CH-CH₂-COO), 2.31 m.h.-də (CH₂-COO), 3.4-3.6 m.h.-də (CH₂-CH-O), 3.9-4.1 m.h.-də [C(O)-O-CH₂-CH], 5.0 m.h.-də (OH) qruplarında hidrogen atomlarını xarakterizə edən piklər müşahidə olunur. C₁₂EP₂-nin ¹³C NMR spektrində (şəkil 6) 14.1 m.h.-də (CH₃), 16.2-19.2 m.h.-də (CH₃-CH), 22.6 m.h.-də (CH₂-CH₃), 24.9 m.h.-də (CH₂-CH₂-COO), 29.1-29.6 m.h.-də (CH₂)_x, 31.9 m.h.-də (CH₂-CH₂-CH₃), 34.2-34.5 m.h.-də (CH₂-COO), 45.7 m.h.-də (CH₂Cl), 65.5-71.6 m.h.-də (O-CH₂-CH-O), 174.0 m.h.-də (COO) qrupunda karbon atomu üçün xarakterik olan piklər müşahidə olunur.

Sintez edilmiş qeyri-ionogen SAM-ların mühüm kolloid-kimyəvi parametrləri məlum formulların köməyi ilə [10] hesablanmış və cədvəl 1-də yerləşdirilmişdir.

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

SAM	$\Gamma_{\text{maks}} \times 10^{10}$, mol·cm ⁻²	$A_{\text{min}} \times 10^2$, nm ²	KMQ $\times 10^5$, mol·dm ⁻³	pC ₂₀	γ_{KMQ} mN·m ⁻¹	π_{KMQ} , mN·m ⁻¹	ΔG_{mis} , kC·mol ⁻¹	ΔG_{ad} , kC·mol ⁻¹
C ₁₂ P ₂ E	1.71	97.1	2.3	4.47	30.3	41.7	-20.6	-23.19
C ₁₂ EP ₂	2.01	82.6	24.0	3.66	32.0	40.0	-14.95	-16.94
C ₁₄ PE	1.53	108.3	10.5	5.56	29.0	43.0	-22.70	-25.50
C ₁₄ EP	1.87	88.7	21.1	4.88	26.6	45.4	-20.97	-23.39

Qeyd: KMQ - kritik misellaəmələgəlmə qatılığı; γ_{KMQ} - KMQ-də səthi gərilmənin qiyməti; Γ_{maks} - maksimal adsorbsiya; A_{min} - polyar qrupunun en kəsiyi üzrə minimal səthin sahəsi; π_{KMQ} - səth təzyiqi; pC₂₀ - SAM-ın adsorbsiya effektivliyi; ΔG_{mis} - misellaəmələgəlmənin Gibbs sərbəst enerjisi; ΔG_{ad} - adsorbsiya prosesinin Gibbs enerjisi.

Cədvəldən görüldüyü kimi LT-yə əvvəlcə PO birləşdirdikdə KMQ-nin qiyməti daha kiçik olub, müvafiq olaraq 2.3·10⁻⁵ mol·dm⁻³ və 24.0·10⁻⁵ mol·dm⁻³-ə bərabərdir. γ_{KMQ} -nin qiymətlərinin müqayisəsindən görünür ki, C₁₂EP₂-nin qiyməti C₁₂P₂E-nin KMQ-nin qiymətindən daha böyükdür (müvafiq olaraq, 32.0 mN·m⁻¹ və 30.3 mN·m⁻¹). Cədvəldən görüldüyü kimi, C₁₂EP₂-nin səth təzyiqinin qiyməti C₁₂P₂E-nin müvafiq göstəricisinə nisbətən azdır (müvafiq olaraq 40.0-41.7 mN/m). C₁₂P₂E üçün pC₂₀-nin qiyməti C₁₂EP₂-nin qiymətindən daha yüksəkdir, C₁₂P₂E üçün Γ_{maks} -ın qiyməti C₁₂EP₂ ilə müqayisədə aşağıdır, A_{min} -nin qiyməti isə əksinə yüksəkdir.

MT-yə əvvəlcə EXH birləşdirdikdə, onun KMQ qiyməti də daha yüksək olur, γ_{KMQ} qiymətləri C₁₄PE ilə müqayisədə daha kiçik olur. Cədvəldən görüldüyü kimi, C₁₄EP-nin səth təzyiqinin (π_{KMQ}) qiymətləri C₁₄PE-nin qiymətlərinə nisbətən yüksəkdir (45.4 və 43.0 mN/m).

Qeyri-ionogen SAM-ların hesablanmış adsorbsiya səmərəliliyi (pC₂₀) cədvəl 1-də verilmişdir. Görüldüyü kimi C₁₄PE üçün pC₂₀-nin qiymətləri C₁₄EP-dən yüksəkdir.

Alınmış SAM-ların su-hava sərhədində maksimal adsorbsiyanın (Γ_{maks}) və hər molekulun tutduğu səthin sahəsi (A_{min}) hesablanmışdır. Görüldüyü kimi, C₁₄EP üçün Γ_{maks} -ın qiyməti C₁₄PE-nin müvafiq qiymətindən yüksək, A_{min} -nin qiyməti isə əksinə aşağıdır.

Alınmış qeyri-ionogen SAM-ların misellaəmələgəlmə (ΔG_{mis}) və adsorbsiya prosesinin Gibbs sərbəst enerjilərinin (ΔG_{ad}) hesablanmış qiymətləri cədvəl 1-də verilmişdir. Görüldüyü kimi, həm adsorbsiya prosesi, həm də misellaəmələgəlmə prosesinin Gibbs

sərbəst enerjilərinin qiymətləri mənfidir. Deməli, hər iki proses spontan olaraq öz-özünə gedir.

Alınan qeyri-ionogen SAM-ların neftiyyəmə və neftdispersləmə qabiliyyətinin sınaqları nəticələrinə (cədvəl 2) əsasən demək olar ki, sintez edilmiş qeyri-ionogen SAM-lar qüvvətli neftiyyəmə qabiliyyətinə malikdirlər.

Cədvəl 2. Sintez olunmuş qeyri-ionogen SAM-ların neftiyyəmə qabiliyyəti

SAM	Distillə suyu		İçməli su		Dəniz suyu	
	τ , saat	K	τ , saat	K	τ , saat	K
100 %-li reagent						
C ₁₂ P ₂ E	0	50.6	0-1	60.8	0-1	45.5
	1-96	60.8	21-96	30.3	21-96	30.3
	168	50.6	168	11.5	168	55.2
C ₁₂ EP ₂	0-6	30.3	0	60.8	0	17.2
	24	86.8	4-6	76.0	4-6	40.5
	48	76.0	24	86.8	24	60.8
	120	22.7	48	101.3	48	76.0
	144	11.2	120	15.2	120	60.8
C ₁₄ PE	0-6	18.5	0	18.5	0-53	11.5
	24-75	24.3	1-75	17.2	75	8.6
C ₁₄ EP	0-24	40.5	0	40.5	0	30.3
	26-144	30.3	2	30.3	2-24	23.2
			24-144	22.7	26-144	16.9
5 %-li sulu dispersiya						
C ₁₂ P ₂ E	0	9.4	0-1	33.3	0-1	66.7
	1	20.3	21	60.8	21	45.5
	21	60.8	168	76.0	168	76.0
	168	40.5				
C ₁₂ EP ₂	0-4	2.0	0-168	15.6	0	20.2
					4-24	2.0
C ₁₄ PE	0	18.5	0-1	30.4	0-1	30.4
	1-6	20.3	3-27	24.3	3-6	15.6
	24-53	30.4	29-30	20.3	24-30	12.2
	75	12.2	53-75	10.1	53-75	8.7
C ₁₄ EP	0-5	16.9	0-0.5	30.3	0	22.7
	24-72	30.3	5-75	40.5	2	33.3
	144	40.5	144	30.3	5-48	22.7

C₁₂P₂E və C₁₂EP₂ SAM-ları durulaşdırılmamış halda tədqiq olunduqda ən yüksək neftiyyəmə effektivliyini hər üç suda (dəniz, içməli və distillə) C₁₂EP₂ birgə oliqomeri göstərir (müvafiq olaraq K_{maks}=76.0, 101.3, və 86.8; τ =144 saat). Bu reagentlər 5 %-li sulu dispersiya kimi istifadə edildikdə maksimal neftiyyəmə əmsalı bütün tədqiq olunmuş sularda (dəniz, içməli və distillə) C₁₂P₂E-yə məxsusdur (müvafiq olaraq K_{maks}=76.0, 76.0 və 60.8; τ =168 saat).

C₁₄PE və C₁₄EP SAM-lar durulaşdırılmamış halda tədqiq olunduqda hər üç suda (distillə, içməli və dəniz) C₁₄EP (müvafiq olaraq K_{maks}=40.5, 40.5 və 30.3, τ =144 saat) ən yüksək neftiyyəmə effekti göstərir. Həmin qeyri-ionogen SAM-lar 5 %-li sulu dispersiya kimi istifadə olunduqda distillə və içməli su mühitlərində maksimal neftiyyəmə effektivliyini C₁₄EP (hər iki suda K_{maks}=40.5, τ =144 saat), dəniz suyunda isə C₁₄PE efiri (K_{maks}=30.4, τ =75 saat) nümayiş etdirir.

Aparılan tədqiqatlar nəticəsində belə qərara gəlmək olar ki, LT/MT-yə əvvəl EXH birləşəndə (yəni C₁₂EP₂ və C₁₄EP) birgə oliqomerlər daha effektiv neftiyyə qabiliyyətini durulaşdırılmamış vəziyyətdə nümayiş etdirirlər. LT/MT-yə əvvəl PO birləşəndə (yəni C₁₂P₂E və C₁₄PE) isə SAM-lar 5 %-li sulu dispersiya halında daha qüvvətli neftiyyə xassələrinə malik olurlar.

NƏTİCƏ

LT, PO (n=2) və EXH (m=1), eləcə də MT, PO (n=1) və EXH (m=1) əsasında iki (hər turşu ilə ayrı-ayrılıqda) müxtəlif qeyri-ionogen SAM-lar sintez edilmişdir. Alınmış məhsulların strukturu ¹H-, ¹³C NMR-spektroskopiya üsulları ilə təsdiq olunmuşdur. Sintez olunmuş SAM-ların mühüm kolloid-kimyəvi parametrləri hesablanmışdır. Laboratoriya şəraitində müəyyən olunmuşdur ki, LT/MT-yə əvvəl EXH birləşəndə birgə oliqomerlər daha effektiv neftiyyə qabiliyyətini durulaşdırılmamış vəziyyətdə nümayiş etdirirlər. LT/MT-yə əvvəl PO birləşəndə isə SAM-lar 5 %-li sulu dispersiya halında daha qüvvətli neftiyyə xassələrinə malik olurlar.

İSTİFADƏ OLUNMUŞ ƏDƏBİYYAT

1. T. Gaudin, P. Rotureau, I. Pezron, G. Fayet, *Investigating the impact of sugar-based surfactants structure on surface tension at critical micelle concentration with structure-property relationships*. Journal of Colloid Interface Science, Vol. 516, p. 162-171, 2018
2. P. Kanokkarn, T. Shiina, M. Santikunaporn, S. Chavadej, *Equilibrium and dynamic surface tension in relation to diffusivity and foaming properties: Effects of surfactant type and structure*. Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 524, p. 135-142, 2017
3. N.A. Negm, A.F.M. El-Faragy, E.A.A. Halim, S.S. El-Lboudy, A.E-ShI. Ahmed, *Novel biobased nonionic surfactants: synthesis, surface activity and corrosion inhibition efficiency against aluminum alloy dissolution in acidic media*, J. Surfact. Deterg., Vol. 17, p. 1203-1211, 2014
4. L.L. Schramm, *Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*. Cambridge University Press. United Kingdom, 615 p. 2000
5. K. Holmberg, B. Jönsson, B. Kronberg, B. Lindman, *Surfactants and polymers in aqueous solution*. Second Edition. John Wiley & sons, 527 p. 2003
6. Z. Zhi-Guo, Y. Hong, *Effect of polyoxypropylene chain length on the critical micelle concentration of propylene oxide-ethylene oxide block copolymers*, J. Zhejiang Univ. Sci., Vol 6, p. 219-221, 2005
7. Sh. Yada, T. Suzuki, S. Hashimoto, T. Yoshimura, *Adsorption and aggregation properties of homogeneous polyoxypropylene-polyoxyethylene alkyl ether type nonionic surfactants*, Langmuir, Vol. 33, p. 3794-3801, 2017
8. A.D. Aga-Zade, Z.G. Asadov, M.B. Zenuz, G.A. Akhmedova, *The propoxylation of tetradecyl and pentadecyl alcohols* Pet. Chem., Vol. 41, p. 357-363, 2001
9. Z.H. Asadov, G.A. Ahmadova, R.A. Rahimov, A.Z. Asadova, İ.G. Nazarov, *Synthesis and study of nonionic surfactants based on propylene oxide and lauric acid* Russ. J. Appl. Chem., Vol. 89, p. 559-565, 2016,
10. M.J. Rosen, J.T. Kunjappu, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, fourth ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2012.

UOT:665.6/7PACS-541.15:541.183:620.3

COMPARATIVE CHARACTERISTIC OF GUNESHLI CRUDE OIL OF AZERBAIJAN AND SOME FOREIGN COUNTRIES

M. K. ISMAYILOVA, R.J. QASIMOV, M.A. BAYRAMOV, S.G. MAMMEDOV, F. N. NURMAMMEDOVA, J.E QASIMOVA-BABAYEVA

Azerbaijan National Academy of Sciences, Laboratory of Energy Consuming Radiation Processes,
Institute of Radiation Problems,

Baku, Azerbaijan

AZ 1143 Baku, Azerbaijan, B.Vahabzadeh str.9

ismayilovamehpara@gmail.com

ABSTRACT

Herein, has been presented the results of electron paramagnetic resonance investigations of free radicals in various petroleum oils from Azerbaijan (Gunashli oilfield) and some foreign countries, including Columbian, Brazilian and Arabian crude oils. The measured g-value components was used as a sensitive basis for electronic structure calculations. The existence of paramagnetic centers caused by the presence of d metals (mainly V, Ni, Fe) has not been observed in Gunashli petroleum. It was researched electron paramagnetic resonance spectroscopic parameters - line width, g factor, and the form of EPR spectra of the free radical. Comparative characteristic of different crude oils show that among up-noted petroleum only the Guneshli crude oil doesn't contain metal-porphyrin. This study demonstrates that the EPR technique is suitably applied to the detection of free radicals in crude oils.

Key Words: free radical, crude oil, EPR spectra, g-factor, Gunashli oilfield, comparative characteristic

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГЮНАШЛИНСКОЙ НЕФТИ АЗЕРБАЙДЖАНА И НЕКОТОРЫХ ЗАРУБЕЖНЫХ СТРАН

РЕЗЮМЕ

В статье представлены результаты исследования свободных радикалов с помощью электронного парамагнитного резонанса в различных нефтях из Азербайджана (Гюнашлинское месторождение) и некоторых зарубежных стран, включая Колумбийскую, Бразильскую и Арабскую сырую нефть. Измеренные значения $-g$ факторы компонента использовались в качестве чувствительной основы для расчетов электронной структуры. Наличие парамагнитных центров, обусловленных присутствием d-металлов (в основном V, Ni, Fe) не обнаружено в Гюнашлинской нефти. Исследованы спектроскопические параметры электронного парамагнитного резонанса – ширина линии, g-фактор и форма спектров ЭПР свободного радикала. Сравнительная характеристика различных нефтей показывает, что среди отмечанных нефтей только Гюнашлинская нефть не содержит металл-порфирина. Эти исследования показывают, что метод ЭПР целесообразно применять для обнаружения свободных радикалов в сырой нефти.

Ключевые слова: свободный радикал, сырая нефть, g-фактор, Гюнашлинское месторождение, сравнительная характеристика

AZƏRBAYCININ GÜNƏŞLİ NEFTİNİN XARICI ÖLKƏ NEFTLƏRİ İLƏ MÜQAYISƏLİ XARAKTERISTİKASI

XÜLASƏ

Məqalədə elektron paramaqnit rezonansın köməyilə Azərbaycan (Günəşli net yatağı) və bir sıra xarici ölkələrin, o cümlədən, Kolumbiya, Braziliya və Ərəb neftində sərbəst radikalların tədqiqinin nəticələri göstərilmişdir. Komponentlərin ölçülmüş g – faktorları elektron strukturların hesablanması üçün əsas hesab edilmişdir. Günəşli neftində d-metalların (başlıca olaraq V, Ni, Fe) iştirakı ilə yaranan sərbəst radikallar aşkar edilməmişdir. Elektron paramaqnit rezonans parametrləri – xəttin eni, g-faktor və sərbəst radikalların EPR spektrlərinin forması müəyyən edilmişdir. Müxtəlif ölkələrin neftlərinin müqayisəli xarakteristikası göstərir ki,

yalnız Günəşli neftinin tərkibində metal-porfirin mövcud deyil. Tədqiqatlar göstərir ki, EPR metodu xam neftdə sərbəst radikalların aşkar edilməsi üçün məqsədəuyğundur.

Acar sözlər: sərbəst radikal, xam neft, g-faktor, Günəşli yatağı, müqayisəli xarakteristika

INTRODUCTION

Petroleum is formed by the thermal degradation of kerogen and may also contain large amounts of asphaltenes. Asphaltenes are macromolecular compounds, comprising polyaromatic nuclei linked by aliphatic chains or rings of various lengths and sometimes by functional groups. Paramagnetic vanadyl complexes are the sensitive intrinsic probes to study qualitatively and quantitatively structural transformations of asphaltenes of heavy crude oils in-situ. In the first use of high-field electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy to characterize paramagnetic metal-organic and free radical species from crude oil samples from the Gulf of Mexico. It was able to identify for the first time the various paramagnetic species of these samples and understand their molecular structures and bonding. The investigations revealed that oil samples contain three distinct paramagnetic species: (i) an organic free radical, (ii) a [VO](2+) containing porphyrin, and (iii) a Mn(2+) containing complex. The characteristic spectral features of the vanadyl species closely resemble those of pure vanadyl porphyrin.

Although the lower-field EPR signals from the organic free radicals in fossil fuel samples have been investigated over the last 5 decades, the observed signal was featureless. In contrast, high-field EPR (up to 240 GHz) reveals that the species is a disc-shaped hydrocarbon molecule in which the unpaired electron is extensively delocalized. High-field electron nuclear double resonance experiments should provide an accurate picture of the spin density distribution for both the vanadyl-porphyrin and Mn(2+) complexes, as well as the organic free radical [1-3].

A study of vanadyl-porphyrin by electron spin resonance (ESR) was carried out looking for answers about the role that the central V=O ion plays when these kinds of molecules are present in heavy crude oils. The eigenvalues of the linear combination of atomic orbitals (LCAO) were obtained from the experimental values of g and parameters (ESR). The contributions to the molecular orbitals that describe the various energy levels of vanadyl ion were also obtained for the porphyrin species. The trends of the degree of covalent character of the metal-ligand bonds and the length of the vanadium-oxygen chemical bond are discussed in work [1]. It is interesting to note that the Fermi contact term, $K(\text{eff})$, is essentially constant for all samples investigated, and only little variation among the three different samples of oil.

The crude oil from the Gulf of Mexico shores of Louisiana and Florida have shown the presence of electron paramagnetic resonance (EPR) spectra characteristic of organic free radicals as well as transition metal ions, predominantly iron(III) and manganese(II). Two types of organic radicals were distinguished: an asphaltene radical species typically found in crude oil ($g = 2.0035$) and a new type of radical resulting from the environmental transformations of crude ($g = 2.0041-47$). Pure asphaltene radicals are resonance stabilized over a polyaromatic structure and are stable in air and unreactive. The new radicals were identified as products of partial oxidation of crude components and result from the interaction of the oxidized aromatics with metal ion centers[2].

A large number of study focus on vanadyl - porphyrins of crude oils and their investigation methods [4-22]. EPR is most suitable among these methods, because electron paramagnetic resonance (EPR) techniques do not require the diluted samples and can sense the intrinsic paramagnetic centres (PC) also in the unfractionated species, i.e., in the native environment [18,19]. Following the changes of the EPR spectroscopic parameters of PC (for example with temperature) one can gain additional information about asphaltenes.

Experimental part

Electron Paramagnetic Resonance (EPR) method is used to study paramagnet centers (ions metals and radicals) involved in chemical processes. Experimental measurements were obtained from EPR techniques ("Bruker" EMX microX) at room temperature. Parameters for signal measurement: microwave frequency 9.87 GHz, modulation frequency 100 kHz, modulation amplitude 5 G, sweep width 100G, microwave power 2.2Mw.

Irradiation was carried out for 1-300 hours at a dose rate of 10.5 Rad/ sec. (at a dose of 0.72- 259.2 kGy) at room temperature. The crude oil samples were irradiated with gamma radiation from the ^{60}Co isotope under static conditions, within vacuum sealed quartz tubes .

The crude oil was obtained from a well of platform 8 of Gunashli field in Balakhani X Horizon in Azerbaijan. For comparison was used Brazilian oil (Campos Basin in the state of Rio de Janeiro), Arabian oil (Arabian light crude oil) and Colombian oil (Cusiana crude oil).

Results and discussion

Fig. 1 shows the EPR spectra for samples of Gunashli crude oil. The existence of paramagnetic centers in petroleum is generally caused by the presence of d metals (mainly V, Ni, Fe) and stable carbon centered "free" radicals (FR). It is established that the majority of the organic free radicals are concentrated in the structure of a condensed polyaromatic core of asphaltene molecule while the metals locate in the polar fractions (both resin and asphaltene), with a further majority concentrated in the asphaltenes. From the spectrum in fig.1 it can be obtained that, g factor for free radical is 2.0044 ± 0.0002 ; and line width $\Delta B = 5.27 \text{ G} \pm 0.05$.

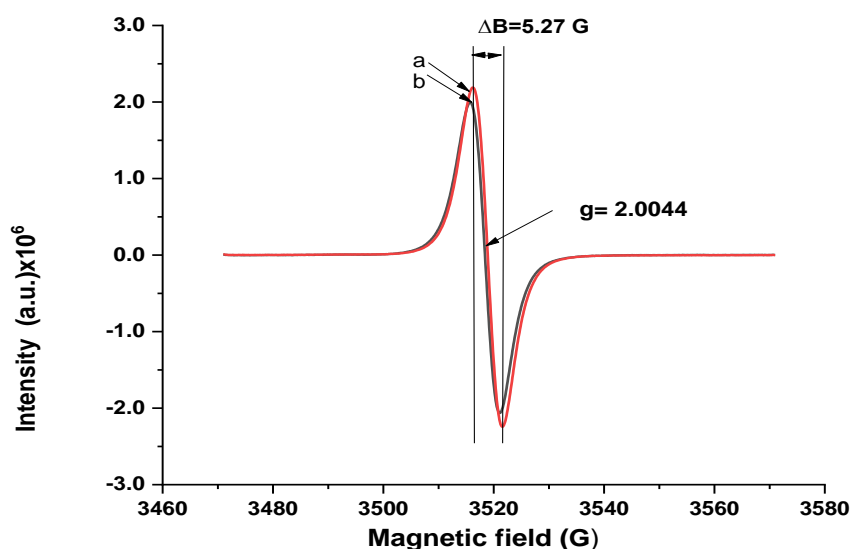


Fig.1. EPR spectra of Gunashli crude oil in an extended magnetic field

To try to understand the free radical line, Arabian crude oil (Arabian Light Crude Oil) and Colombian crude oil (Cusiana Crude oil) were studied by EPR in X- (9 GHz), Q- (34 GHz), and W- bands (34 GHz)[22-24].The spectra obtained at different frequencies are shown in Fig. 2 and Fig. 3.

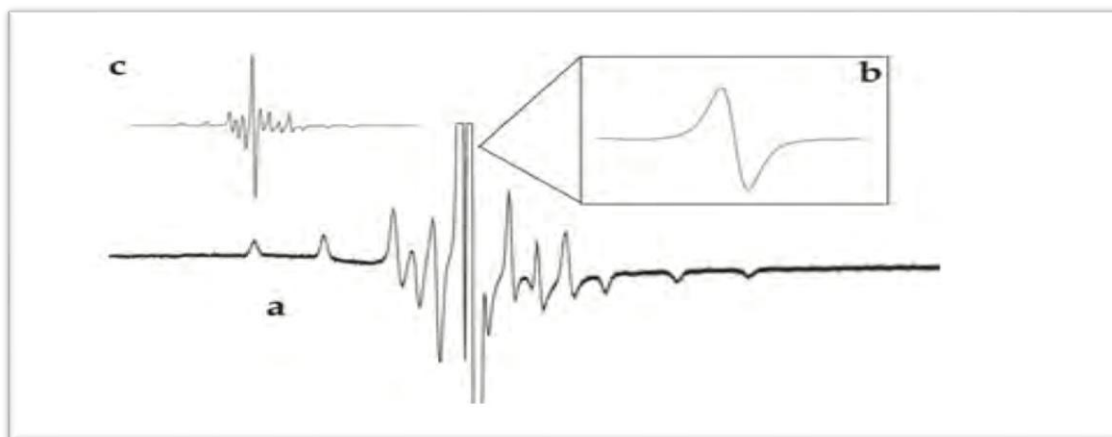


Fig. 2. a)EPR spectrum for Brazilian crude oil; b) Signal of the free radical; c) Simulated spectrum for VO₂⁺

The EPR spectra of crude oils show signals of two different paramagnetic centers, namely, the vanadyl group VO₂⁺ and free radical [22-26]. These are overlapped in the same magnetic field range (Fig. 2a), being the very intense central line associated with organic free radical (Fig. 2b)

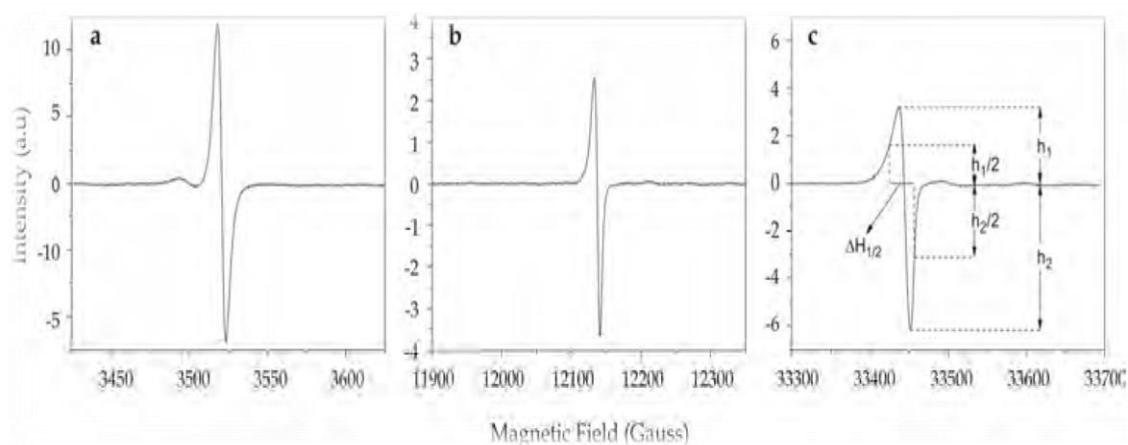


Fig. 3. Free radical EPR spectra of Arabian crude oil at room temperature obtained in: a X- band; b Q- band; c W- band; $\Delta H_{1/2}$ is the half height separation of the EPR derivative peak and ΔH_{pp} is the separation of the EPR derivative peak.

Asymmetrical lines of the free radical were observed in all EPR spectra (Figs. 3 and 4). However, asymmetry was more pronounced in the spectra obtained in the W- band (Figs. 3c and 4c). The asymmetry in the line is due to the superposition of all the possible orientations of the paramagnetic species in the system and to the contributions of different chemical species that interact with the unpaired electron[22-26].

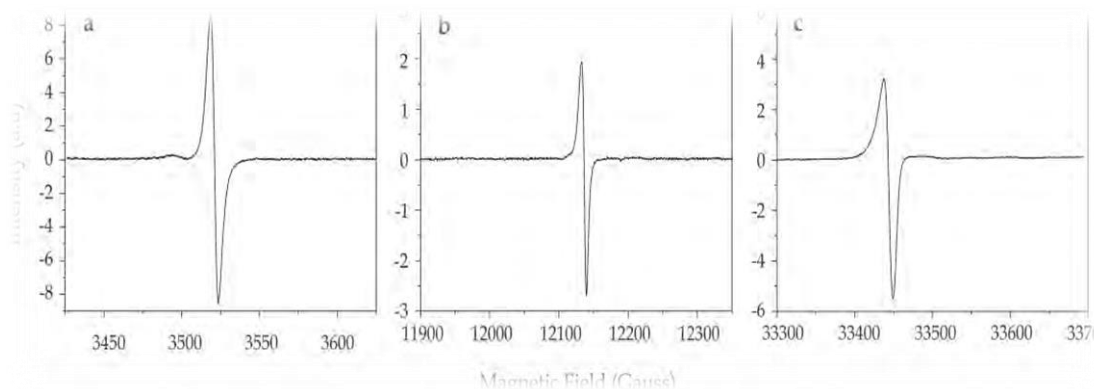


Fig.4. Free radical EPR spectra of Colombian crude oil at room temperature obtained in: a) X- band; b) Q- band; c) W- band

A comparison of EPR spectra (Fig.1-4) demonstrated that, Gunashli crude oil 's EPR spectra has one peak, assigned to organic free radical.

Authors in work [26] discussed the degradation of several oilfields' petroleum by EPR method. The photochemical weathering of Brazilian oil (Campos Basin in the state of Rio de Janeiro), Arabian oil (Arabian light crude oil), and Colombian oil (Cusiana crude oil), as a film over seawater, was monitored by EPR. Crude oil absorbs sunlight in the ultraviolet, visible and near infrared, as reported by Nicodemet al.[27-29]. Samples were irradiated by exposure to sunlight. No variations in g-factor were observed in non-irradiated samples for any of the paramagnetic species (Table). The g-factor determined for the free radical signal in Brazilian oil (Campos Basin in the state of Rio de Janeiro) was 2.0045 ± 0.0001 , suggesting the presence of phenoxy radicals, i.e. radicals partially localized in aromatic systems due to the oxygen. There was no variation in the g-factor values for the free radical.

In asphaltenes the hyperfine interaction is generally between the electron spin delocalized in an aromatic π orbital and the nuclear magnetic moments of H attached to the aromatic C. The line width broadening of the free radical cannot be attributed unequivocally to the unresolved hyperfine structure of the EPR spectrum. In petroleum asphaltenes, the effects of the aromaticity and the different degrees of substitution on the line width and the line shape probably overlap, and different number of spins can also contribute to the line width by dipolar interaction (Scotti and Montanari, 1998) [30].

The fact that Arabian oil ($g = 2.0033$) presents a heteroatom weight percentage of 2.79%, smaller than Colombian oil (19.77% wt), and the fact that nitrogen and sulfur are located mainly in the aromatic systems in crude oil indicate that this oil is less aromatic than the Colombian oil ($g = 2.0030$). Another important fact obtained by EPR is that Colombian oil presents 19.6% wt of nitrogen and since this heteroatom is related mainly with porphyrinic and non-porphyrinic systems in petroleum asphaltenes, it is possible to affirm that the oil of Colombian origin has a larger asphaltene fraction than Arabian oil. The line width ΔH_{pp} of the free radical signal was 5.2 ± 0.1 Gauss for Arabian crude oil and 5.3 ± 0.1 Gauss for Colombian crude oil. Observations revealed that irradiation reduces the aromaticity of crude oil (Colombian and Arabian), degrading porphyrin complexes and at least partially destroying asphaltene fraction of oil [25,26]. The different values obtained experimentally for the g -parameter represent structural differences in the distribution of the ligands around the VO_2^+ in complexes. But the irradiated Gunashli crude oil's EPR spectra demonstrated that radiation doesn't influence on g-value and line width ΔB (Fig.4).

Table . EPR g values for the paramagnetic species of Brazilian crude oil at room temperature.

Specimen	g-factor	Sample	0 h	2 h	5 h	20 h	40 h	60 h	100 h
VO ²⁺	av	NI ^a	1.9675	1.9682	1.9685	1.9685	1.9685	1.9685	1.9685
		I ^b	1.9675	1.9690	1.9690	1.9690	1.9700	1.9700	1.9705
	a±.	NI	1.9873	1.9870	1.9870	1.9872	1.9875	1.9875	1.9875
	a±	I	1.9873	1.9873	1.9877	1.9880	1.9885	1.9889	1.9889
	do	NI	1.9807	1.9807	1.9808	1.9810	1.9812	1.9812	1.9812
	do	I	1.9807	1.9812	1.9815	1.9817	1.9823	1.9826	1.9828
Free radical	a	NI	2.0045	2.0045	2.0045	2.0045	2.0045	2.0045	2.0045
	a	I	2.0045	2.0045	2.0045	2.0045	2.0045	2.0045	2.0045

^aNon-irradiated.

^bIrradiated.

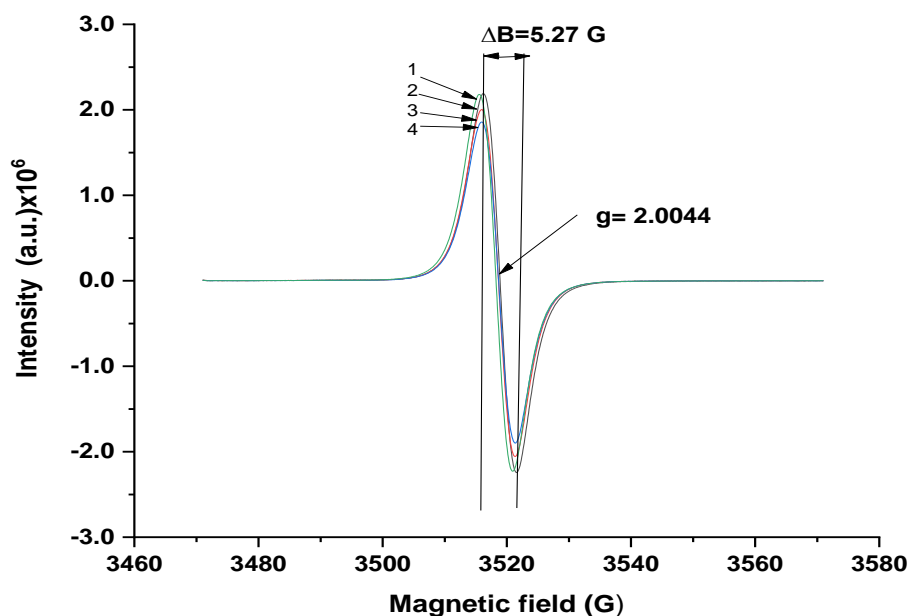


Fig.2. EPR spectra of irradiated at difference dose values oil : 1) crude oil; 2) 5.12kGy; 3) 129.6 kGy 4) 259.2 kGy

Therefore, the irradiation does not influence the chemical substance of the paramagnet centers assigned to free radicals of Gunashli crude oil.

Conclusion

As a result of research , it was fund that Gunashli crude oil unlike other petroleum (Russian , Brazilian , Colombian and Arabian),does not contain vanadyl – porphyrins and d-elements.

The EPR technique proved to be useful in the characterization of the molecular structure of asphaltenes in crude and by-product oil. The EPR parameters are able to reveal changes of the photochemical nature in the oil under the effect of sunlight, gamma-rays or in some specific wavelength. This spectroscopy technique can be further explored and, consequently,

applied in the monitoring of petroleum . The permanence of toxic aromatic components of petroleum can be evaluated not only through quantitative chromatographic methods, but also using nondestructive and more economical qualitative methods.

References

1. V. Ramachandran, J. Van Tol, A. M. Mckenna, R. P. Rodgers. High Field Electron Paramagnetic Resonance Characterization of Electronic and Structural Environments for Paramagnetic Metal Ions and Organic Free Radicals in Deepwater Horizon Oil Spill Tar Balls. *Analytical Chemistry* 87(4), 2015.
2. Dechaine G.P., Cray M.R. Chemistry and association of vanadium compounds in heavy oil and bitumen and implications for their selective removal. *Energy Fuels*, 2010, 24 pp 2795-2808.
3. Espinosa M.P., Electron Spin Resonance and electronic structure of vanadyl –porphyrin in heavy crude oils. *Inorg. Chem.* 40 (18) pp 4543-4549, 2001
4. Gourier D, Delpoux O, Bonduelle A. et al. EPR, ENDOR, and HYSCORE study of the structure and the stability of vanadyl-porphyrin complexes encapsulated in silica: potential paramagnetic biomarkers for the origin of life. *J Phys Chem B.* 2010;114(10):3714-25.
5. M W Makinen, D Mustafi. The vanadyl ion: molecular structure of coordinating ligands by electron paramagnetic resonance and electron nuclear double resonance spectroscopy. *Met Ions Biol Syst.* 1995;31:89-127.
6. F.A. Walker. Pulsed EPR and NMR spectroscopy of paramagnetic iron porphyrinates and related iron macrocycles: how to understand patterns of spin delocalization and recognize macrocycle radicals. *Inorg Chem.* 2003, 42(15):4526-44.
7. Zhitong Lu, Ruizhong Hu, Tao Han, Hanjie Wen. Control of V accumulation in organic-rich shales by clay-organic nanocomposites. *Chemical Geology* 2021, 567, 120100.
8. F. Zheng, Y. Zhang, Y. Zhang, Y. Han, Aggregation of petroporphyrins and fragmentation of porphyrin ions: Characterized by TIMS-TOF MS and FT-ICR MS. *Fuel* 2021, 289, 119889.
9. F. Zheng, Q. Shi, G. Salvato Vallverdu, Fractionation and Characterization of Petroleum Asphaltene: Focus on Metalopetroleumics. *Processes* 2020, 8 (11), 1504.
10. N. A. Mironov, D. V. Milordov, G. R. Abilova, S. G. Yakubova, Methods for Studying Petroleum Porphyrins (Review). *Petroleum Chemistry* 2019, 59 (10), 1077-1091.
11. E. B. Yatsishina, V. M. Pozhidaev, O. A. Vasilyeva, O. P. Dyuzheva et al., The determination of the origin of natural bitumen in mummifying resins of Ancient Egyptian mummies from the collection of the Pushkin Museum of Fine Arts. *Fine Chemical Technologies* 2019, 14 (4), 45-58.
12. Y. Zhang, F. Schulz, B. McKay Rytting et al., Elucidating the Geometric Substitution of Petroporphyrins by Spectroscopic Analysis and Atomic Force Microscopy Molecular Imaging. *Energy & Fuels* 2019, 33 (7), 6088-6097.
13. Y. Zhang, F. Schulz, B. McKay Rytting, Clifford C. Walters, et al., Elucidating the Geometric Substitution of Petroporphyrins by Spectroscopic Analysis and Atomic Force Microscopy Molecular Imaging. *Energy & Fuels* 2019, 33 (7), 6088-6097.
14. M. S. Hernández, D. S. Coll, P. J. Silva. Temperature Dependence of the Electron Paramagnetic Resonance Spectrum of Asphaltenes from Venezuelan Crude Oils and Their Vacuum Residues. *Energy & Fuels* 2019, 33 (2), 990-997.
15. G. Gascon, V. Vargas, L. Feo et al. Size Distributions of Sulfur, Vanadium, and Nickel Compounds in Crude Oils, Residues, and Their Saturate, Aromatic, Resin, and Asphaltene Fractions Determined by Gel Permeation Chromatography Inductively Coupled Plasma High-Resolution Mass Spectrometry. *Energy & Fuels* 2017, 31 (8), 7783-7788.
16. Q. Cui, K. Nakabayashi, X. Ma et al. Studying Rotational Mobility of V=O Complexes in Atmospheric Residues and Their Resins and Asphaltenes by Electron Spin Resonance. *Energy & Fuels* 2017, 31 (5), 4748-4757.
17. J. A. Nesbitt and Matthew B. J. Lindsay. Vanadium Geochemistry of Oil Sands Fluid Petroleum Coke. *Environmental Science & Technology* 2017, 51 (5), 3102-3109.

18. T.Biktagirov, M.Gafurov, G.Mamin et al. In Situ Identification of Various Structural Features of Vanadyl Porphyrins in Crude Oil by High-Field (3.4 T) Electron–Nuclear Double Resonance Spectroscopy Combined with Density Functional Theory Calculations. *Energy & Fuels* 2017, 31 (2) , 1243-1249.
19. M.R. Gafurov , M.A. Volodin , A.A. Rodionov EPR study of spectra transformations of the intrinsic vanadyl-porphyrin complexes in heavy crude oils with temperature to probe the asphaltenes' aggregation. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2018. 166. 363-368.
20. He Liu, Jun Mu, Zongxian Wang et al. Characterization of Vanadyl and Nickel Porphyrins Enriched from Heavy Residues by Positive-Ion Electrospray Ionization FT-ICR Mass Spectrometry. *Energy & Fuels* 2015, 29 (8) , 4803-4813.
21. F.Marcano, R. Flores, J.Chirinos, M. A. Ranaudo . Distribution of Ni and V in A1 and A2 Asphaltene Fractions in Stable and Unstable Venezuelan Crude Oils. *Energy & Fuels* 2011, 25 (5) , 2137-2141.
22. Di Mauro E., Guedes C. L. B. , Nascimento O. R. (2005). Multifrequency (X-band to W -band) CW EPR of the Organic Free Radical in Petroleum Asphaltene. *Applied Magnetic Resonance*, Vol. 29, No. 4, 2005, pp. 569-575.
23. Di Mauro E., Guedes C. L. B. ,Piccinato M. T. (2007). EPR of Marine Diesel. *Applied Magnetic Resonance*, Vol. 32, No. 3, 2007, pp. 303-309,
24. Guedes C. L. B., Di Mauro E., AntunesV. ,Mangrich, A. S. (2003). Photochemical Weathering Study of Brazilian Petroleum by EPR Spectroscopy. *Marine Chemistry*, Vol. 84, No. 1, pp. 105-112,
25. GuedesC. L. B., Di Mauro E., Campos A.et.al(2006). EPR and Fluorescence Spectroscopy in the Photodegradation Study of Arabian and Colombian Crude Oils. *International Journal of Photoenergy*, Vol. 2006, No. 1, (2006), 48462, pp. 1-6,
26. Guedes C. L. B., Di Mauro E., Mangrich A. S., RamoniM. ,Antunes V. (2001). Study of the Photodegradation of Oil by Electronic Paramagnetic Resonance, In: *Série Ciência-Técnica-Petróleo, Seção Química, CD-R 3 145-154*,
27. Nicodem, D. E., Fernandes M. C. Z., Guedes C. L. B. ,Correia R. J. (1997). Photochemical Processes and the Environmental Impact of Petroleum Spills. *Biogeochemistry*, Vol. 39, No. 2, (1997), pp. 121–138,
28. Nicodem D. E., Guedes C. L. B. ,Correia R. J. (1998). Photochemistry of Petroleum I. Systematic Study of a Brazilian Intermediate Crude oil. *Marine Chemistry*, Vol. 63, No. 1-2, (1998), pp. 93–104,
29. Nicodem D. E., Guedes C. L. B., Fernandes M. C. Z., Severino et al. (2001). J.Photochemistry of Petroleum. *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*, Vol. 26, No. 2-3, pp. 219–238,
30. ScottR. , Montanari L. (1998). Molecular Structure and Intermolecular Interaction of Asphaltenes by FI-IR, NMR, EPR, In: *Structures and Dynamics of Asphaltenes*, Oliver C. Mullins and Eric Y. Sheu, pp. 79–113, Plenum Press, New York, United State of America

UOT:543.4:542.61:546.812

NEW SIMPLE SPECTROPHOTOMETRIC METHOD FOR THE DETERMINATION OF TRACE LEVEL COPPER (II) IN OIL WATER SAMPLES

P.R. MAMMADOV

Baku State University

Baku, Azerbaijan

poladazer@gmail.com

ABSTRACT

A very simple, highly selective and non-extractive spectrophotometric method for the determination of trace amounts copper(II) has been developed. Cu(II) with 1- [2- (allylamino) -1-methylethyl] thiocarbamide the rapid reacts to form orange complex and also it to form to form brownish complexes in presence of the phenanthroline and α, α' -dipyridine. The absorption spectra of the Cu(II)- AMTIC, Cu(II)-AMTIC- Phen and Cu(II) -AMTIC - α, α' -dip systems is a curve with the maximum absorbances at 415 nm, 437 nm and 443 nm and molar absorption coefficients of $1.95 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $2.94 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ and $2.81 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, respectively. The proposed methods was successfully used in the determination of Cu(II) in several synthetic mixtures and oil water samples. The relative standard deviation ($n = 5$) was 0%–2.0%, for Cu(II), indicating that this methods are highly precise and reproducible. The results obtained agree well with results of analyzed samples by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES).

Keywords: spectrophotometry, copper, 1- [2- (allylamino) -1-methylethyl] thiocarbamide, phenanthroline (Phen) and α, α' -dipyridine

НОВЫЕ ПРОСТЫЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЛЕДОВЫХ КОЛИЧЕСТВ СЕРЕБРА (I) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ 1- [2- (АЛЛИЛАМИНО) -1-МЕТИЛЭТИЛ] ТИОКАРБАМИДА В ПРИСУТСТВИИ ГИДРОФОБАМИНОВ

РЕЗЮМЕ

Была разработана очень простой, высокоселективный и неэкстрактивный спектрофотометрический метод определения следовых количеств меди (II). Cu(II) с 1- [2- (аллиламином) -1-метилэтил] тиокарбамидом быстро реагирует с образованием коричнево-желтого комплекса, а также с образованием коричневых комплексов в присутствии фенантролина (Phen) и α, α' - дипиридина (α, α' - дип). Спектры поглощения систем Cu(II) – AMTIC, Cu(II) -AMTIC-Phen и Cu(II) -AMTIC - α, α' -дип представляют собой кривую с максимальными значениями поглощения при 415 нм, 437 нм и 443 нм и молярными коэффициентами поглощения $1,95 \cdot 10^4 \text{ л. моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$, $2,94 \cdot 10^4 \text{ л. моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$ и $2,81 \cdot 10^4 \text{ л. моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$ соответственно. Предложенные методы были успешно использованы при определении Cu(II) в нескольких синтетических смесях. Относительное стандартное отклонение ($n = 5$) составляло 0% –2,0% для Cu(II), что указывает на высокую точность и воспроизводимость этих методов. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами анализа образцов оптической эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES).

Ключевые слова: спектрофотометрический, Cu(II), определение, 1- [2- (аллиламином) -1-метилэтил] тиокарбамид, фенантролин и α, α' - дипиридин.

YENİ SADƏ SPEKTROFOTOMETRİK ÜSULLA Cu (II) İONUNUN NEFT SULARINDA TƏYİNİ XÜLASƏ

Mis (II) ionun mikro miqdarını təyin edilməsi üçün çox sadə, həssas, yüksək seçicilikli və qeyri-ekstraksiyalı spektrofotometrik metodika işlənilib hazırlanmışdı. Cu(II) ionu 1- [2- (alilamino) -1-metiletill] tiokarbomid (AMTIC) ilə sürətlə reaksiyaya girərək qəhvəyi-sarı rəngli kompleks əmələ gətirir və həmçinin fenantrolin və α, α' -dipiridinləşir. Cu(II)-AMTIC- Phen və Cu(II)-AMTIC- α, α' -dip sistemlərinin işıq udma spektrlərində maksimumlar 437 nm və 443 nm dalğa uzunluqlarında müşahidə olunur və molyar udma əmsalları isə uyğun olaraq $2.94 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ and $2.81 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ qiymətlər alır. Təklif olunan metodikalar misin(II) bir neçə sintetik qarışıqlarda və neft sularında təyininə uğurla tətbiq olunmuşdu. Nisbi standart

kənara çıxma Cu(II) təyini üçün 0% -2.0% olmağı, bu üsulların yüksək dəqiqliyinin və təkrarlılığının olduğunu göstərir. Alınan nəticələr induktiv əlaqəli plazma optik emissiya spektrometriyası (ICP-OES) üsulu ilə nümunələrin analizinin nəticələri ilə müqayisə edilmişdi.

Açar sözlər: spektrofotometrik, Cu(II), təyin, 1- [2- (alilamino) -1-metiletil] tiokarbamid, fenantrolin və α, α' - dipiridin.

Introduction

A copper is used as a conductor of heat and electricity, as a building material, and as a constituent of various metal alloys, such as sterling silver used in jewelry, cupronickel used to make marine hardware and coins, and constantan used in strain gauges and thermocouples for temperature measurement. Although copper(II) ions are extremely important for several biological processes, their levels in some. While trace copper ions(II) promote rancidity and off-flavors in nutrients, copper accumulation in the liver is a characteristics of Wilson's disease, producing neurological and psychiatric defectssituations are indications of a problem or disease in many living systems or environments. Therefore, it is clear that in the arsenal of analyststhere must be simple and rapid methods to determine copper in a wide concentration range with the highest possible sensitivityaccuracy[1].

A simple sensitive and selective methods for determination of trace copper has been required. Sophisticated techniques, such as inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) [2-4], inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) [5-6], inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) [7-8], atomic absorption spectrophotometry (AAS) [9-10], electrochemical [11-13] and spectrophotometry [14-15] have widely been applied to the determination of copper in various samples. Some factors such as initial cost of instrument, technical know-how, consumable and costly maintenance of technique restrict the wider applicability of spectrophotometric methods, particularly in laboratories with limited budget in developing countries and for field work. In the literature wide variety of spectrophotometric methods for determination of Cu(II) have been reported, each chromogenic system has its advantages and disadvantages with respect to sensitivity, selectivity and convenience [16-24]. Many reagents used in photometric methods for the determination of Cu(II) contain sulfur in the molecule. Therefore, the synthesis of new sulfur content of organic reagents, the study of their complexation with Cu(II) is an urgent task. In this work, a reagent 1- [2- (allylamino) -1-methylethyl] thiocarbamide (AMTIC) was synthesized according to the method of [25] and a color reaction of AMTIC with Cu(II) and in the presence of hydrofob amines - phenanthroline (Phen) and α, α' - dipyridine was carefully studied. The aim of present study is to develop a simpler spectrophotometric method for the trace determination of Cu(II) with AMTIC and in the presence of hydrofob amines- phenanthroline and α, α' - dipyridine solutions.

Experimental Section

Instrumentation

The absorbance of solutions was measured with a Perkin Elmer (United States) (Model: Lambda-40) double-beam UV/VIS spectrophotometer and with a KFK-2 photoelectrocolorimeter (Russia), with 1 cm matched quartz cells. The pH values of solutions was controlled on the ionomer I-121 with glass electrode customized by standart bufer solutions.

A Perkin Elmer (United States) (Model: Optima-2100DV) Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer (ICP-OES) was used for comparing the results.

Chemicals and reagents

All chemicals solvents used were of analyticalreagent grade or the highest purity available. Doubly distilled de-ionized water was usedthroughout. Glass vessels were cleaned by soakingin acidifi ed solutions of KMnO_4 or $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, followedby washing with concentrated HNO_3 andrinsed several times with deionized water.

Copper(II) standard solutions (10^{-2} M)

A 10^{-2} M 100 ml stock solution ofcopper(II) was prepared by dissolving 0.06355 g of copper(purity 99.98%) in nitric acid by warming, evaporating the solution to dryness, dissolvingthe residue in hydrochloric acid, evaporating thesolution to half its volume, cooling and dilutingwith water to 100 ml in calibrated flask . Working solutions were prepared by appropriate dilution of standard solutionwith water.

1- [2- (allylamino) -1-methylethyl] thiocarbamide

The 1- [2- (allylamino) -1-methylethyl] thiocarbamidereagent was synthesized according to the known method [25]. The NMR spectroscopic data of 1- [2- (allylamino) -1-methylethyl] thiocarbamide: ^1H NMR spektrum:(CCL_4 , δ .m.h) 9.48s(2H, NH_2), 7.21d(1H, NH), 3.22m(2H, CH_2), 2.01m (1H, NH), 2.64-2.89 d(2H, CH_2), 1.50-3.03 m (1H, CH), 1.10 s (3H, CH_3), 1.10 s (3H₁, CH_3), 5.15 m (1H-C-N- sis), 5.17m (1H₁-C-N-trans), 5.83 m (1H-C-N). ^{13}C NMR Spektrum: 186, 52.0, 53.7, 55.5, 116.2, 134.2, 184.7.

The solution of 1- [2- (allylamino) -1-methylethyl] thiocarbamidereagent was prepared by dissolving the requisite amount of AMTICin a known volume of ethanol. More dilute solution of the reagent was prepared as required.

Phenanthroline (Phen)and α, α' - dipyridine (α, α' - dip)

$1 \cdot 10^{-2}$ M solutions of phenanthroline and α, α' - dipyridine was preparing by dissolving the requisite amounts of these substancies in distilled water and ethanol(1:1).

Aqueous ammonia solution

A 100 ml solution of aqueous ammonia was prepared by diluting 10 ml of concentrated NH_3 (28%–30%) ACS grade with distilled water. The solution was stored in a glass bottle.

EDTA solution

A 100 ml stock solution of EDTA (0.1% w/v) was prepared by dissolving 128 mg of ethylenediaminetetraacetic acid, disodium salt dehydrate in 100 ml distilled water.

Other solutions

Solutions of a large number of inorganic ions and complexing agents were prepared from their grade, or equivalent grade, water soluble salts.

RESULTS AND DISCUSSION

Copper (II) ion with 1- [2- (allylamino) -1-methylethyl] thiocarbamide the rapid reacts to form orange complex and also it to form brownish complexes in presence of phenanthroline and α, α' - dipyridine solutions.

Absorption spectra

The absorption spectra of the Cu(II)- AMTIC is a curve with the maximum absorbance at 4415 nm and an average molar absorption coefficient of $1.95 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ in aqueous media.

The absorption spectra of the Cu(II) – AMTIC- Phen and Cu(II) – AMTIC- α,α' -dipsystems is a curve with the maximum absorbances at 437 nm and 443 nm and average molar absorption coefficients of $2.94 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ and $2.81 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ in micellar media, respectively (Figure 1).

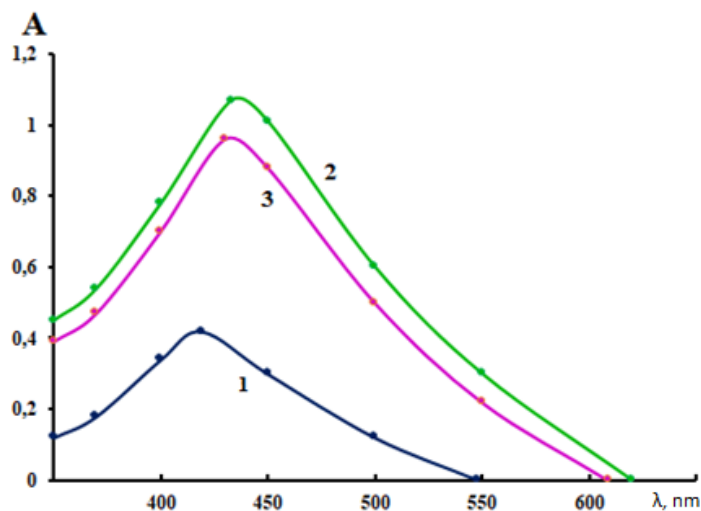


Figure 1. Absorption spectra of Cu(II)- AMTIC(1), Cu(II)-AMTIC- α,α' -dip (2) and Cu(II)-AMTIC- Phen(3).

Effect of acidity. Of the various pH 0-12 studied, pH 4.9,0-6,2 found to be the best acid for the Cu(II) AMTIC system and pH 4,2-5,6 found to be the best acid for the Cu(II)AMTIC- Phen and Cu(II)AMTIC- α,α' -dip systems at room temperature (25 ± 5) $^{\circ}\text{C}$. The absorbance of the reagent solution and the all systems depends on the medium pH; therefore, the absorption spectra are studied relative to a blank experiment against the background of control experiment (AMTIC and AMTIC+X), which was prepared in the same conditions (Figure 2.).

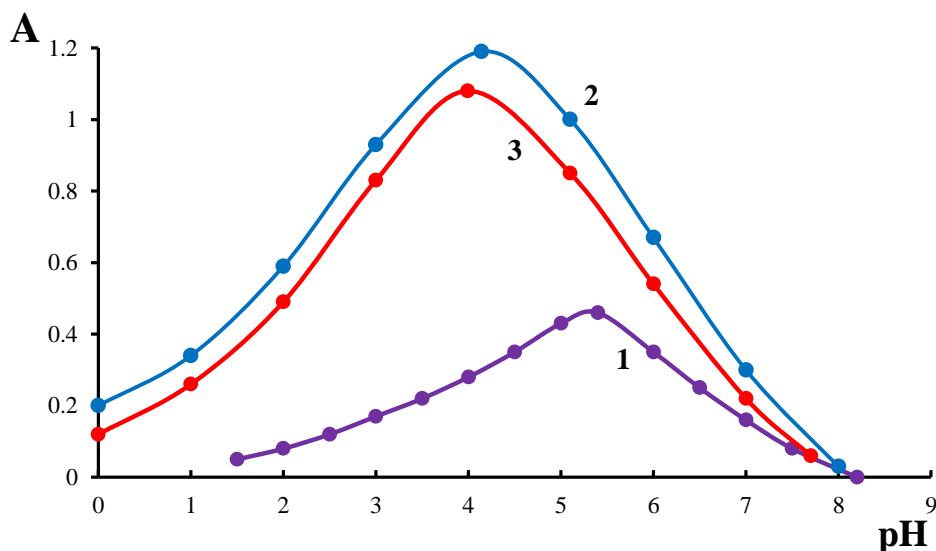


Figure 2. Effect of acidity. Cu(II)- AMTIC(1), Cu(II)-AMTIC- α,α' -dip (2) and Cu(II)-AMTIC- Phen(3).

Effect of time. The reaction is fast. Constant maximum absorbance was obtained after 10 min for Cu(II) – AMTIC system in aqueous media and 5 min for Cu(II) – AMTIC- Phen and Cu(II) – AMTIC- α,α' -dipsystems in micellar media, respectively. The reaction is fast. There were dilution to volume of systems at room temperature (25 ± 5) $^{\circ}\text{C}$ and remained strictly unaltered for 24 h.

Effect of temperature. The absorbance at different temperatures, 0–80°C, of a 25 ml solution of all systems was measured according to the standard procedure. The absorbance was found to be strictly unaltered through-out the temperature range of 10–40°C. Therefore, all measurements were performed at room temperature (25 ±5)°C.

Stoichiometry. The component ratio in the complexes was found using the isomolar series method, the relative yield method by Starik and Barbanel and the equilibrium shift method . All the methods showed that the component ratio were 1:2 in the Cu(II)- AMTIC system and 1:2:1 in the Cu(II)- AMTIC-Phen and Cu(II) – AMTIC- α,α' -dipsystems.The number of protons displaced upon complexation was determined by the Astakhovs method and the indicated component ratio in the complexes was confirmed.

Effect of the reagent andphenanthroline and α,α' - dipyridine concentration. Different molar excesses of AMTIC and phenanthroline and α,α' - dipyridine were added to a fixed Cu(II) concentration and the absorbance was measured according to the standard procedure. It was observed that a 1 mkg/ml of copper metal (optical path 1 cm in length), the reagent and phenanthroline and α,α' - dipyridine molar ratios produced a constant absorbance of Cu(II)-AMTIC-Phen and Cu(II)-AMTIC- α,α' -dipsystems. For all subsequent measurements, 2 ml of 2·10⁻⁴ M AMTIC reagent and 4ml of 2·10⁻⁴ M phenanthroline and α,α' - dipyridine was added.

Analytical performance of the methods

Calibration curve

The effect of metal concentration was studied over 0.01–100 mkg m l⁻¹, distributed in four different sets (0.01–0.1, 0.1–1, 1–10 mkg ml⁻¹) for convenience of the measurement. The absorbance was linear for 0.25 –2.07 mkg ml⁻¹ of Cu(II) in the Cu(II)- AMTIC system and 0.12–2.56 mkg ml⁻¹ and 0.18–2.45 mkg ml⁻¹ of Cu(II) in the Cu(II)-AMTIC- Phen and Cu(II)-AMTIC- α,α' -dipsystems, respectively. From the slope of the calibration graph, the average molar absorption coefficient was found to be 1.95·10⁴ l mol⁻¹ cm⁻¹ for Cu(II)- AMTIC system and 2.94·10⁴ l mol⁻¹ cm⁻¹ and 2.81·10⁴ l mol⁻¹ cm⁻¹ in the Cu(II)-AMTIC- Phen and Cu(II) – AMTIC- α,α' -dipsystems, respectively. The selected analytical parameters obtained with the optimization experiments are summarized in Table 1.

Table 1. Selected analytical parameters obtained by optimization experiments.

Parameters	Studied range	Selected value		
		Cu(II)- AMTIC	Cu(II)- AMTIC- Phen	Cu(II)-AMTIC- α,α' - dip
Wavelength, λ_{max} (nm)	200-800	415	437	443
Wavelength , λ_{opt} (nm)	-	400	440	440
pH	0 - 12	5-6	4-5	4-5
Time , h	1 - 24h	5 - 10 min	5-6 min.	5-6 min.
Temperature , °C	0 - 80°C	25 ± 5°C	25 ± 5°C	25 ± 5°C
Cu(II): AMTIC:X	1:10- 10:1	1:2	1:2:1	1:2:1
Molar absorption coefficient , l mol ⁻¹ cm ⁻¹	-	1.95·10 ⁴	2.94·10 ⁴	2.81·10 ⁴
Linear range, mkg ml ⁻¹	0.01-10	0.25 –2.07	0.12–2.56	0.18–2.45
lg β	-	10.23	12.56	11.78
Sandell's sensitivity ,mkg cm ⁻²	0.1 - 10	7	5	5
Relative Standard	0 -5	0 -2	0 -2	0 -2

Precision and accuracy

The precision of the present method was evaluated by determining different concentrations of Cu(II) (each analyzed at least five times). The relative standard deviation ($n = 5$) was 0%–2.0%, for 0.1–8 mkg of Cu(II), indicating that this method is highly precise and reproducible. The Sandell's sensitivity for Cu(II) were found to be 7 mkg cm^{-2} in Cu(II)- AMTIC system and 5 mkg cm^{-2} , 5 mkg cm^{-2} in the Cu(II)-AMTIC- Phen and Cu(II)-AMTIC- α,α' -dip systems, respectively.

Effect of foreign Ions

The effect of foreign ions on complexation of Cu(II) with AMTIC in the absence and in the presence of third components. It was found that in the presence of third parties the selectivity of the reactions of complexation increases significantly (Table 2). These reagents are more selective for spectrophotometric determination of nickel for Cu(II) in comparison with the reagents known from literature [26]. The effect of cations, anions and complexing agents on the determination of only 1 mkg ml^{-1} of Cu(II) was studied. The criterion for interference was an absorbance value varying by more than 5% from the expected value for Cu(II) alone. The results are given in Table 2.

Table 2. Tolerance limits of foreign ions, tolerance ratio [Species(x)]/Cu (w/w).

Species x	Cu(II)-AMTIC	Cu(II)-AMTIC- Phen	Cu(II)AMTIC- α,α' - dip	[26]
Na(I)	210	285	260	100
K(I)	220	300	270	100
Mg(II)	270	350	330	100
Ca(II)	270	350	330	100
Cr(III)	255	340	340	70
Fe(III)	60	80	80	10
Sr(II)	80	100	95	100
Cd(II)	200	290	280	100
Hg(II)	210	315	300	100
Mo(II)	210	285	280	10
As(III)	260	340	330	100
Zn(II)	235	280	280	100
Ba(II)	200	260	260	10
Al(III)	75	130	125	100
Cs(III)	225	295	290	100
Pb(II)	60	100	100	10
Ni(II)	100	140	120	10
Pb(II)	195	230	215	10
Cl ⁻	750	70	70	1000
C ₂ O ₄ ²⁻	240	270	270	1000
CH ₃ COO ⁻	40	70	70	500
PO ₄ ³⁻	140	170	160	500
CN ⁻	110	130	130	500

Applications

The Cu(II) – AMTIC- α,α' -dip system was successfully applied to the determination of Cu(II) in a series of synthetic mixtures of various compositions (Table 3).

Determination of Cu(II) in synthetic mixtures

Several synthetic mixtures of varying compositions containing Cu(II) and diverse ions of known concentrations were determined by the present method using EDTA as a masking agent;

and the results were found to be highly reproducible. The results of synthetic mixtures analyses by the spectrophotometric method were found to be in excellent agreement with those obtained by ICP-OES. The results are given in Table 3. Accurate recoveries were achieved in all solutions.

General Procedure

To synthetic mixtures samples of varying compositions containing 1-2 mkg ml⁻¹Cu(II) in 25 ml volumetric flask was mixed with 2 ml of 2·10⁻⁴ M AMTIC reagent solution and 4ml of 2·10⁻⁴α,α'-dipsolution followed by the addition of 5 ml stock solution of EDTA (0.1% w/v). The mixture was diluted up to the mark with pH 5 buffer solutions. After 5 min the absorbance was measured at 440 nm against a corresponding reagent blank. The coper (II) content in the synthetic mixtures sample was determined using a concurrently prepared calibration graph.

Table 3. Determination of Cu(II) in synthetic mixtures.

Sample	Composition of mixture (mkq/ml)	Proposed method			ICP-OES	
		Cu(II) mkq/ml		Recovery ± s ^b (%)	Cu(II) mkq/ml Found	Recovery ± s(%)
		Added	Found ^a			
A	Cu ²⁺	1.5	1.51	101±0.2	1.50	100 ±0.2
		2.0	2.02	102±0.2	2.01	101 ±0.2
B	As in C +Cr ³⁺ (25)+Ca ²⁺ (25)	1.5	1.48	97±0.3	1.49	97±0.3
		2.0	2.02	102 ±0.2	2.01	101 ±0.2
C	As in D +K ⁺ (25)+Hg ²⁺ (25)	1.5	1.49	98±0.2	1.495	99 ±0.1
		2.0	2.02	102±0.1	2.025	101 ±0.1
D	As in A + Ca ²⁺ (25)+ Fe ³⁺ (25)	1.5	1.52	102±0.3	1.51	101 ±0.3
		2.0	2.04	104±0.2	2.02	102 ±0.2
E	As in B+Mg ²⁺ (25)+Co ³⁺ (25)	1.5	0.51	101 ±0.4	0.52	102±0.4
		2.0	2.03	103±0.2	2.02	102 ±0.2

^aAverage of five analysis of each sample

^bThe measure of precision is the standard deviation (s).

Determination of copper (I) in oil water samples

Each oil water samples (100 ml) was mixedwith 10 ml of concentrated HNO₃ and 2ml of concentrated H₂SO₄ in a 1000 ml distillationflask. The sample was digested in the presence of an excess potassium permanganatesolution following a method recommended by Greenberg et al. [3]. The solution was thencooled and neutralized with dilute NH₄OH solution. The resulting solution was then filtered and quantitatively transferred into 50ml calibrated flask and made up to the mark withdeionized water. An aliquot (1-2 ml) of this solution preconcentrated drink water was pipetted intoa 25 ml calibrated flask and the copper content was determined as described under thegeneral procedure using EDTA or tartrate as a masking agent. Analyzed oilwater samples were taken from the State Oil Company of the Azerbaijan Republic, respectively. The results of analyses ofoil water samples from various sources for copper are given in Table 4.

Table 3. Determination of Cu(II) in some oil water samples..

No	Samples	Proposed method			ICP-OES	
		Cu(II) mkq/ml		Recovery \pm s ^b (%)	Cu(II) mkq/ml Found	Recovery \pm s(%)
		Added	Found ^a			
1.	28 May Oil and Gas Production Department, Gunashli oilfield	1.5	0.51	101 \pm 0.4	0.52	102 \pm 0.4
		2.0	2.03	103 \pm 0.2	2.02	102 \pm 0.2
2.	Oil and Gas Production Department named after A. Amirov, Garadagh II mining	1.5	1.48	97 \pm 0.3	1.49	97 \pm 0.3
		2.0	2.02	102 \pm 0.2	2.01	101 \pm 0.2
3.	From the Oil Tanks of Oily Rocks	1.5	1.49	98 \pm 0.2	1.495	99 \pm 0.1
		2.0	2.02	102 \pm 0.1	2.025	101 \pm 0.1
4.	Balakhany light	1.5	1.52	102 \pm 0.3	1.51	101 \pm 0.3
		2.0	2.04	104 \pm 0.2	2.02	102 \pm 0.2
5.	N.Narimanov Oil and Gas Extraction Department, Dashgil Mining No. 4	1.5	1.51	101 \pm 0.2	1.50	100 \pm 0.2
		2.0	2.02	102 \pm 0.2	2.01	101 \pm 0.2
6.	Oily Rocks	1.5	1.48	97 \pm 0.3	1.49	97 \pm 0.3
		2.0	2.02	102 \pm 0.2	2.01	101 \pm 0.2
7.	Balakhany oil, II Mining	1.5	1.49	98 \pm 0.2	1.495	99 \pm 0.1
		2.0	2.02	102 \pm 0.1	2.025	101 \pm 0.1
8.	Absheronneft Oil and Gas Production Department, 1st oilfield water	1.5	1.52	102 \pm 0.3	1.51	101 \pm 0.3
		2.0	2.04	104 \pm 0.2	2.02	102 \pm 0.2

^aAverage of five analysis of each sample

^bThe measure of precision is the standard deviation (s).

Conclusion

In the present work was developed a simple, selective non-extractive and inexpensive method for the determination of copper(II) in water samples. This method was successfully applied to the monitoring of trace amounts of copper(II) in synthetic mixtures and in oil water samples. Therefore, this method may be use for monitoring to establish trace level of copper(II) in difficult matrices oil water samples.

REFERENCES

1. V.N. Podchainova, L.N. Simonova, Analytical Chemistry of Elements. Copper. M: Nauka, 1990. 279 p.
2. Chrastrný V., Komárek M. Copper determination using ICP-MS with hexapole collision cell. Chemical Papers 63. 2009. 512–519.
3. Juliana A. Nunes a , Bruno L. Batista a , Jairo L. Rodrigues a , Naise M. Caldas b , José A. G. Neto b & Fernando Barbosa Jr . A Simple Method Based on ICP-MS for Estimation of Background Levels of Arsenic, Cadmium, Copper, Manganese, Nickel, Lead and Selenium in Blood of the Brazilian Population. Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A, 73. 2010. 878–887.
4. Alkas F.B., Shaban J.A., Sukuroglu, A.A., Kurt M.A. Battal D., Saygi S. Monitoring and assessment of heavy metal/metalloid concentration by inductively coupled plasma mass spectroscopy (ICP-MS) method in Gonyeli Lake, Cyprus. Environ. Monit. Assess. 2017, 189, 1–8
5. Kern J, Mathiason. The determination of copper, zinc and lead in human teeth using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). Concordia College Journal of Analytical Chemistry 3. 2012. 33-39.
6. Mohammad R.G., Mohammad R. P., Leila H. B., Masoud S. Ultra-trace monitoring of copper in environmental and biological samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after separation and preconcentration by using octadecyl silica membrane disks modified by a new schiff's base. Quim. Nova, vol. 27, no. 2, 2004. 213-21.

7. Marcia S. R., Marcia F. M., Fagner F. S., Rodrigo C. S., Maria C. B. Quaresma, Thiago O. Ara ujo and Lindomar A. Reis Determination of Cu and Fe in fuel ethanol by ICP OES using direct sample introduction by an ultrasonic nebulizer and membrane desolvator. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, 26, 456–461.
8. Ryley Burgess, Agilent Technologies. Determination of Copper in Green Olives using ICP-OES. Agilent Technologies, Inc. 2018. Printed in the USA, April 1, 2018.
9. Şahan S., Şahin U. Determination of Copper(II) Using Atomic Absorption Spectrometry and Eriochrome Blue Black R Loaded Amberlite XAD-1180 Resin. *CLEAN – Soil, Air, Water* 2010, 38 (5–6), 485–491.
10. Corbini G., Dreassi E., Chiasserini L., Girolamo M.M., Mellace P. Determination of copper by AAS in tear fluid of patients with keratoconus. *ELSEVIER . Analytical Biochemistry*. 2021.623.
11. Wu K.-H., Lo H.-M., Wang J.-C., Yu S.-Y., Yan B.-D. Electrochemical detection of heavy metal pollutant using crosslinked chitosan/carbon nanotubes thin film electrodes. *Mater. Express* 2017, 7, 15–24.
12. Pudza M.Y., Abidin Z.Z., Abdul-Rashid, S., Yasin, F.M., Noor A.S.M., Abdullah, J. Selective and simultaneous detection of cadmium, lead and copper by tapioca-derived carbon dot-modified electrode. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2020, 27, 1–10.
13. Chong Jin Mei, Nor Azah Yusof and Shahrul Ainliah Alang Ahmad. Electrochemical Determination of Lead & Copper Ions Using Thiolated Calixarene-Modified Screen-Printed Carbon Electrode Chemosensors 2021, 9, 157, 1–14
14. Chaisuksant R, Palkawong Na Ayuthaya W, Grudpan K. Spectrophotometric determination of copper in alloys using naphthazarin. *Talanta*. 2000;53(34).579–585.
15. K.T. Vadiraj, S.L. Belagali .Spectrophotometric determination of copper(II) in industrial effluent samples using sulfanilic acid as a ligand. *Bulgarian Chemical Communications*, Volume 46, Number 3.2014.447 – 451.
16. Tekale P, Tekale S, Lingayat S, et al. Extractive Spectrophotometric Determination of Copper (II) using 1-phenyl-1-hydrazonyl-2-oximino propane-1, 2-dione. *Science Research Reporter*. 2011.83–87.
17. Ch. Kavitha, M. Sarath Babu, K. Saraswathi., "Spectrophotometric Determination of Copper as Copper Piperazine", *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, Vol. 13, pp. 205-209, 2013
18. Karthikeyan J, Naik PP, Shetty AN. A rapid extractive spectrophotometric determination of copper (II) in environmental samples, alloys, complexes and pharmaceutical samples using 4-N, N(dimethyl) amino] benzaldehydethiosemicarbazone. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2011;176(1).419–426.
19. E. Y. Hashem, M. M. Seleim. A. M. El-Zohry. Spectrophotometric determination of copper(II) in pharmaceutical, biological and water samples by 4-(2'-benzothiazolylazo)-salicylic acid. *Journal of Applied Spectroscopy*, Vol. 78, No. 4, September, 2011.586- 593.
20. Madan PU, Barhate VD. Extractive spectrophotometric determination of copper (II) using 2-(5-bromo-2-oxindolin-3-ylidene) hydrazine carbothioamide as an analytical reagent. *European Journal of Biomedical and Pharmaceutical sciences*. 2016;3.392–396.
21. Turkoglu O, Soylak M. Spectrophotometric Determination of Copper in Natural Waters and Pharmaceutical Samples with Chloro (phenyl) glyoxime. *Journal of the Chinese Chemical Society*. 2005.575–579.
22. Shaikh B, Barache UB, Anuse MA, et al. 4-(4'-Nitrobenzylideneimino)-3-methyl-5-mercapto-1, 2, 4-triazole, A New Chromogenic Reagent for Extractive Spectrophotometric Determination of Copper (II) in Pharmaceutical and Alloy Samples. *S. Afr J Chem*. 2016.157–165.
23. Salman.S.Alharthi,Hamed.M.Al-Saidi.Spectrophotometric determination of trace concentrations of copper in waters using the chromogenic reagent 4-amino-3-mercapto-6[2-(2-thienyl)vinyl]-1,2,4-triazin-5(4H)-one:synthesis, characterization and analytical applications. *MDPI, Appl. Sci*. 2020.1-17.
24. M. Jamaluddin Ahmed, M. Saifuddin, Tasnima Jannat and S. C. Bhattacharjee. A Rapid Spectrophotometric Method for the Determination of Copper in Real, Environmental, Biological and Soil Samples Using 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol. *Green Chemistry* 2010. 1-12.
25. Sucayev Ə.R. Aminspirtlər əsasında bəzi tiokarbomid törəmələrinin sintezi və tətbiqi. // *Journal of Qafqaz University*, 2016.92-101.
26. Greenberg AE, Clesceri LS, Trussell RR. (Eds). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 18th ed. American Public Health Association, Washington. DC. 1992;3-53.

UOT: 528.854

ESTIMATION OF SOIL SURFACE TEMPERATURE OF JALILABAD CADASTRAL REGION USING LANDSAT 8 SATELLITE

Narmin NAJAFOVA

Baku State University

Baku, Azerbaijan

narmin.najaf@hotmail.com

ABSTRACT

Remote sensing methods are widely used in the study of changes in the environment, in the organization of multi-purpose monitoring. We are preparing a soil temperature indicator for the Jalilabad cadastral region in the ArcGis program, a product of ESRI. Based on the image of band 10 taken from the Landsat 8 satellite of the Jalilabad cadastral region, which is the object of research, it is known that the maximum and minimum temperatures vary in the range of 51⁰-26 °C. It would be more expedient to develop a temperature map of the soil surface for the last months, taking into account that the sowing works are carried out mainly in autumn and spring.

Keywords: ArcGIS, GIS, Landsat, Remote sensing, Surface Temperature (LST).

ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ПОЧВЫ ДЖАЛИЛАБАДСКОГО КАДАСТРОВОГО РАЙОНА С ПОМОЩЬЮ СПУТНИКА LANDSAT 8

РЕЗЮМЕ

Методы дистанционного зондирования широко используются при изучении изменений окружающей среды, при организации многоцелевого мониторинга. Мы готовим индикатор температуры почвы для кадастрового района Джалилабад в программе ArcGis, продукте ESRI. По снимку полосы 10, полученному со спутника Landsat 8 Джалилабадского кадастрового района, являющегося объектом исследований, известно, что максимальная и минимальная температуры колеблются в диапазоне 51⁰-26 °C. Было бы целесообразнее составить температурную карту поверхности почвы за последние месяцы, учитывая, что посевные работы проводятся в основном осенью и весной.

Ключевые слова: ArcGIS, GIS, Landsat, дистанционное зондирование, температура поверхности (LST).

LANDSAT 8 PEYKİ ƏSASINDA CƏLILABAD KADASTR RAYONUNUN TORPAQ SƏTHİNİN TEMPERATURUNUN QIYMƏTLƏNDİRİLMƏSİ

XÜLASƏ

Ətraf mühitdə baş verən dəyişikliklərin öyrənilməsində, çoxməqsədli monitorinqin təşkilində məsafədən zondlama üsullarından geniş istifadə olunur. ESRI-nin məhsulu olan ArcGis proqramında Cəlilabad kadastr rayonu üçün torpaq temperaturu xəritəsi hazırlanmışdır. Tədqiqat obyektini olan Cəlilabad kadastr rayonunun Landsat 8 peykindən götürülmüş 10-cu zolağın təsviri əsasında maksimum və minimum temperaturun 51⁰-26 °C diapazonunda dəyişdiyi məlumdur. Əkin işlərinin əsasən payız və yaz aylarında aparıldığını nəzərə alaraq son aylar üçün torpaq səthinin temperatur xəritəsinin işlənilib hazırlanması daha məqsəduyğun olardı.

Açar sözlər: ArcGIS, GIS, Landsat, Məsafədən zondlama, Torpağın temperaturu (LST).

INTRODUCTION

Geographic Information System is a combination of hardware and software, geographic information and specialist activities for the effective collection, storage, updating, processing, analysis and reflection of any geographically relevant information. At this stage of our research, Jalilabad cadastral region was selected as the main object of the Geographic Information System (GIS).

As geoinformation technologies become more widespread around the world, the value of spatial data and the realization of their real significance is constantly increasing, and their use in various fields of human activity is intensifying day by day.

Today, GIS is used not only in environmental research and cartography, but also in most areas of the economy (road construction, emergency, military and police, health, communications, statistics and trade, urban planning, cadastre, etc.). Areas of use of GIS are practically unrestricted and, over time, are widely applied to other areas. From this point of view, GIS includes relief map, soil map, farm map, soil surface temperature map, etc. The compilation is of great practical importance.

Geographic information systems reflect location-related factors, including geocoding. Geocoding is the process of positioning objects according to their coordinate system and attributes. The information collected on the basis of GIS strata allows you to effectively manage the data and record changes in land use in a timely manner. Remote sensing is also widely used in the study of large areas, including the study of changes in the environment, in the organization of various monitoring. Remote sensing is a process that serves to obtain information about the object to which it is applied. The main distinguishing feature of this process is that there are objects, processes, etc. information is obtained without contact with the objects under study. The basis of the remote sensing method is the results of measurements with electromagnetic radiation. An example of a natural form of remote sensing is human ability to see, hear, and hear. Data collection during remote sensing is a three-level process: space imagery, aerial photography, and ground surveys. Multi-level shooting is obtained using these levels together to learn more about an area or object. The vast majority of information obtained as a result of remote sensing is geographically related [1].

It reminds me of rocketry, satellites, modern optical-electronic devices, computers and information networks. Also, when we say high technology, we mean the interpretation of information obtained by remote sensing methods in modern ways and new approaches to their processing (including the use of GIS). The remote sensing method allows you to generalize over large areas in a shorter period of time than other methods and get certain results.

Satellite images contain information obtained in different spectral ranges and stored in digital format. Information about impassable areas can be easily obtained through space imagery. The digital format of remote sensing materials facilitates the widespread use of computers in their processing and analysis.

EXPERIMENTAL

The first specialized satellite ERTS-1 (Earth Resources Technology Satellite) was launched in 1972 to study the Earth's surface (for agricultural purposes). These satellites are currently the predecessors of the Landsat series of satellites.

Satellite observation data and analysis of the earth's surface together with data from other sources allowed to obtain optimal results. Based on the data obtained from the Landsat 8 satellite, we prepared a soil surface temperature map compiled in the GIS of Jalilabad cadastral region (Figure 1). Soil surface temperature map has a practical application in the spatial planning of agricultural crops. If the Ministry of Agriculture imports any plant species from abroad, soil type, hydrometeorological conditions, soil surface temperature, etc. will be in the forefront. The passport of the plant from a foreign country contains information on the cultivation of the plant

in optimal conditions. Based on the information provided in the plant passport, the appropriate area is selected and the plant is placed in that area. One of the first tasks during this work is to collect data on soil surface temperature. In accordance with the purpose of the study, multispectral images from open sources - Landsat 8 TM satellite were used. The Landsat-8 is part of the National Aeronautics and Space Administration (NASA) Landsat series. Landsat-8 data is available in the United States Geological Survey (USGS). Website Earth Explorer is free. All world images are taken every 16 days by the Landsat-8 satellite [2]. In the present study, TIR bands (10) were used to estimate the brightness temperature. In July 2021, the satellite data of Jalilabad cadastral region were used in the existing survey. Landsat-8, the reduction factor value, thermal stability, etc. that can be analyzed for LST calculation. Provides bandwidth metadata such as. Landsat-8's bands, resolution, and wavelength are as shown in Table 1[3].

Table – 1. LANDSAT-8 OLI and TIRS

Band	Wavelength (micrometers)	Resolution (meters)
Band 1 - Ultra Blue (coastal/aerosol)	0.435 - 0.451	30
Band 2 – Blue	0.452 - 0.512	30
Band 3 – Green	0.533 - 0.590	30
Band 4 – Red	0.636 - 0.673	30
Band 5 - Near Infrared (NIR)	0.851 - 0.879	30
Band 6 - Shortwave Infrared (SWIR) 1	1.566 - 1.651	30
Band 7 - Shortwave Infrared (SWIR) 2	2.107 - 2.294	30
Band 8 – Panchromatic	0.503 - 0.676	15
Band 9 – Cirrus	1.363 - 1.384	30
Band 10 - Thermal Infrared (TIRS) 1	10.60 - 11.19	30
Band 11 - Thermal Infrared (TIRS) 2	11.50 - 12.51	30

For calculation the following values Meta data were used:

- ✚ Radiance Add Band-10 =0.10000
- ✚ Radiance Mult Band-10 =3.3420E-04
- ✚ K1 Constant band-10 =774.8853
- ✚ K2 Constant Band-10 =1321.0789

RESULTS AND DISCUSSION

The temperature map of the soil surface of Jalilabad cadastral region was carried out in the following stages: Initially, the boundary of 1: 10000 scale was developed online (Add basemap) in Jalilabad cadastral region ArcGIS program [5]. Then, according to the boundary of the area, the 11 band description of the area for July and the MTL.txt file were downloaded from the Landsat 8 satellite (Figure 1). It should be noted that medium-resolution images of the area are taken by this satellite. The loaded 10th band image and the Landsat 8 handbook were used to prepare the soil surface temperature map. First, $L\lambda$ was calculated. The data needed to calculate $L\lambda$ were taken from MTL.txt, which was downloaded from the Landsat satellite. $L\lambda$ is calculated by the following formula [4]:

$$L\lambda = ML * Q_{cal} + AL \quad (1)$$

Where:

$$L\lambda = \text{Spectral radiance (W/(m}^2 * \text{sr} * \mu\text{m))};$$

ML=Radiance multiplicative scaling factor for the band (RADIANCE_MULT_BAND_n from the metadata) ;

AL = Radiance additive scaling factor for the band (RADIANCE_ADD_BAND_n from the metadata) ;

Qcal = Level 1 pixel value in DN.

For 1 LPGS (space photo) products, "1" was accepted for NLAPS (1 band space image) products developed after the date of 4.04.2004. A "0" was accepted for the NLAPS (1 band space image) product developed before 4.05.2004. QCALMAX = Maximum accumulated calibrated pixel value

After calculating $L\lambda$, the soil surface temperature is calculated using the following formula:

$$T = \frac{K2}{\ln\left(\frac{K1}{L\lambda} + 1\right)} \quad (2)$$

Where: T= Top of Atmosphere Brightness Temperature (°C), $L\lambda$ = TOA Spectral Radiance (Watts/ (m² * sr* μm)), K1 = K1 Constant Band (No.), and K2 = K2 Constant Band (No.).

The temperature we get is given in Kelvin. To convert the Kelvin unit to the Celsius unit, it was converted using the following formula using raster calculation using Map Algebra.

$$T (\text{Selsi}) = T (\text{kelvin}) - 273,5 \quad (3)$$

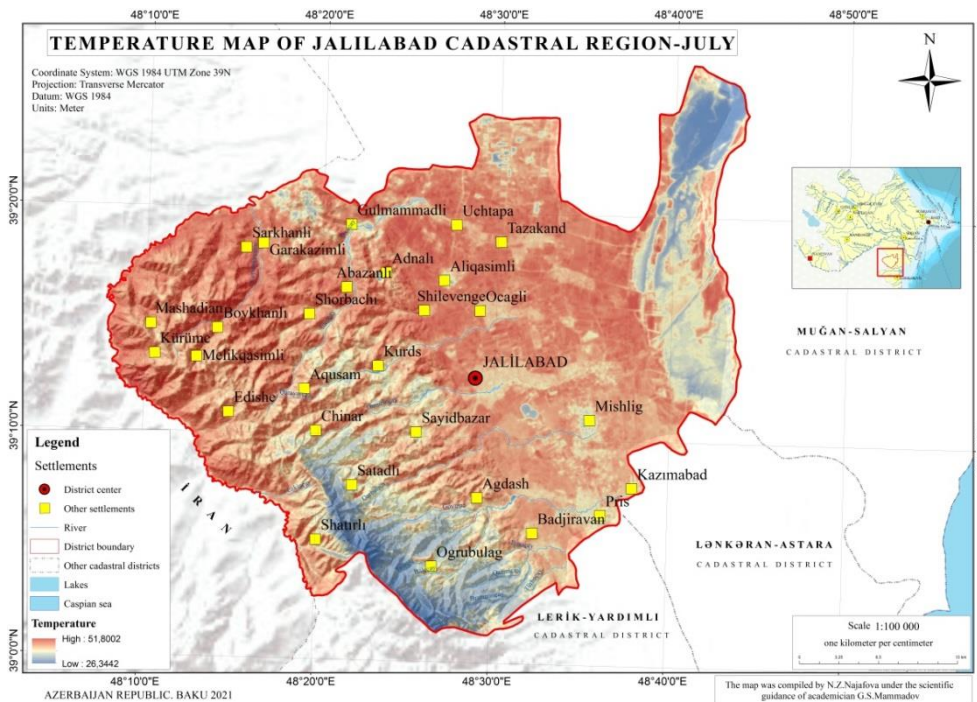


Figure 1. Temperature map of Jalilabad Cadastral Region- July 2021

CONCLUSIONS

Bright temperature TIR belts (10) specified in the current work were used. In the summer months of 2021, the data of the Jalilabad cadastral district were used in the current research. In particular, it is possible to obtain the temperature of the soil surface for the whole day of the construction area by using the survey information with the method we offer.

Based on the band 10 image taken from the Landsat satellite of the Jalilabad cadastral region, looking at the temperature map of the soil surface in July, it was found that the maximum and minimum temperatures vary in the range of 51⁰- 26 ⁰C.

It should be noted that the vegetation of Jalilabad consists mainly of forest, steppe and semi-steppe vegetation formations. The temperature of the soil surface and air affects the species composition, density of vegetation, the regularities of its distribution on the earth's surface.

REFERENCES

1. Rajeshwari, A., & Mani, N. D. (2014). Estimation of land surface temperature of Dindigul district using Landsat-8 data. *International Journal of Research in Engineering and Technology*, 3(5), 122-126.
2. F. Becker and Z.-L.Li, "Towards a local split window method over land surfaces," *International Journal of Remote Sensing*, vol.11, no. 3, pp. 369–393, 1990.
3. L8 Data Users Handbook-v5.0.pdf, 2021
4. Muhammad Yasir, Muhammad Ilyas, Asif Mehmood. Sheng Hui Estimation of Land Surface Temperature using LANDSAT-8 Data-A CaseStudy of District Malakand, Khyber Pakhtunkhwa, Pakistan. Pp 140-148, 2020.
5. G.Sh.Mammadov, A.T.Aliyev, L.C.Gasimov, N.S.Ismayilov, C.S.Abdullayev, V.A.Babayev, S.Z.Mammadova, A.C.Hashimov, Z.R.Mammadov, A.B.Jafarov, A.S.Agbabali, J.A.Shabanov, M.G.Mustafayev, G.Sh.Yagubov, S.X.Shukov. Methodical instructions on compiling interactive electronic land and ecological price maps of lands on the basis of geographic information systems. Baku: "Science", 2018, -79 p.

UOT661.185

EPİXLORHİDRİN, MONOKARBON TURŞULARI VƏ ALKANOLAMİNLƏR ƏSASINDA ALINMIŞ SƏTHİ-AKTİV MADDƏLƏRİN KARBOHİDROGEN RADİKALININ UZUNLUĞUNUN NEFTYİĞİCİ VƏ NEFTDİSPERSLƏYİCİ QABİLİYYƏTİNƏ TƏSİRİ

Afaq M. ZAMANOVA*AMEA Y.H. Məmmədaliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu,**Bakı, Azərbaycan**afag.zamanova@mail.ru*

XÜLASƏ

Epixlorhidrin, laurin və heptadekan turşuları əsasında müvafiq turşuların xloroksipropil efirləri sintez edilmişdir. Alınmış efirlər dietanolamin və trietanolaminin köməyi ilə modifikasiya olunmuşdur. Sintez olunmuş qeyri-ionogen və ionogen səthi-aktiv maddələr bir sıra fiziki-kimyəvi göstəricilərlə xarakterizə edilmiş, o cümlədən tenziometrik və konduktometrik üsullarla onların yüksək səthi aktivliyi və strukturun ion tipli olduğu təsdiq edilmişdir. Həmin məhsulların neftyiğici və neftdispersləyici qabiliyyəti müxtəlif mineralaşma dərəcəli suların üzərinə dağılmış nazik neft təbəqələri təmsalında müqayisəli tədqiq edilmişdir.

Açar sözlər: səthi-aktiv maddə, laurin turşusu, heptadekan turşusu, epixlorhidrin, dietanolamin, trietanolamin, neftyiğmə, neftdispersləmə

IMPACT OF HYDROCARBON RADICAL LENGTH OF ON PETROCOLLECTING AND PETRODISPERSING CAPACITY OF SURFACTANTS BASED ON EPICHLOROHYDRIN, MONOCARBOCYLIC ACIDS AND ETHANOLAMINES

ABSTRACT

Chloroxypropyl esters were synthesized on the basis of epichlorohydrin, lauric and heptadecanoic acids. The obtained esters were modified with the interaction of diethanolamine and triethanolamine. The synthesized non-ionic and ionic surfactants were characterized of physicochemical parameters, including tensiometric and conductometric methods, which confirmed their high surface activity and ionic structure. The petrocollecting and petrodispersing ability of these products have been compared with thin petroleum layers spilled on water of different mineralization degrees.

Keywords: surfactants, lauric acid, hexadecanoic acid, epichlorohydrin, diethanolamine, triethanolamine, petroleum-collecting, petroleum-dispersing.

ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ УГЛЕВОДОРОДНОГО РАДИКАЛА НА НЕФТЕСОБИРАЮЩУЮ И НЕФТЕДИСПЕРГИРУЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ ПОВЕРХНОСТНО-AКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ЭПИХЛОРИДРИНА, МОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ЭТАНОЛАМИНОВ

РЕЗЮМЕ

Синтезированы хлороксипропиловые эфиры на основе эпихлоргидрина, лауриновой и гептадекановой кислот. Полученные эфиры модифицированы взаимодействием с диэтаноламином и триэтаноламином. Синтезированные неионогенные и ионогенные ПАВ охарактеризованы рядом физико-химических параметров, в том числе тензиометрическим и кондуктометрическим методами выявлена их высокая поверхностная активность и ионное строение. Проведено сравнительное исследование нефтесобирающей и нефтедиспергирующей способности этих продуктов по отношению к тонким нефтяным пленкам, разлитым на поверхность воды с различной степенью минерализации.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, лауриновая кислота, гексадекановая кислота, эпихлоргидрин, диэтаноламин, триэтаноламин, нефтесобирание, нефтедиспергирование.

GİRİŞ

Müasir dövrdə neft və neft məhsullarının su səthindən kənar etmə problemi aktual olaraq qalır. Neftin hasilatı, neft və neft məhsullarının nəqli zamanı, eləcə də neftayırma sənayesi müəssisələrində baş verən neftin və neft məhsullarının qəzalılıq dağılmaları ekoloji sistemlərə böyük zərər vurur və mənfi iqtisadi, sosial nəticələrə gətirib çıxarır. Neft mənşəli dağılmaların aradan qaldırılmasının müxtəlif yolları mövcuddur - mexaniki, termiki, fiziki-kimyəvi və bioloji. Dağılmış neftin kiçik qalınlığında (<1 mm) fiziki-kimyəvi üsullardan istifadə olunur (neftiyyəci və neftdispersləyici reagentlərdən) [1-6]. Dağılmış nazik neft və neft məhsullarını su səthindən kənar etmək qabiliyyətinə malik yeni səthi-aktiv maddələrin (SAM) alınması və tədqiqi böyük diqqət cəlb edir.

Ədəbiyyat məlumatlarının təhlilindən belə nəticəyə gəlmək olar ki, epixlorhidrin əsasında qeyri-ionogen SAM-lar nisbətən azdır [7]. Qeyri-ionogen SAM-lar sənayedə əsasən etilen oksidi və daha az dərəcədə propilen oksidi əsasında sintez olunur [8]. Təqdim olunmuş işdə qeyri-ionogen SAM-lar əldə etmək üçün epixlorhidrin və alifatik monokarbon turşuları - laurin (LT) və heptadekan (HDT) turşuları götürülmüşdür. Turşuların xloroksipropil efirlərinin tərkibində olan xlorometil qrupundan istifadə edərək etanolaminlərin [dietanolamin (DEA) və trietanolamin (TEA)] köməyi ilə alınmış qeyri-ionogen SAM-lardan kation-aktiv SAM-lara keçmək mümkündür.

İşin məqsədi müxtəlif minerallaşma dərəcələrinə malik olan suların səthindən nazik neft təbəqələrini lokallaşdıran neftiyyəci və neftdispersləyici xassələrə malik olan yeni SAM-ların sintezi və tədqiqi, eləcə də SAM-ların strukturu ilə onun neftiyyəci və neftdispersləmə qabiliyyəti arasında əlaqənin aydınlaşdırılmasıdır.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Epixlorhidridin "Alfa Aesar A Johnson Matthey Company" (ABŞ) şirkətinin reaktiv məhsuludur. Təmizlik dərəcəsi 99,0 %-dir. LT və HDT "Alfa Aesar GmbH & Co KG" (Almaniya) şirkətinin reaktiv məhsuludur. Təmizlik dərəcəsi 98,0 %-dir. DEA və TEA "Merck" (Almaniya) şirkətinin reaktiv məhsullarıdır. Təmizlik dərəcəsi müvafiq olaraq >98,5% və >99,0%-dir. NaOH "Chemapol" (Çex Respublikası) şirkətinin reaktiv məhsuludur.

İQ-spektrlər FT-IR, Spectrum BX və ALPHA (Bruker) spektrometrlərində KBr diskindən istifadə edilərək çəkilmişdir.

Ali monokarbon turşuları qələvi katalizatoru iştirakında epixlorhidrinlə oliqomerləşməsi reaksiyaları (1:1,5, 1:2, 1:3 mol nisbətində) qarışdırıcı və temperaturu tənzimləyən qızdırıcı sistem ilə təchiz olunmuş xüsusi avtoklavda 32-35 saat ərzində, 120-140°C-də həyata keçirilmişdir. Təcrübə qurtardıqdan sonra reaksiya qarışığı sabit kütlə yaranana qədər 90-100°C temperaturda buxarlandırılır. Qravimetrik metodla epixlorhidrinin konversiyası və orta xloroksipropilləşmə dərəcəsi (1 mol turşuya birləşən epixlorhidrin mollarının orta sayı) hesablanmışdır.

Turşuların xloroksipropil efirlərinin DEA və TEA ilə reaksiyaları germetik şüşə kolbada 65-70°C-də 7-8 saat ərzində həlledicisiz aparılır. Reaksiya başa çatdıqdan sonra bircins sistemlər analitik tərəzidə çəkilir və etanolaminin konversiyası hesablanır.

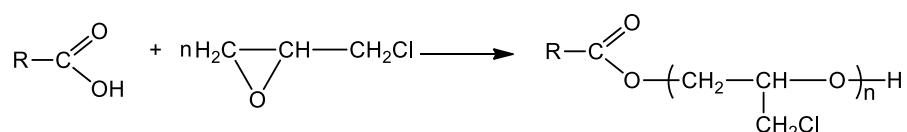
Sintez olunmuş etanolaminli duzların sulu məhsullarının xüsusi elektrik keçiriciliyi ANION-420 (Rusiya) markalı konduktometrlə ölçülmüşdür [9].

Sintez edilmiş SAM-ların səthi gərilmə qiymətləri KSV Sigma 702 (Finlandiya istehsalı) tenziometrində Dyu Nui halqasından istifadə edilməklə su-hava sərhədində həyata keçirilmişdir[10].

Sintez edilmiş SAM-ların neftiyyəci və neftdispersləmə qabiliyyəti laboratoriya şəraitində durulaşdırılmamış məhsul və 5%-li sulu dispersiya şəklində üç növ suda - dəniz, içməli və distillə, qalınlığı ~ 0,17 mm olan Pirallahı nefti təbəqəsi üzərində tədqiq edilmişdir. Reagentin effektivliyi ilkin neft təbəqəsinin səth sahəsinin neçə dəfə azaldığını göstərən neftiyyəci əmsalı (K) və saxlama müddəti (τ) ilə qiymətləndirilmişdir.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Epixlorhidrinin LT və HDT ilə müxtəlif mol nisbətlərində qarşılıqlı təsiri ilə xloroksipropil efirləri alınmışdır. Reaksiya sxemi aşağıdakı kimi təsvir oluna bilər:



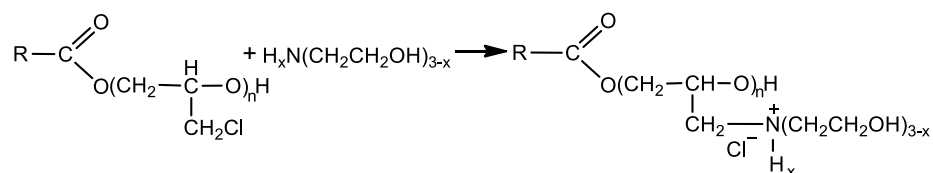
burada R-C₁₁H₂₃ və C₁₆H₃₃; n- orta xloroksipropilləşmə dərəcəsidir.

Müəyyən edilmişdir ki, epixlorhidrinin payının artması ilə turşunun orta xloroksipropilləşmə dərəcəsi artır. LT-nin epixlorhidrinə 1:1,5 olan nisbətində aparılmış reaksiya zamanı EXH konversiyası 85,2%, xloroksipropilləşmə dərəcəsi 1,3, 1:2 mol nisbətində aparılmış reaksiyada epixlorhidrinin konversiyası 83,2%, xloroksipropilləşmə dərəcəsi 1,7, 1:3 mol nisbətində aparılmış reaksiyada isə epixlorhidrinin konversiyası 89,2%, xloroksipropilləşmə dərəcəsi isə 2,7 olmuşdur.

LT-nin n=1,3 olan xloroksipropil törəməsinin İQ-spektri çəkilmişdir. Spektrdə 3430,54 sm⁻¹ sahəsində OH qrupunun valent rəqslərinin zolaqları, 2923,38, 2853,86 sm⁻¹ də CH₂ və CH₃ qruplarının C-H rabitəsinin valent rəqslərinin zolaqları, 1735,57 sm⁻¹-də C=O qrupunun valent rəqsləri, 1458,78 və 1378,05 sm⁻¹-də C-H rabitəsinin deformasiya rəqsləri zolaqları, 1052,06 sm⁻¹-də sadə efir qrupundakı C-O rabitəsinin deformasiya rəqslərinin zolaqları, 756,38 sm⁻¹ də C-Cl rabitəsinə məxsus olan rəqslərin zolaqları vardır.

HDT-nin epixlorhidrinə 1:1,5 nisbətində aparılmış reaksiya zamanı EXH konversiyası 75,4%, xloroksipropilləşmə dərəcəsi 0,9, 1:2 nisbətində aparılmış reaksiyada EXH konversiyası 79,4%, xloroksipropilləşmə dərəcəsi 1,6, 1:3 nisbətində aparılmış reaksiyada isə EXH konversiyası 62,8%, xloroksipropilləşmə dərəcəsi isə 1,9 olmuşdur.

LT və HDT əsasında alınmış xloroksipropil efirləri DEA və TEA ilə modifikasiya edilmişdir. Reaksiyanın ümumi sxemi aşağıdakı kimidir:



burada x=0, 1.

Reaksiyalar getdikcə sistemin rənginin tündləşməsi və özlülüyün artması müşahidə olunur. Etanolaminlərin konversiyası 70-80% təşkil edir.

Sintez edilmiş ammonium duzlarının tərkibi və quruluşu İQ-spektroskopiya üsulu ilə müəyyən edilmişdir. Spekrtdə 3140-3680 sm^{-1} sahəsində OH və NH qruplarının valent rəqslərinin zolaqları, 1750 sm^{-1} -də C(O)O fraqmentinin valent rəqsləri, 1190 sm^{-1} -də C-N rabitəsinin valent rəqsləri zolaqları vardır.

Alınan SAM-ların iştirakı ilə su-hava sərhədində səthi gərilməni təyin etməklə müəyyən edilmişdir ki, onlar yüksək səthi aktivliyə malikdirlər və 25°C-də göstərilən sərhəddə səthi gərilməni 72,8 mN/m-dən (SAM-siz) 28,8 mN/m-ə qədər azaldırlar.

Həmin duzların 0,5%-li (kütləcə) sulu məhlullarının otaq temperaturunda xüsusi elektrik keçiriciliyi (κ) 0,021-0,049 $\text{Om}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ intervalında dəyişir. Qeyd etmək lazımdır ki, distillə suyu üçün $\kappa=0.001-0.0001 \text{Om}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$. Göründüyü kimi, alınmış duzların xüsusi elektrik keçiriciliyi suyun müvafiq göstəricisindən xeyli yüksəkdir. Bu isə onların ionlardan təşkil olunduğuna dəlalət edir.

Alınan qeyri-ionogen və kation-aktiv SAM-ların neftiyyəmə və neftdispersləmə qabiliyyətinin tədqiqi laboratoriya şəraitində aparılmışdır. Bu sınaqların nəticələrinə (cədvəl 1-4) əsasəndəmək olar ki, sintez edilmiş turşuların xloroksipropil efirləri və onların ammonium duzları müxtəlif dərəcədə neftiyyəmə və ya neftdispersləmə qabiliyyətinə malikdirlər.

Cədvəl 1. LT-nin xloroksipropil efirlərinin neftiyyəmə və neftdispersləmə qabiliyyəti

n	SAM-ın neft təbəqəsinə verilərkən vəziyyəti	Distillə suyu		İçməli su		Dəniz suyu	
		τ , saat	K	τ , saat	K	τ , saat	K
1,3	Durulaşdırılmamış	0 4,5-93,5	20,3 Disp.	0-28,5 45,5 93,5	Disp. 20,3 12,2	0-93,5	Disp.
	5%-li sulu dispersiya	0-4,5 21,5-45,5 93,5	20,3 15,2 Dağılıb	0-4,5 21,5-45,5 93,5	24,3 20,3 Dağılıb	0-28,5 45,5	Disp. Dağılıb
1,7	Durulaşdırılmamış	0 4,5 21,5 28,5-93,5	Disp. 13,5 11,1 Disp.	0-93,5	Disp.	0-93,5	Disp.
	5%-li sulu dispersiya	0-45,5 93,5	3,1 Dağılıb	0-28,5 45,5-93,5	15,2 20,3	0-4,5 21,5-28,5 45,5 93,5	Disp. 13,5 15,2 Dağılıb
2,7	Durulaşdırılmamış	0-93,5	Disp.	0-28,5 45,5 93,5	Disp. 30,4 15,2	0-93,5	Disp.
	5%-li sulu dispersiya	0 4,5-28,5 45,5-93,5	7,6 20,3 Disp.	0 4,5-28,5 45,5-93,5	15,2 20,3 12,2	0-93,5	Disp.

Cədvəl 1-dən görünür ki, LT-nin xloroksipropil efirləri durulaşdırılmamış vəziyyətdə distillə və içməli suda əsasən qarışıq (neftiyyəmə-neftdispersləmə), dəniz suyunda isə dispersent kimi təsir göstərilir. Ən yüksək effektivliyi distillə suyundan=1,3 olan xloroksipropil efiri ($K_{\text{maks}}=20,3$), içməli suda n=2,7 ($K_{\text{maks}}=30,4$) nümayiş etdirir, dəniz suyunda isə hər üç efir neftdispersləmə qabiliyyəti göstərir.

Cədvəl 2-dən göründüyü kimi, HDT əsasında alınmış xloroksiopropil efirlərinin neftiyyəmə qabiliyyəti yüksək deyil və xloroksiopropilləşmə dərəcəsi 0,9-dan 1,9 kimi artdıqda xloroksiopropilatların neftiyyəmə qabiliyyəti cüzi zəifləyir.

Cədvəl 2. HDT-nin xloroksiopropil efirlərinin neftiyyəmə və neftdispersləmə qabiliyyəti

n	SAM-ın neft təbəqəsinə verilərkən vəziyyəti	Distillə suyu		İçməli su		Dəniz suyu	
		τ, saat	K	τ, saat	K	τ, saat	K
0,9	Durulaşdırılmamış	0-4,5	3,1	0	3,5	0-4,5	2,0
		21,5-28,5	2,6	4,5	10,4	21,5-28,5	4,1
45,5		Dağılıb	21,5-28,5	11,5	45,5	Dağılıb	
5%-li sulu dispersiya	0	t/etmir	0	1,8	0	2,2	
	4,5-21,5	2,0	4,5-21,5	2,6	4,5	2,5	
	28,5	Dağılıb	28,5	2,2	21,5-28,5	4,4	
1,6	Durulaşdırılmamış	0	2,9	0	3,4	0-4,5	2,3
		4,5	3,8	4,5	3,7	21,5	5,4
		21,5-28,5	3,7	21,5-28,5	2,5	28,5-45,5	5,9
45,5		2,2	45,5	2,0	69,5	Dağılıb	
69,5		Dağılıb	69,5	Dağılıb			
5%-li sulu dispersiya	0	2,0	0	2,7	0-4,5	2,0	
	4,5	2,2	4,5-21,5	2,9	21,5	2,2	
	21,5-28,5	2,0	28,5	2,2	28,5	2,0	
	45,5	Dağılıb	45,5	Dağılıb	45,5	Dağılıb	
1,9	Durulaşdırılmamış	0	2,8	0	2,2	0-4,5	2,6
		4,5	4,4	4,5	3,4	21,5	2,2
		21,5	4,8	21,5-28,5	5,4	28,5	2,0
		28,55-93,5	2,9	45,5	Dağılıb	45,5	Dağılıb
	5%-li sulu dispersiya	0-4,5	2,0	0	1,5	0	1,5
21,5-28,5		2,3	4,5	2,0	4,5	1,9	
45,5		2,2	21,5-28,5	2,9	21,5-28,5	2,9	
69,5		Dağılıb	45,5	Dağılıb	45,5	Dağılıb	

Cədvəl 1 və 2-nin müqayisəsindən görünür ki, sintez edilmiş qeyri-ion SAM-lardan durulaşdırılmamış vəziyyətdə və sulu dispersiya şəklində istifadə edildikdə həm neftiyyəmə qabiliyyətinə, həm də yığılan neftin saxlanma müddətinə görə LT əsasında alınmış reagentlər daha effektivdir.

Cədvəl 3. LT-nin n=1,7 olan xloroksiopropil efirlərinin etanolaminli duzlarının neftiyyəmə və neftdispersləmə qabiliyyəti

Etanolaminli ion mayeduz	SAM-ın neft təbəqəsinə verilərkən vəziyyəti	Distillə suyu		İçməli su		Dəniz suyu	
		τ, saat	K	τ, saat	K	τ, saat	K
DEA	Durulaşdırılmamış	0-69,25	Disp.	0	13,5	0-69,25	Disp.
				1.25-69,25	Disp.		
	5%-li sulu dispersiya	0-69,25	Disp.	0-69,25	Disp.	0-69,25	Disp.
TEA	Durulaşdırılmamış	0-69,25	Disp.	0-69,25	Disp.	0-69,25	Disp.
	5%-li sulu dispersiya	0-69,25	Disp.	0-69,25	Disp.	0-69,25	Disp.

Cədvəl 3-dən görünür ki, LT-nin n=1,7 olan xloroksiopropil efirlərinin etanolaminli duzları həm durulaşdırılmamış, həm də 5%-li sulu dispersiya vəziyyətində neftdispersləmə təsiri göstərilir.

Cədvəl 4. HDT-nin n=1,9 olan xloroksipropil efirlərinin etanolaminli duzlarının neftiyğma və neftdispersləmə qabiliyyəti

Etanolaminli ion mayeduz	SAM-ın neft təbəqəsinə verilərkən vəziyyəti	Distillə suyu		İçməli su		Dəniz suyu	
		τ, saat	K	τ, saat	K	τ, saat	K
DEA	Durulaşdırılmamış	0-94	Disp.	0	1,2	0	1,2
				5	1,4	5	1,3
				22	1,6	22	1,6
				46-94	2,3	46-94	2,8
	5%-li sulu dispersiya	0	2,3	0-94	Disp	0-94	Disp.
		5	3,1				
		22-94	10,0				
TEA	Durulaşdırılmamış	0-94	Disp.	0	2,3	0	1,6
				5	3,1	5-70	Disp.
				22	3,0	94	Dağılıb
				46-94	Disp		
	5%-li sulu dispersiya	0	8,7	0	3,4	0	8,7
		5-22	10,0	5-22	10,0	5-46	15,2
		46-94	16,0	46-70	23,9	70	20,3
				94	19,4	94	8,7

Cədvəl 4-dən göründüyü kimi n=1,9 olan xloroksipropil efirinin etanolaminli (DEA və TEA) duzlarının neftiyğma qabiliyyətinin tədqiqi göstərir ki, TEA duzunun 5%-li sulu dispersiyası DEA duzundan yüksək neftiyğma qabiliyyəti nümayiş etdirir. TEA duzunun 5%-li sulu dispersiyasının neftiyğma qabiliyyəti ilkin xloroksipropil efirinin təsirindən də xeyli yüksəkdir.

NƏTİCƏ

Epixlorhidrinin LT və ya HDT ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində tərkibində 0,9÷2,7 diapazonunda epoksid mənşəli manqaları olan xloroksipropil efirləri sintez edilmişdir. DEA və TEA-nın köməyi ilə qeyri-ion SAM-lar ionogen (kation-aktiv) SAM-lara çevrilmişdir. Alınmış SAM-ların strukturu İQ-spektroskopiyası üsulu ilə identifikasiya edilmişdir. Bu reagentlərin neftiyğma və neftdispersləmə qabiliyyətinin laboratoriya şəraitində tədqiqatları nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, karbohidrogen radikalının uzunluğu C₁₁-dən C₁₆-yaqədər artdıqda həm xloroksipropil efirləri, həm də onların sulu dispersiyalarının təsiri azalır. LT-nin xloroksipropil efirləri və etanolaminlər əsasında alınmış duzlar HDT əsasında alınmış duzlardan fərqli olaraq əsasən neftdispersləyici xassələr nümayiş etdirirlər. Xloroksipropil efirlərinin etanolaminlərlə modifikasiyası onların suda həllolma qabiliyyətini yaxşılaşdırır və kovalent xlorun ion formasına çevrilməsini təmin edir ki, bu da ekoloji baxımdan çox mühümdür.

İSTİFADƏ OLUNMUŞ ƏDƏBİYYAT

1. A.J. Mariano, V.H. Kourafalou, A. Srinivasan et al. *On the modeling of the 2010 Gulf of Mexico Oil Spill*. Dynamics of Atmospheres and Oceans. vol. 52, pp.322–340, 2011
2. B. Agyei-Tuffou, J.K.Efavi, A. Yaya, B. Onwona-Agyeman, D.S. Konadu, R. Amedalor, B.K. Frimpong, Y.D. Bensah, *Potential application of dioctyl sodium sulfosuccinate salt (DOSS)–saponin binary dispersant in oil spill remediation: synergistic interaction between DOSS and saponin*, Water, Air, & Soil Pollution, vol. 231(2), 2020
3. R.R. Lessard, G. DeMarco, *The Significance of Oil Spill Dispersants*, Spill Science & Technology Bulletin, 6, p. 59–68, 2000
4. P. Li, Q. Cai, W. Lin, B. Chen, B. Zhang, *Offshore oil spill response practices and emerging challenges*, Marine Pollution Bulletin, vol. 110(1), p. 6-27, 2016

5. Z.H. Asadov, G.A. Ahmadova, R.A. Rahimov, A.Z. Abilova, S.H. Zargarova, F.İ.Zubkov, *Synthesis and Properties of Quaternary Ammonium Surfactants Based on Alkylamine, Propylene Oxide and 2-Chloroethanol*, Journal of Surfactants and Detergent, vol. 21, p. 247-254, 2018
6. Z.H. Asadov, G.A. Akhmadova, A.D. Aga-zadeh, Sh.M. Nasibova, A.M. Bagirova, R.A. Ragimov, *Ionic Liquid Surfactants*, Russian Journal of General Chemistry, vol. 82. No.12, p.1916-1927, 2012
7. К.Р. Ланге, *Поверхностно-активные вещества*. Санкт-Петербург: «Профессия». 2005.
8. Н.Шенфельд, *Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена*. Москва, Химия. 1982.
9. G.A. Ahmadova, A.Z. Abilova, R.A. Rahimov, Z.H. Asadov, S.F. Ahmadbayova, *Influence of head-group composition and (chloro)propoxy units disposition consequence on properties of surfactants based on lauric acid, propylene oxide, epichlorohydrin and ethanolamines*, Materials Chemistry and Physics, vol. 205, p. 416-422, 2018
10. М.Ю.Трифорова, С.В.Бондаренко, Ю.И. Тарасевич, *Исследование бинарных смесей поверхностно-активных веществ различной природы*, Укр. хим. журнал. т.75, №1, с.28-32, 2009

УДК: 541.15:541.183:620.3

ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ СТЕПЕНИ МЕТАМОРФИЗМОМ И ВОЗРАСТОМ НЕФТИ

ИСМАИЛОВА М.К.

Национальная академия наук Азербайджана,

Институт радиационных проблем, Баку

ismayilovamehpara@gmail.com

РЕЗЮМЕ

В статье показана роль бентонита в метаморфизме сырой нефти. Степень метаморфизма зависит не только от возраста, но и от глубины ее залегания и тектонического положения залежи, каталитического влияния пород и влияния ионизирующих излучений, испускаемых радиоактивными нуклидами. Установлено, что олефины – продукт радиолитического дегидрирования ($-H_2$) насыщенных углеводородов нефти под воздействием естественнорadioактивного излучения в недрах.

Ключевые слова: метаморфизм, бентонит, сырая нефть, интенсивность ионизирующего излучения

CORRELATION BETWEEN DEGREE OF METAMORPHISM AND PETROLEUM AGE

ABSTRACT

In this paper was shown the role of bentonite clay in the metamorphism of crudes. The degree of metamorphism does not only depend on the age of the petroleum, but also on the depth of its occurrence and the tectonic position of the deposit, the catalytic influence of the rocks and the effect if ionizing radiation emitted by radioactive nuclides. It has been established that olefins are the product of radiolytic dehydrogenation ($-H_2$) of saturated hydrocarbons in crude oil under the influence of natural radioactive radiation in the subsurface.

Key words: metamorphism, bentonite, crude oil, ionizing radiation intensity

METAMORFIZM DƏRƏCƏSİ İLƏ XAM NEFTİN YAŞI ARASINDA OLAN ASILILIQ

XÜLASƏ

Məqalədə xam neftin metamorfizmində bentonitin rolu göstərilir. Metamorfizm dərəcəsi təkcə neftin yaşından deyil, həm də onun yerləşdiyi yatağın dərinlik və tektonik mövqeyindən, süxurların katalitik təsiri və radioaktiv nüklidlər tərəfindən yayılmış ionlaşdırıcı radiasiyanın təsirindən də asılıdır. Olefinlərin təbii radioaktiv maddələrin təsiri altında neftin tərkibindəki doymuş karbohidrogenlərin radiolitik dehidrogenləşməsinin ($-H_2$) məhsulu olduğu müəyyən edilmişdir.

Açar sözlər: metamorfizm, bentonit, xam neft, ionlaşdırıcı radiasiyanın intensivliyi

ВВЕДЕНИЕ

Все химические свойства нефти показывают, что нефть никогда не подвергалась действию высоких температур и поэтому для нее не характерны обычные компоненты, свойственные различным продуктам перегонки углей, торфа и других естественных горючих материалов. Обычно полагают, что образование угля, нефти и газа является результатом длительного воздействия на природное органическое вещество (ОВ) потока тепла из глубин земли. Влияние ионизирующих излучений, испускаемых радиоактивными нуклидами, в небольших количествах рассеянных в самом веществе, хотя и обсуждалось в литературе, но никогда не рассматривалось в качестве одного из основных факторов, обуславливающих преобразование природного ОВ [1-3]. Исследование В.М.Бякова и С.В.Степанова продемонстрировало, что дело обстоит совсем не так, что образование угля

и нефти на Земле, вопреки распространенному мнению, не есть чисто термический процесс, а процесс, который управляется важным параметром-интенсивностью ионизирующего излучения от диспергированных в веществе радиоактивных элементов[4,5].

Для оценки степени катагенного изменения нефтей разными исследователями предложены коэффициенты. Так, А.Ф.Добрянский предложил оценивать степень катагенеза нефти по формуле $K_i = (MeB)/100$, где K_i -коэффициент метаморфизма; Me-содержание метановых углеводородов (УВ) в бензиновой фракции, B-содержание бензиновой фракции, d-плотность нефти. Им же предложен и другой коэффициент – $K_g = A_t/A_b$, где A_t и A_b -содержание ароматических УВ во фракции выше 200°C и в бензиновой фракции. И.С.Старобинец использовал для оценки степени метаморфизма (катагенеза) нефтей коэффициент $(H+A)/M$, где H,A,M-количество нафтеновых, ароматических и метановых УВ. А.А.Карцев оценивал степень катагенеза нефтей по геохронотерме, а Г.П.Курбский – по степени циклизации " высокомолекулярных парафино-циклопарафиновых УВ"- $K_3 = K_n/K_c$, где K_n и K_c – количество атомов углерода соответственно в цепях и кольцах на молекулу, % [6,7]. А.А.Карцев показал также, что с увеличением глубины нефтяного пласта в легкокипящих фракциях нефтей возрастает содержание ароматических углеводородов, причем это явление наблюдается для нефтей всех геологических возрастов[8,9]. Но ИК спектроскопические наблюдения образцов сырой нефти Гюнешлинского месторождения Азербайджана в отличие от этого демонстрировали другие результаты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы сырой нефти по 0.01-0.025г, помещенные в ампулы и запаенные в вакууме, облучали при комнатной температуре на гамма-источнике ^{60}Co типа МРХ g-30 при мощности дозы $dD/dt=0,12Гр /с$ в вакууме . ИК - спектры поглощения исследованных образцов регистрировали на Фурье-спектрометре VARIAN 640-FTIR в диапазоне волновых чисел (4000–400 $см^{-1}$). Отнесение полос полученных спектров проводилось, как описано в работе [10]. Проведен сравнительный анализ полученных спектров. В качестве объектов исследования брали наноглина-бентонит из месторождения Алпоид, Азербайджан. Добываемые бентонитовые глины содержат более 85% монтмориллонита, один из наиболее интересных представителей слоистых силикатов[11]. Особенностью структуры ММТ-(Na,0.5Ca)0.7(Al,Mg,Fe)4(Si,Al)8O20(OH)4·xH₂O является то, что молекулы воды и органических веществ могут входить в межслоевые пространства, вызывая расширение решетки [12]. В работе [13] установлено размер кристаллитов бентонита из Алпоидского месторождения. Она меняется в пределе $55 \leq d \leq 175nm$.

В качестве сырой нефти использовались образцы сырой нефти из месторождения Гюнашли (платформа №8 и14), Азербайджан. Гюнешли было открыто в 1981 году. Глубина моря в районе месторождения колеблется от 110 до 450 метров. Азери-Чираг-Гюнешли – группа шельфовых нефтегазоконденсатных месторождений Азербайджана в южной акватории Каспийского моря, в 90 км к востоку от Баку. Относится к Южно-Каспийскому нефтегазоносному бассейну.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные исследования показали, что под воздействием ионизирующих излучений в образце нефти из платформы 8 образуются олефины, но в образце, взятом с платформы 14, такого превращения не наблюдалось. Лабораторные исследования

показали, что с увеличением дозы облучения содержания олефинов увеличивается в нефти из платформы 8 соответственно (табл.2). Установлено, что промежуточными продуктами при образовании ароматических углеводородов являются олефины.

Таблица 1. Зависимость между содержанием ароматических углеводородов и глубиной

№	Месторождения "Тюнешли"	Глубина, м	Содержание ароматических углеводородов. % на нефть
1	Скважина 263	2710	20-22
2	Скважина 310	2732	3-5

Таблица 2. Зависимость содержания олефинов в сырой нефти от дозы облучения

№	Дозы облучения, КГу	Содержание олефинов, %, на нефть
1	0.7	4.7
2	2.5	9.5
3	4.3	17.0
4	6.0	28.0
5	7.1	34.7

Следует отметить, что олефины обнаружены во многих образцах природных нефтей. Исходя из этого можно сделать вывод, что олефины – продукты радиолитического дегидрирования ($-H_2$) насыщенных углеводородов нефти под воздействием естественного радиоактивного излучения в недрах. Следовательно связь содержания олефина с облучением показывает ключевую роль ионизирующих излучений в процессе нефтеобразования.

"Возраст" нефти может быть определен двояко: химических позиций – это приуроченность исходных биоорганических соединений, а также, вероятно, и последующего образования нефтематеринских пород (керогена) к определенной геологической эпохе. С геологических позиций большой интерес представляет время самого нефтеобразования, т.е. катагенез керогена, образование нефти и последующее заполнение коллекторов. Первая и вторая стадии могут по времени значительно различаться.

Вопрос о происхождении и возрасте нефти последний раз активно дискутировался в связи с обнаружением в нефтях нуклида ^{14}C как естественного, так и искусственного образования. Изотоп ^{14}C имеет период полураспада 5730 лет и обычно поступает в подземные воды с воздухом атмосферы, где образуется под действием космических нейтронов по реакции $^{14}N(n,p)^{14}C$ [14]. Изотоп ^{14}C обнаружен в нефтях морского месторождения Гуаймес в Калифорнийском заливе. Наличие ^{14}C и еще одного радиоактивного нуклида – трития 3H с периодом полураспада 12.43 лет установлено на нефтяных месторождениях, где ранее проводились подземные ядерные взрывы, это свидетельствует о переносе изотопов ^{14}C и 3H на большие расстояния подземными водами [14,15].

Энергия, поступавшая на Землю в фанерозое за счет падений комет и астероидов, оценена в среднем $\sim 1020 \div 1021$ Дж/год. Эта величина намного превышает энерговыделение в сейсмических движениях 1.05×10^{18} Дж/год, вулканической деятельности 2.4×10^{18} Дж/год и иорогенной активности 7.2×10^{18} Дж/год и сопоставима с современным теплоизлучением Земли 9.8×10^{20} Дж/год. Тем самым космические воздействия являются весьма мощным источником энергии, питающим геологические процессы нашей планеты [14]. Удовлетво-

рительно объяснить причину пополнения УВ эксплуатируемых месторождений, а также наличие в нефти короткоживущих изотопов углерода и водорода нефтегазовая геология не может. Так что проблему возраста нефти и ее месторождений считать решенной никак нельзя[16].

Нефть на земном шаре находится главным образом в некоторых местах Северной Америки и на севере Южной Америки, в Персидском заливе на Ближнем Востоке, в Каспийском море и в меньших количествах в Центральной Европе, на Малайском Архипелаге и на Дальнем Востоке. Мид-континентские нефти более тяжелые и содержат больше сернистых соединений и асфальтовых веществ, чем пенсильванские нефти. Исследовано, что никакой связи между содержанием серы и возрастом нефти не имеется. Нефти Заволжья относятся к палеозою и содержат много серы, в то время как палеозойские нефти США почти бессернисты. В Палеозойскую эру образовались многие крупнейшие и крупные месторождения каменного угля и нефти. Все это говорит о том, что не случайные причины вызвали осернение нефти, в какие-то обстоятельства, характерные для обширных регионов, например, специфическая геологическая обстановка или тождественность исходного материала нефти, уже заключавшего в себе причины осернения будущих нефтей. Нефти всего месторождения в целом могут характеризоваться как нефти смешанного основания. Нефти района Скалистых гор принадлежат к нефтям промежуточного типа или к черным нефтям с весьма высоким содержанием серы.

Заметно различаются между собой неуглеводородные компоненты и по соотношению в них смол и асфальтенов в Бакинской нефти (табл.3) [17,18]. Из приведенных в таблице данных видно, что общее содержание высокомолекулярных неуглеводородных компонентов в нефтях разного возраста и разной химической природы изменяется в весьма широких пределах. Сильно различаются между собой нефти и по соотношению в них смол и асфальтенов (от 4-9 до 26-33). Это различие обусловлено, очевидно, степенью геохимических превращений исходного материнского вещества, или, что же самое, возрастом нефтей. Подобно прочим гетерогенным соединениям, азотистые соединения в нефти связаны главным образом со смолистыми компонентами, и поэтому существует явный параллелизм между содержанием азота в нефти и ее удельным весом, зависящим в большой степени от количество смол. В таблице 3-4 приведен некоторый материал по этому вопросу. В остров Артема (о.Пираллахи) содержание асфальтенов составляет 33%, содержание азота в нефти 0.24%, а в Сураханской нефти асфальтены и азот составляет 4; 0.03% соответственно. Из таблицы 3. Видно параллелизм между этими показателями в сырой нефти.

Таблица 3. Содержания в нефтях смолистых и азотистых соединений.

Нефть	Уд.вес при 20°C	Акцизные смолы, объемн. %	Азот.вес. %
Сураханы	0.8536	4	0.03
Раманы	0.8517	9	0.06
Балаханы, масляная	0.8671	13.5	0.11
Кала	0.8732	15	0.17
Балаханы, тяжелая	0.9190	26	0.23
Остров Артема (о.Пираллахи)	0.9160	33	0.24

Многие свойство асфальтенов тяжелых нефтей и нефтяных остатков объясняются склонностью асфальтенов образовывать коллоидные растворы в смолах и некоторых углеводородах. Наблюдаются зависимости- чем, больше в нефти парафина, тем меньше в его составе смол и асфальтенов(САВ), чем больше геологический возраст нефти, тем больше в его составе парафина(табл.4)

Таблица 4. Содержание смолисто-асфальтеновых веществ в различных нефтях и соотношение в них смол и асфальтенов

Сырая нефть	Плотность, г/см ³	Содержание, %		Содержание смол и асф.,%		Смолы/ асфаль- тены	Возраст нефти, Эра
		смол	асф.	смолы	асф.		
Сураханская	0.860	4.0	0.0	100.0	0.00	∞	Палеозой
Балаханская	0.867	5.0	0.0	100.0	0.00	∞	Палеозой
Бибиэйбат-ская	0.865	9.0	0.3	96.8	3.2	30.3	Палеозой

Катагенетические изменения приводят к тому, что на глубинах, превышающих 1000м, среднее содержание в них асфальтенов уменьшается быстрее, чем содержание смол, и в отличие от мезокайнозойских нефтей, величина отношения смолы/асфальтены растет с погружением [18]. В среднем наименьшие концентрации смолисто-асфальтеновых веществ и наивысшие значения рассматриваемого отношения оказались характерными для самых древних (кембрийских) нефтей.

Степень метаморфизма зависит не только от возраста нефти, но и от глубины ее залегания и тектонического положения залежи, каталитического влияния пород. Так, с ростом глубины, особенно при приближении к фундаменту и на участках с аномально высокими температурами, концентрации моноциклических аренов в нефтях и конденсатах возрастает [8]. Так, в Ферганской впадине, в Бухаро-Хивинской области, на Северном Кавказе на глубине около 5000м (150°C) встречаются нефти с содержанием моноциклических аренов во фракции т.к. 200°C до 45-60% [19]. При переходе к большим глубинам возрастает относительное содержание наиболее термодинамически устойчивых изомеров-ксилола, мезитилена(1,3,5-триметилбензол) по сравнению с другими аренами. Можно рассматривать все высшие ароматические углеводороды, как сохранившие унаследованную структуру. Кроме того, состав нефтей претерпевает изменения и в процессе миграции. Сураханы являются своего рода классическим примером обратного обычному распределению легкой и тяжелой нефти с глубиной. Такое изменение удельного веса нефти с его повышением по мере углубления скважин объясняется тем, что нефть из коренного пласта мигрировала в вышележащие пласты и при своем движении вверх путем естественной фильтрации освобождалась от углистых, асфальтообразных и смолистых веществ. При оценке этого явления не следует упускать из вида, что в стратиграфическом разрезе Сураханов видную роль играют адсорбирующие (бентонитовые) глины, которые могли содействовать освобождению поднимающейся вверх нефти от указанных выше утяжеляющих примесей. Тонкодисперсные породы восковидного характера, голубовато-зеленого, серого, желтого или коричневого цвета, состоящие из глинистых минералов монтмориллонитовой группы с более или менее значительной примесью кварца, каолинита, гидрослюд, биотита, гипса, цеолита, пирри-

та, окислов железа и др. минералов [19,21]. Bentonитовые глины образуются в результате химических разложения вулканических пеплов, туфов и лав в морской воде или при наземном выветривании.

Чрезвычайно интересно изменение удельного веса нефтей одной и той же скважины в связи с ее глубиной. Так, в Бакинском районе в пределах одной и той же площади (Бинагады) имеется легкая нефть уд.веса 0.790 и тяжелая нефть уд.веса 0.930. В Галиции по соседству с нефтями уд.веса 0.750 имеются нефти уд.веса 0.950. В Японии рядом с нефтью уд.веса 0.805 имеются нефти удельного веса 0.988, т.е. близкого к 1.00 и т.д. [20].

Глубокие изменения химического типа нефтей под воздействием биодегградации значительно меняют установившиеся взгляды на такие понятия, как молодые и старые нефти. Истинный возраст нефтей установить чрезвычайно трудно, так как он часто не совпадает с геологическим возрастом вмещающих отложений, а надежных данных об отнесении нефтей того или иного углеводородного состава к конкретным геологическим эпохам пока не существует.

В настоящее время нет возможности дать достаточно обоснованное объяснение особенностей состава нефти. Имеющиеся гипотезы носят в основном умозрительный характер.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. В.М.Бяков. Роль ионизирующих излучений в химической эволюции вещества в природе. Химия высоких энергий. Т.25. №5, с.396-408(1991)
2. В.М.Бяков, Г.Г.Пименов, О.П.Степанова. Оптическая активность нефтей- проявление радиационно-химических процессов в нефтепроизводящих породах. Химия высоких энергий. Т.25. №1. с.22-26(1991)
3. V.M.Byakov, S.V.Stepanov, O.P.Stepanova. Role of ionizing radiation in the natural history of the Earth. Radiat.Phys.Chem. V.60(4-5),297-301(2001)
4. Ismayilova M.K. Review of scientific literature on the role of radiation and clay in petroleum generation. Journal of radiation researches. 2017, V.4, №2, pp.66-72
5. I.I.Mustafayev, M.K.Ismayilova. Review: the role of radiation, Fe(III) oxides and monmorillonite in organic metamorphism. Journal of Radiation Researches. 2018. V.5, №1, pp.40-46
6. А.Ф.Добрянский. Химия нефти.-Ленинград. Министерством высшего и среднего специального образования СССР. 1961. с.162.
7. Т.А.Ботнева. Генетические оценки кулассификации нефтей.-М: Недра, 1987,-196с
8. Под ред. Проскуракова В.А., Драбкина А.Е. Химия нефти и газа.-Санкт-петербург:-Химия. Санкт-Петербургское отделение. 1996. с.244
9. С.Р.Сергиенко. Высокомолекулярные соединения нефти.-М.:Химия, 1964. с.456-475
10. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Москва: Изд-во МГУ. 2012. 55 с.
11. Handbook of Clay Science / Edited by Bergaya F., Theng B., Lagaly G. Second Edition .Amsterdam: Elsevier. 2013. 1246 с.
12. Арипов Э. А. Активные центры монтмориллонита и их емсорбция. Ташкент: ФАН. 1983. 164 с.
13. Ismayilova M. K., Influence of energy transfer in the adsorbed state of the clay at the petroleum radiolysis under gamma-radiation at room temperature, *Radiation effects and defects in solids*, 175(5-6):472-481(2020).
14. А.А.Баренбаум. Галактическое воздействие как энергетический источник геофизических процессов // Фундаментальные проблемы нефти и газа. Труды Всерос. конф. М.: РАЕН. 1996. Т.4. С.206-211.
15. А.А.Баренбаум. Нефтегазоносность недр: эндогенные и экзогенные факторы. Автореферат. Специальность 25.00.12 – геология, поиски и разведка нефтяных и газовых месторождений диссертации на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук Москва – 2007 с.17.

16. А.А.Баренбаум. О возрасте нефти в залежах.Георесурсы. 2017. Т. 19. № 1. С. 30-37
17. А.А.Петров.Углеводороды нефти.-М.:Наука,1984.-264с
18. М. Кальвин.Химическая эволюция.М.:Мир,1971.-240с.
19. И.М.Губкин. Учение о нефти.-Л.:Наука 1975.с.42-44.
20. Батуева И.Ю., Гайле А.А., ПоконоваЮ.В._Химия нефти. Л. Химия ,1984. 230с
21. Н.И.Первушкин.Производство катализаторов крекинга и высокоактивных силикателей.-М.:Химия, 1972,с.70-72.

UOT:547.917/.918;577.114;577.124

PROCESS SIMULATION FOR THE GLUCOSE CONVERSION TO 5-HMF WITH THE IONIC LIQUID-LEWIS ACIDIC CATALYTIC SYSTEM

GUNEL VALISHOVA^[A], YUSIF ABDULLAYEV*^[A,B], RASOUL MURADI^[C],
VAGIF ABBASOV^[B], GUNAY VALADOVA^[A,B], REYHANA GANIYEVA^[A]

[a] Department of Chemical Engineering,

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

yabdullayev@beu.edu.az

[b] Institute of Petrochemical Processes,

Azerbaijan National Academy of Sciences,
Khojaly ave. 30, Az1025, Baku, Azerbaijan

[c] Department of Chemical Engineering,

School of Engineering and Applied Science, Khazar University,
Baku Az1096, Azerbaijan.

ABSTRACT

The glucose transformation process into 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) is progressed by using the Lewis acidic CrCl_3 catalyst in the presence (1-butyl-3-methylimidazolium chloride) [BMIM]Cl solvent with ASPEN PLUS software package. This study is developed to simulate the transformation process based on the experimental data and build a process flow diagram to identify design parameters and to screen process conditions for the 5-HMF production. Variation of the reactor temperature and residence time are studied. The implication of extractive solvents (diethyl ether (Et_2O) and ethyl acetate (EtOAc)) are analyzed under varying flash separator temperatures in the 5-HMF recovery process. As a result of simulation modeling, optimum reactor temperature (120°C), optimum reactor residence time (7 minutes), optimum extractive solvent (Et_2O), flash separator temperature (100°C) from the extractive solvent are determined.

Keywords: 5-HMF; [BMIM]Cl; CrCl_3 ; Diethyl Ether; Ethyl Acetate; ASPEN PLUS; Sensitivity analysis

İYON MAYE-LEWIS TURŞULU KATALİTİK SİSTEMİ İLƏ QLÜKOZANIN 5-HMF-Ə ÇEVRİLMƏSİ ÜÇÜN PROSES SİMULYASIYASI

XÜLASƏ

Qlükozanın 5-hidroksimetilfurfurala çevrilməsi prosesi ASPEN PLUS proqram paketi ilə (1-butil-3-metilimidazolium xlorid) [BMIM] Cl həlledicisinin və Lewis turşulu CrCl_3 katalizatorunun iştirakında həyata keçirilmişdir. Bu tədqiqat, 5-HMF istehsalı üçün təcrübə məlumatlarına əsaslanan transformasiya prosesini simulyasiya etmək, dizayn parametrlərini müəyyən etmək və proses şərtlərini araşdırmaq üçün proses axın diaqramı qurmaq məqsədilə hazırlanmışdır. Reaktorun temperaturu və qalma müddətinin dəyişməsi öyrənilmişdir. Ekstraktiv həlledicilərin (diethyl eter (Et_2O) və etil asetat (EtOAc)) təsiri 5-HMF bərpa prosesində müxtəlif flaş separator temperaturunu altında təhlil edilmişdir. Simulyasiya modelləşdirilməsi nəticəsində reaktorun optimal temperaturu (120°C), reaktorda optimal qalma müddəti (7 dəqiqə), optimal ekstraktiv həlledici (Et_2O), ekstraktiv həlledicidən flaş ayırıcı temperatur (100°C) təyin olunmuşdur.

Açar sözlər: 5-HMF; [BMIM]Cl; CrCl_3 ; Diethyl Eter; Etil asetat; ASPEN PLUS; Həssaslıq analizi

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПРЕВРАЩЕНИЯ ГЛЮКОЗЫ В 5-НМФ С ПОМОЩЬЮ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ-КИСЛОТНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЛЬЮИСА

РЕЗЮМЕ

Процесс превращения глюкозы в 5-гидроksimetilfurfурол (5-ГМФ) осуществляется с помощью кислотного катализатора Льюиса CrCl_3 в присутствии (1-бутил-3-метилимидазолийхлорид) [BMIM] Cl

растворителя с программным пакетом ASPEN PLUS. Это исследование разработано для моделирования процесса трансформации на основе экспериментальных данных и построения технологической схемы для определения проектных параметров и проверки условий процесса для производства 5-ГМФ. Изменение температуры реактора и времени пребывания изучено. Влияние экстрактивных растворителей (диэтиловый эфир (Et₂O) и этилацетат (EtOAc)) анализируется при различных температурах мгновенного сепаратора в процессе извлечения 5-ГМФ. В результате имитационного моделирования определяются оптимальная температура реактора (120 ° C), оптимальное время пребывания в реакторе (7 минут), оптимальный экстракционный растворитель (Et₂O), температура мгновенного сепаратора (100 ° C) экстрактивного растворителя.

Ключевые слова: 5-ГМФ; [BMIM] Cl; CrCl₃; Диэтиловый эфир; Этилацетат; ASPEN PLUS; Анализ чувствительности

1. Introduction

In our current challenging world, global warming issues, and the seek for alternative energy sources have become a demanded priority. The transition from environmentally disastrous fossil fuels to alternative energy sources (renewables) is getting more awareness now. Many researchers believe biomass energy in this critical shift will have a tremendous contribution [1]. Sugarcane bagasse and Lignocellulosic biomass are two major prospects in this objective. Lignocellulosic biomass pyrolysis and bio-oil hydrotreating research performed by Richard J. French and his colleagues is one of the attempts to emphasize the possibility of successful conversion of Lignocellulosic biomass feedstock to fuel [2] and the biomass deoxygenation process was performed with the ZSM-5 catalyst at high temperature (400-600°C) [3]. 5-HMF is one of the significant products that could be obtained from sugarcane biomass [4]. 5-HMF was used as feed material in the production of pharmaceuticals [5,6], caprolactam for the bulk manufacture of nylon [7], polyesters [8], textiles [9], and diesel-like fuels [10]. Zhaojia and coworkers described the biobased production of p-xylene from 5-HMF with the estimation of the minimum cost of biobased p-xylene [11]. As mentioned above, many investigations have been performed related to the utilization of 5-HMF as a feed substrate and the glucose conversion reaction optimization via testing various catalysts and the reaction parameters [12], [13], [14], [15]. Techno-economic analysis of 5-HMF production from fructose using biphasic CSTR and heterogenous catalyst has been assessed with 80% conversion to 5-HMF [12]. The process modeling of the 5-HMF output is contemplated to be the initial step for large-scale manufacturing. A few works have been performed to address the issue. King *et al.* conducted the simplified process analysis to assess the energy production feasibility of 5-HMF in an acidic environment at higher reaction temperature (above 180°C) [13]. Even though 5-HMF production technology was developed considerably [14], a large scale biorefinery process for 5-HMF manufacture is still in its infancy mainly owing to its high production cost and low selectivity, conversion and yield values [15]. Qi and coworkers have developed selective 5-HMF production by utilizing ionic liquid as a solvent [16]. Nevertheless, process simulation has become a necessity to comprehend any experimental analysis from a pragmatic aspect, as stated above.

The furfural production process for revamping ethanol technology of lignocellulosic residuals using bagasse as a feedstock (a byproduct of sugar cane production) has been simulated in the ASPEN PLUS software, and promising results have been obtained as a result of techno-economic analysis [17].

The economic analysis was performed to compare the rate of return of the project in ethanol distillery and in furfural production[18]. According to the multiple scenarios performed in that study, the revenues from furfural commercialization increase the internal rate of return of the project for maximum furfural production (22.0%) in comparison to a conventional ethanol distillery (13.5%)[18]. Moen et al. studied the biochemical conversion of lignocellulosic biomass to ethanol, and the combined conversion to the biomass into ethanol and furfural were found to be 81.1%[19].

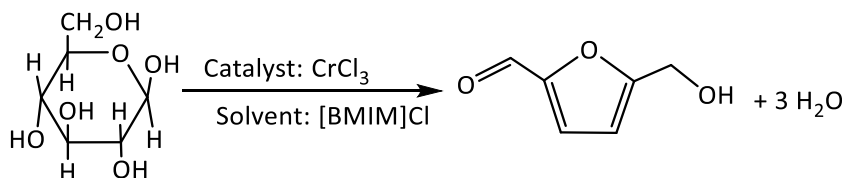
The hydrolysis of cellulose towards glucose in the presence of H_2SO_4 as a catalyst in the first step, and glucose dehydration to 5-HMF with Sn_2O/Al_2O_3 catalyst in the second step have been studied by Kougioumtzis[20]. Hydrolysis is performed in an aqueous medium, while dehydration of glucose is taking place in a DMSO/ H_2O mixture[20]. Utilization of hemicellulose-free biomass as feedstock, cellulose-based product yield of 5-HMF was found to be 8% as per simulation results[20].

Past several years, the amount of studies related to the use of ionic liquid as a solvent has increased in many industrial processes. Amini et al. performed the separation of calcium metal ions from the aqueous phase (liquid-liquid extraction process) with the extraction efficiency of 52% using the metal-free ionic liquid[21]. Ionic liquid is also utilized as a solvent for 5-HMF production. In fact, as per experimental results from different resources, 5-HMF production results in higher yields when ionic liquid is involved in the process [16]. This necessitates the importance of simulation modeling studies to be investigated and economic analysis to be performed to check the feasibility of valuable 5-HMF production via ionic liquid involvement. Currently, there is a noticeable shortage of simulation model studies in furfural production via ionic liquid usage.

This study defines optimized process conditions, the provisional process flow diagram, and evaluate the perspective of the calculation done with the ASPEN PLUS simulation tool. The 5-HMF production is simulated with glucose as a raw material; [BMIM]Cl ionic liquid as a solvent and $CrCl_3$ as a homogeneous catalyst.

2. Simulation methodology

Process simulation properties: ASPEN PLUS V10 software package[22] was used to simulate the process flow. NRTL property package using ASPEN PLUS methods assistant was selected as the conversion reaction is under the category of chemical systems at low pressures. The simulation components ID, type, name, and alias are given in supporting information (SI) (See Table S1).



Scheme 1. The reaction used in CSTR modeling

The reaction kinetics for the production of 5-HMF from glucose was determined from experimental data regression analysis performed elsewhere¹. Since the first-order reaction kinetic data was identified to be more relevant, the rate constants were calculated based on the first-order reaction kinetics. The activation energy and pre-exponential factor were evaluated to be

114.6 kJ/mol $3.5 \cdot 10^{14} \text{ min}^{-1}$, respectively. Reaction kinetics data focuses on reaction rates and the variables that affect those rates. In this simulation model, reaction kinetics will be used to identify optimum reactor temperature and residence time using RCSTR.

Methodology for Sensitivity Cases

Below data defines the methodology used for sensitivity studies to observe the effects of independent variables on dependent variables (and/or properties):

Sensitivity analysis has been performed on the developed model to define optimum process conditions and maximize 5-HMF yield. Variables mentioned in **Table S2**. Varied Variables with deviations (start and end points; Increments) have been deviated with applied increments to perform sensitivity cases that would optimize the 5-HMF production. The effect of varied variables on Defined Variables in **Table S3** has then been graphed.

Fortran Codes have been run to simulate the effect of varied variables on Fortran Variables (see **Table S4** for Fortran Codes and **Table S5** for Fortran code definition for effected parameters)

Estimated profit approximation with consideration of operational cost has been calculated with below methodology:

- EtOAc price – 50\$/g (EtOAc stream has been assumed to be in constant purity worth 50\$/g)
- 5-HMF price – 120\$/100% pure 5-HMF gram

Profit gained in roughly 1.5 months of a stable production period will be

$$Profit = 60000 \text{ min} * \left(120 \frac{\$}{g} * HMFMASS \frac{g}{\text{min}} * HMFpurity + 50 \frac{\$}{g} * AcetateMass \frac{g}{\text{min}} \right)$$

Treatment costs for ionic liquid solvent and Chromium 3 chloride have been excluded owing to high yield of recovery factors¹. Profit parameter does not incorporate FEED impact (Glucose cost) as the glucose price is fairly low in comparison to EtOAc and 5-HMF. EtOAc cost in profit calculation is the indicative price for each gram EtOAc loss in HMF stream (AcetateMass in HMF stream). Profit calculation is converted as below when Et₂O is used instead of EtOAc. Loss of Et₂O in HMF stream has not been considered in Profit calculation due to the fairly low cost of Et₂O compared to HMF.

$$Profit = 60000 \text{ min} * 120 \frac{\$}{g} * HMFMASS \frac{g}{\text{min}} * HMFpurity$$

3. Results and Discussion

Simulation and Process Description

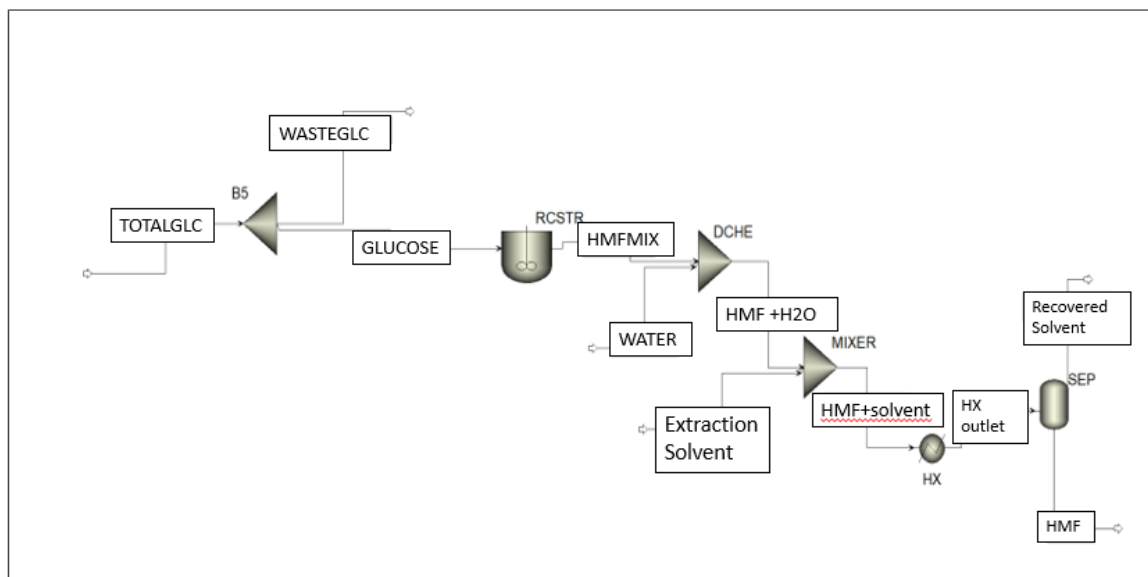


Figure 2. Simulated process flowsheet

Model flow sheet elements: The plant process flow diagram (PFD) (Figure 3) and its simulated version (process flowsheet, Figure 2) were designed.

Reactor feedstock has been labeled as TOTALGLC stream, which contains glucose-obtained from the hydrolysis process of disaccharides; water; [BMIM]Cl as a solvent and CrCl_3 as a catalyst. Because ionic liquid and catalyst are not involved in glucose conversion reaction, and their presence only affects the activation energy of the system, the inlet stream has been simplified as glucose and water mixture.

Splitter block (B5) has been used to extract the amount of glucose that will be consumed due to side reactions (humins formation). For the purpose of modeling and comparison with experimental results from the previous study [23], the same glucose amount (fraction of TOTALGLC stream) has been applied in the waste glucose stream (WASTEGLC, Figure 2).

The stream named GLUCOSE is the representative amount of glucose in which some proportion will be converted to 5-HMF, and the other will remain as unreacted glucose throughout the process.

RCSTR model has been chosen to model the glucose conversion reactor. Compared to other reactor type options in ASPEN PLUS (e.g., RSTOIC, RYIELD, REQUIL) RCSTR provides more accurate results as it allows us to input reaction kinetics data. RCSTR content will be only in the liquid phase; only a small amount of process gas may evolve from the liquid surface due to high reactor temperature.

HMF MIX stream illustrates the reactor outlet mixture, which contains 5-HMF formed, unreacted glucose, and water. The reactor outlet also contains [BMIM]Cl and CrCl_3 . The following blocks towards the right side from the middle line in Figure 2 describe equipment that either enhance the separation process of 5-HMF from reactor outlet mixture by changing the process conditions or directly participates in the separation process.

The 5-HMF separation from [BMIM]Cl and CrCl_3 favors low-temperature conditions [23]. Furthermore, the addition of water into the reactor discharge stream intensifies the 5-HMF transfer from [BMIM]Cl phase in the following stages, as stated in the previous work [16]. Accord-

dingly, direct contact heat exchanger(DCHE) has been placed in the discharge of RCSTR to cool down reactor discharge flow while introducing additional water into the system. DCHE has been modeled as a mixer in ASPEN PLUS for the mass and energy balance calculation convenience.

Cooled down and water diluted reactor discharge stream (HMF+H₂O) needs to be contacted with the extraction solvent (EtOAc or Et₂O) to extract 5-HMF from ionic liquid phase. MIXER block has been used to illustrate the extraction solvent addition to DCHE discharge.

MIXER outlet (stream named HMF+solvent) then needs to be transmitted to Liquid-Liquid extractor in the real case to separate two immiscible liquid phases (Ionic liquid and solvent which contains produced 5-HMF). Nevertheless, the extractor has not been depicted in Figure 2 as the feed stream does not contain ionic liquid in the simulated model. The extraction solvent (EtOAc or Et₂O) and 5-HMF solution has been forwarded into the heat exchanger block (HX) to raise the temperature of the stream named HMF+solvent. High temperature is a necessity for the consequent flash process. Heated-up solution (HX outlet) is routed to the flash separator where recovered solvent is evaporated from the top side of the SEP block. Due to a higher boiling point than EtOAc/Et₂O, concentrated 5-HMF leaves the flash separator from the bottom. The simulation model is used to identify optimum reactor temperature, residence time, and the effect of extractive solvent selection (Et₂O and EtOAc) optimum recovery temperature in the last stage (Separation of HMF from extractive solvent). Note: Sheet S1 and S2 depict Streams Data and Inlet stream calculation

Figure 3 below depicts the process plant PFD for the 5-HMF production process based on experimental conditions.

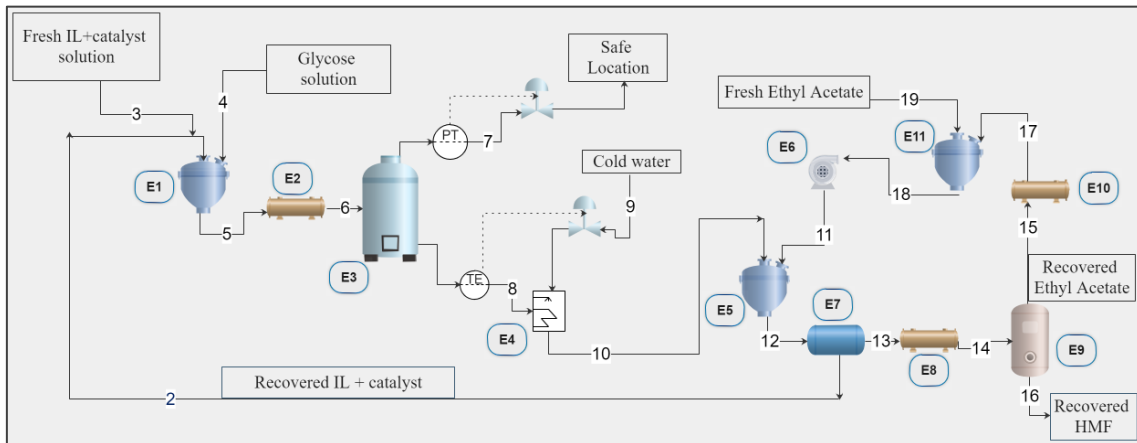


Figure 3. Process flow diagram (PFD) has been built for the 5-HMF production. Stream material, block descriptions, and major reactor outlet controls are given in Table 3,4,5.

Table 1. Stream Flows based on Plant PFD figure

Stream number	Stream description
2	IL+ catalyst solution recovered from Liquid-liquid extractor
3	Fresh IL + catalyst (Top-up)
4	Glucose + H ₂ O
5	Cold reactor feed
6	Hot reactor feed

7	Reactor Gas release line to Safe location
8	Reactor product stream
9	Cold water as coolant to DCHE
10	cooled and diluted reactor outlet solution
11	EtOAcinjection prior to extractor
12	Extractor inlet
13	EtOAc+ HMF
14	heated EtOAc+ HMF
15	Recovered vaporized EtOAc
16	Recovered HMF for sale
17	Liquified EtOAcstream
18	Low pressure EtOAc
19	Fresh EtOAc(Top-up)

The main process equipment has been simulated in ASPEN PLUS, and descriptive process flows have been analyzed in the process description section.

Table 2. Equipment based on Plant PFD figure

	Block number	Block description
5-HMF Production modules	E1	Mixer
	E2	Heater
	E3	Reactor CSTR
5-HMF purification and separation modules	E4	DCHE (Direct Cooling Heat Exchanger)
	E5	Mixer
	E6	EtOAcinjector (pump)
	E7	Liquid-Liquid extractor
	E8	Heater
	E9	Separator (Knockout-drum)
	E10	Cooler
	E11	Mixer

Table 3. Major reactor outlet controls based on Plant PFD figure

Major Reactor outlet controls		
Element	Controlled Variable	Manipulated variable
PT	Reactor Pressure	Valve opening % to safe location
TE	Reactor outlet temperature	Cold water flow (cold water valve opening%)

Sensitivity Cases

Sensitivity cases have been performed to find out the effect of various parameters on defined variables in Table 4.

Table 4. Defined variables- descriptive data for variables used in sensitivity cases

Sensitivity Case - Glossary Table for variables

Defined Variables	Type	Stream	Component	Unit
MASSRES	Mass-Flow	WASTEGLC	GLUCOSE	gm/min
ACEINHMF	Mass-Fraction	HMF	ETHYL-01	
HMFINHMF	Mass-Fraction	HMF	5HMF	
H2OMASS	Mass-Fraction	HMF	H2O	
GLYOUT	Mole-Flow	HMF MIX	GLUCOSE	mol/min
ETHINHMF	Mass-Fraction	HMF	ETHYL-01	

Fortran variables definitions

GLYCONV	Glucose Conversion in RCSTR
HMFY	5-HMF yield prior to separation stages
HMFYR	5-HMF yield in total
HMFS	5-HMF Selectivity in total

Below explanations have been provided for important graph movements which have then been used to find optimum condition for the process.

Effect of reactor residence time

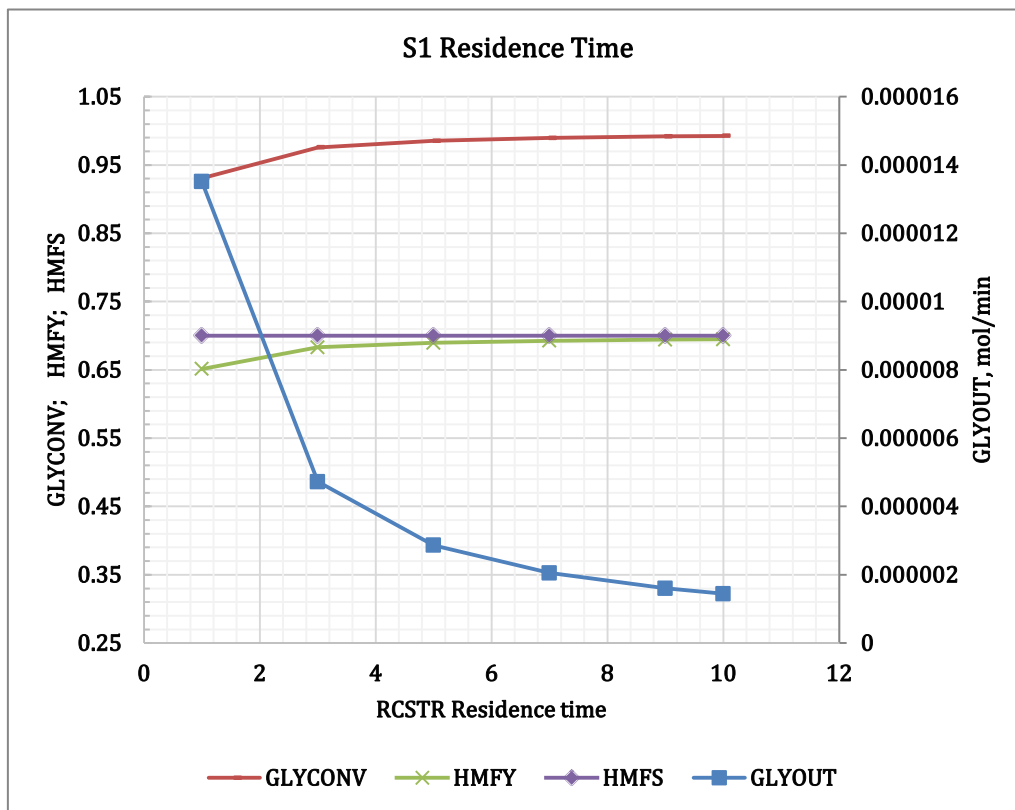


Figure 4. Glucose conversion and 5-HMF yield dependence on the reactor residence time while the reactor temperature is 120°C and glucose fraction consumed for 5-HMF production is 0.7.

Figure 4 shows case study depicts how varying reactor residence time affects glucose conversion and the 5-HMF yield. Although the first three slopes (1,3,5,7 minutes residence time) illustrate sharp rates, the last two slope deviation retrieves an insignificant increase in glucose conversion rate. The statement can also be approved with glucose rate in RCSTR outlet

(GLYOUT) and furfural yield. In general, GLYOUT curve is decreasing, which means more glucose is being converted into 5-HMF as residence time gets increased; however, the slope sharpness is much more considerable till 7 minutes of residence time. Thus optimum residence time from Figure 4 is chosen to be in the range of 5 to 7 min (0.985 glucose conversion).

Effect of reactor temperature

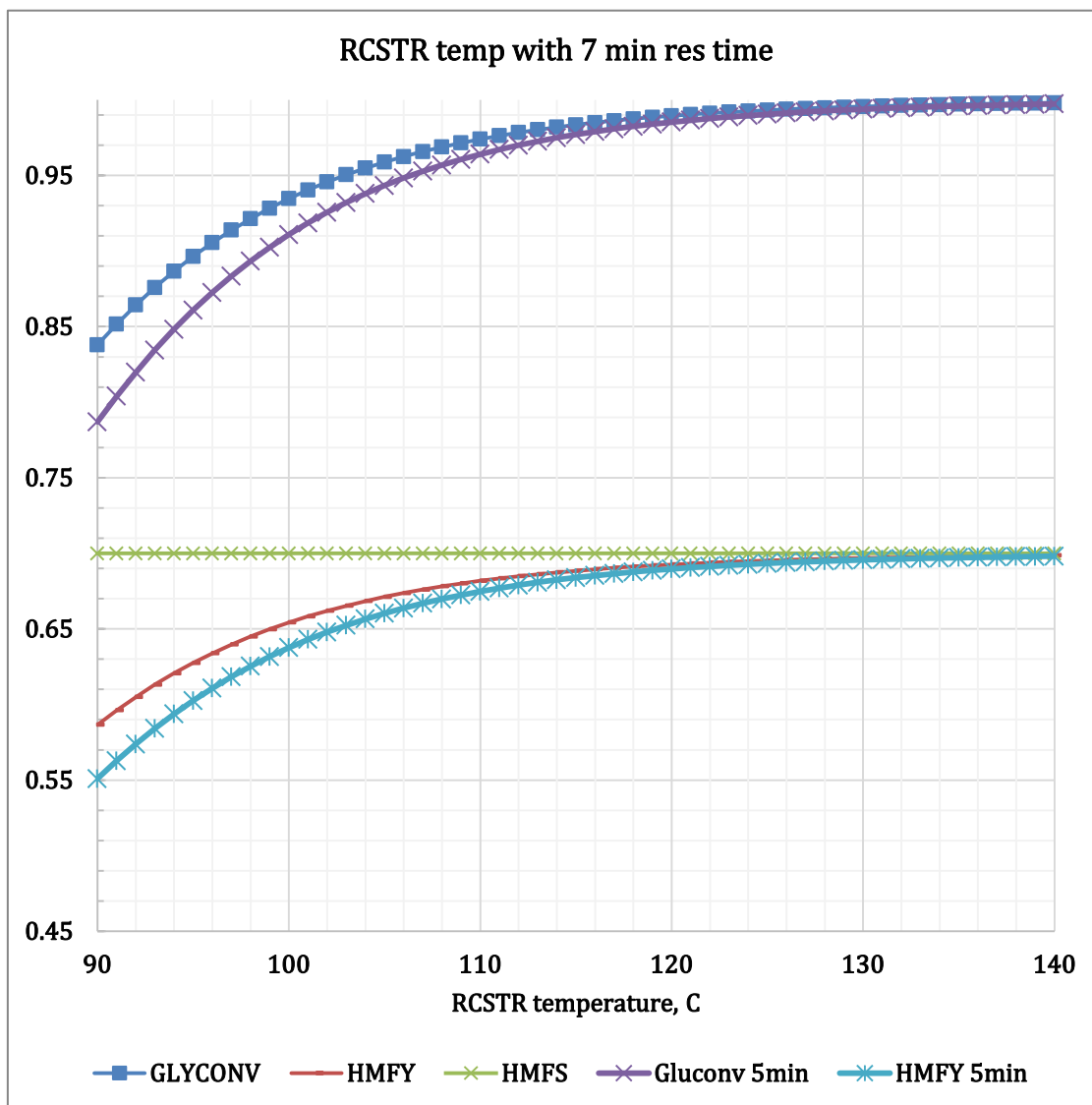


Figure 5. Glucose conversion and the 5-HMF yield dependence on the reactor temperature while the reactor residence time is 5 and 7 minutes and the glucose fraction consumed for 5-HMF production is 0.7

The sensitivity case for the reactor temperature has been performed for reactor residence time being 5 and 7 minutes, and glucose fraction consumed for 5-HMF production being 0.7. The results depicted in Figure 5 show that any increase in reactor temperature affects positively on the glucose conversion and the 5-HMF yield. However, this effect is much vigorous up to 120 °C. Slight rise in conversion is also detected from 120 °C to 135 °C, while beyond 135 °C, steady constancy is followed. Optimum reactor temperature for this conversion reaction is reasoned to be 120 °C (± 5 °C). Additionally, the discrepancy in glucose conversion can be observed when 5 minutes of residence time is used instead of 7 minutes. However, this slight difference is noticeable only till 115 °C. Therefore, at high temperatures (higher than 120 °C), the discrepancy

of glucose conversion between 5min and 7min residence time can be neglected. Note: Sheet S3 and S4 depict RCSTR temperature data for 5 and 7 min residence time.

Effect of Glucose consumption for side reactions

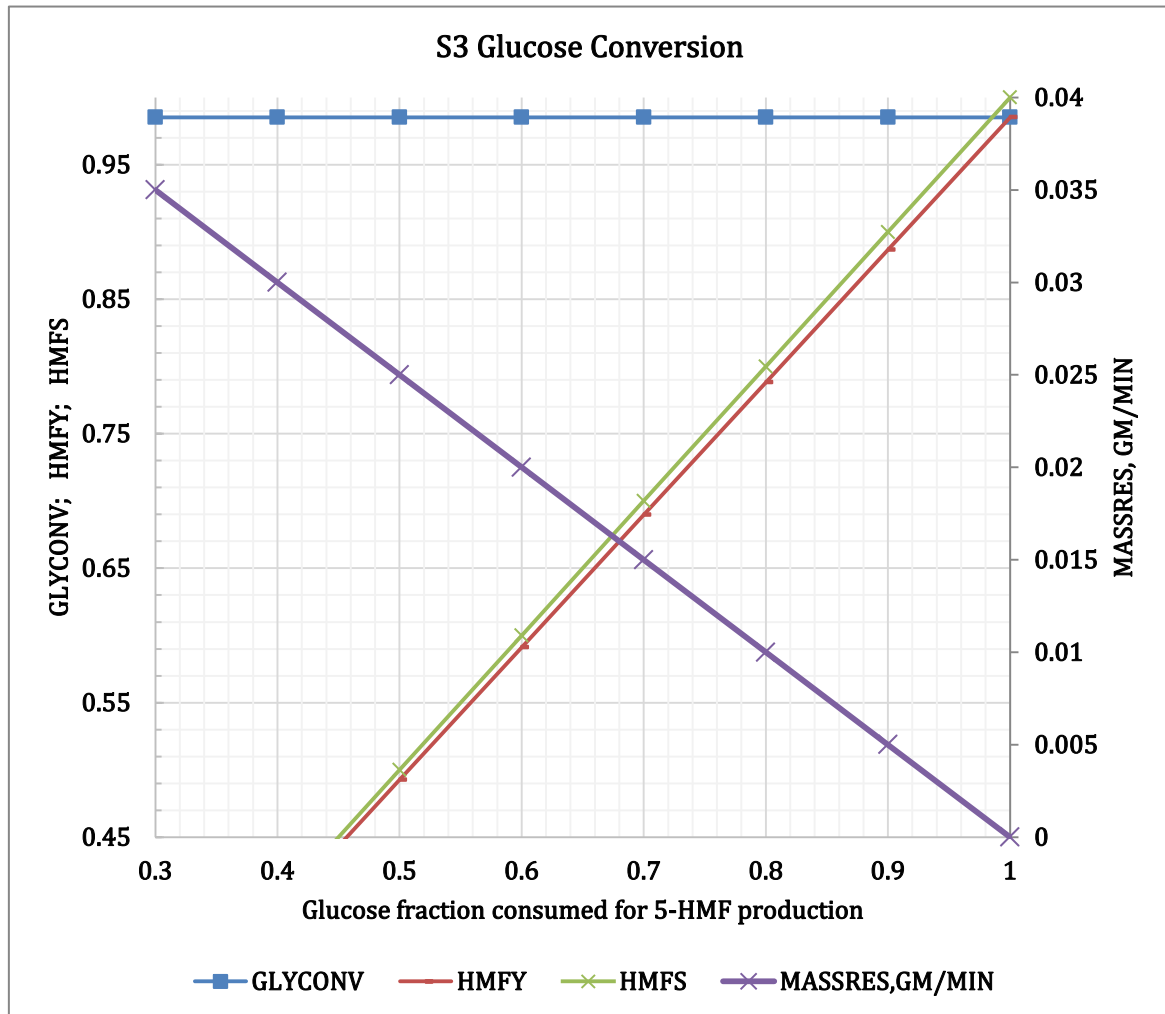


Figure6. Glucose conversion and the 5-HMF yield dependence on glucose fraction consumed for 5-HMF production while reactor residence time is 5 minutes and the reactor temperature is 120°C.

The sensitivity check has been performed for glucose fraction consumed for 5-HMF to illustrate the effect of waste glucose fraction (glucose consumed for humin formation) on the 5-HMF yield. The similar analysis has been conducted experimentally by evaluating the effects of ionic liquid reusability in the ref [16]. Increasing the ionic liquid amount results in more humin formation. As depicted in Figure6, any 0.1 glucose fraction lost due to humin formation ensues 0.1 drop in the 5-HMF yield and selectivity (Note: Glucose conversion is unaffected in the fixed reactor temperature and residence time).

Effect of Flash separator temperature when EtOAc used as an extractive solvent

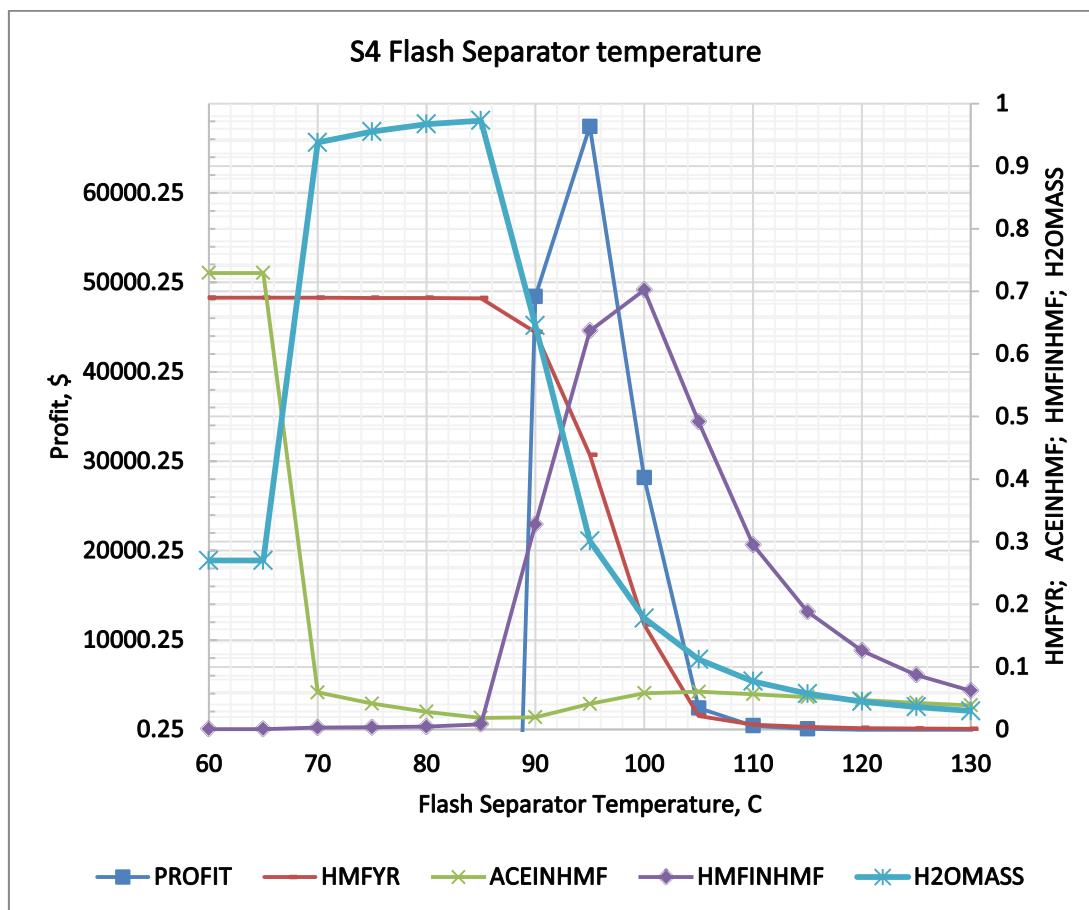


Figure 7. 5-HMF yield, product purity, and profit dependence on the flash separator performance (temperature) while glucose fraction (0.7) consumed for the 5-HMF production. The reactor residence time and temperature are 5 minutes and 120°C, respectively, in the presence of the EtOAc solvent.

The EtOAc separation from produced 5-HMF is one of the crucial steps that influences the purity of the product flow stream and the gained profit. Optimum temperature ranges need to be identified for enhanced evaporation of undesired components from 5-HMF stream. Figure 7 describes how 5-HMF yield (HMFY), HMF purity (HMFINHMF), and EtOAc trapped in 5-HMF stream (ACEINHMF) gets affected by temperature in the flash separator. As reflected in Figure 7, separation commences after the temperature reaches 65 °C. EtOAc concentration in 5-HMF stream vigorously reaches 0.075 from 0.975. Because of ethyl EtOAc escape from HMF stream, water concentration starts to rise abruptly while 5-HMF fraction in HMF stream slightly moves upward till 85 °C. 85°C can be considered as a turn-around point where dissolved water in the 5-HMF stream begins to evaporate; therefore, intense surge can be observed in the 5-HMF fraction/stream till 100°C. 85°C is also the critical point for separator inlet mixture because 5-HMF vaporization is initiated (trend named HMFYR starts to fall-off due to the loss of HMF in EtOAc stream). The profit curve gets a positive value only after 88 °C and reaches its climax at 90°C. Hence, the optimum temperature condition in the flash separator is 90°C to achieve high-profit values. Product purity (HMFINHMF) comes to peak point at 100°C; in consequence, optimum flash temperature to obtain the highest rated (pure) 5-HMF product is 100°C.

Effect of Flash separator temperature when Et₂O used as an extractive solvent

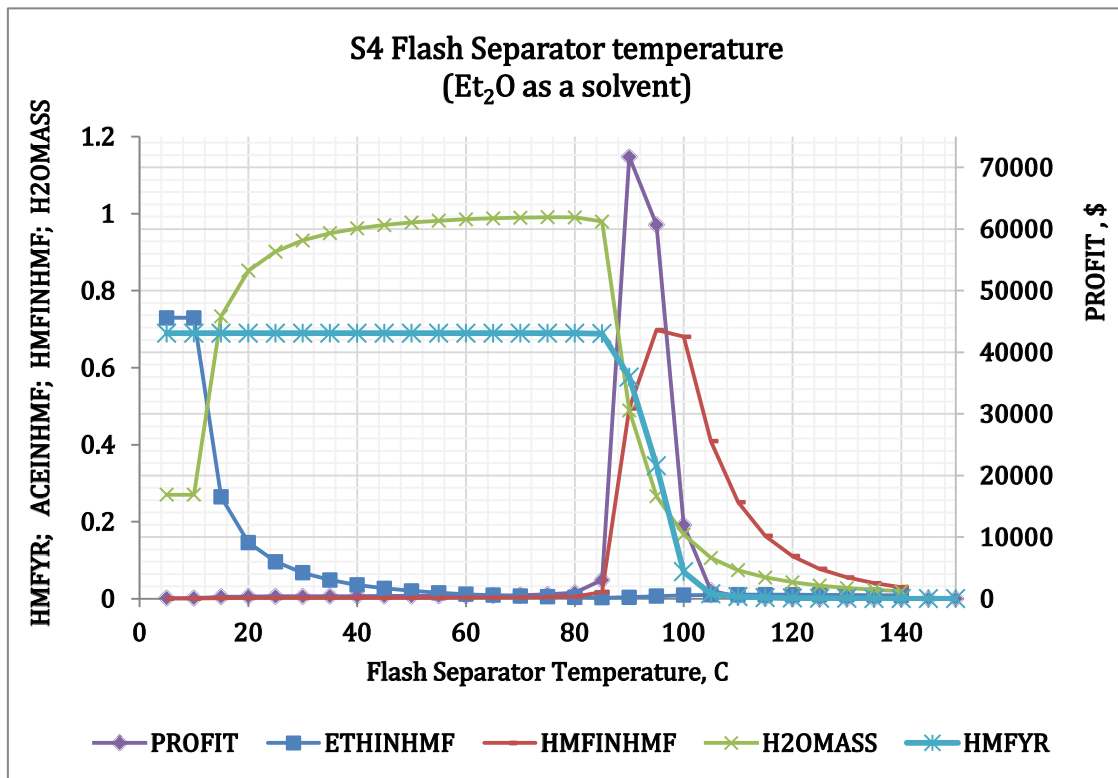


Figure9. 5-HMF yield, product purity, and profit dependence on the flash separator performance (temperature) while glucose fraction (0.7) consumed for 5-HMF production. Reactor residence time and temperature are 5 min, and 120 °C, accordingly using Et₂O as a solvent.

When Et₂O used as a solvent, loss of Et₂O in 5-HMF stream has not been considered in the profit calculation due to the fairly low cost of Et₂O versus 5-HMF. However, purity of the 5-HMF stream has been noted in profit calculation (The more Et₂O or water remaining in the HMF stream, the lower the product price).

As illustrated in Figure 9, Diethyl evaporation starts at low temperatures owing to a lower boiling point than water and HMF. 85 °C can be considered as a turn-around point in this case as well where dissolved water in HMF stream begins to evaporate; therefore, the same vigorous surge can be observed in HMF fraction in HMF stream till 95 °C. 85 °C is also the point when HMF content from the 5-HMF stream starts to boil and results in a decrease in the 5-HMF yield (HMFYR). Optimum temperature condition in the flash separator is 90 °C to achieve high-profit values. Product purity (HMFINHMF) comes to a peak point at 95 °C; in consequence, optimum flash temperature to obtain the highest rated (pure) 5-HMF product is 95 °C. Note: Figure S1 depicts simulated process flowsheet for Et₂O as a solvent. Sheet S5 and S6 describe Separator temperature graph data for Et₂O and EtOAc

Comparison between Et₂O and EtOAc as a solvent

Profit comparison results in 6% more gain when Et₂O is applied as an extractive solvent over EtOAc on the basis of EtOAc loss in the final 5-HMF stream. The high purity 5-HMF is also reached in the Et₂O usage because of the easy separation of Et₂O from 5-HMF owing to the lower boiling point of Et₂O than EtOAc. Hence, Et₂O would be a preferable extractive solvent than EtOAc for the glucose dehydration process.

Conclusion

Bioenergy importance has already lead us to optimize energy production and sources. Developed PFD and sensitivity cases are deemed to be an introductory phase for the 5-HMF production with ionic liquid (BMIMCL) as a solvent and CrCl_3 as a homogenous catalyst and EtOAc or Et_2O as an extractive solvent. As a result of simulation modeling, Optimum reactor temperature, reactor residence time, extractive solvent, flash separator temperature from the extractive solvent are calculated to be 120°C , 7 minutes Et_2O , 100°C , respectively. The results and preliminary operational cost analysis (Sensitivity case 4; Profit) demonstrate that this project is worthy of further research and advancement to comprehend implementation difficulties and address on the way to project stages.

The further stage for this project would be an additional study on energy efficiency and respective in-depth techno-economic analysis as per the results obtained from the energy integration study.

REFERENCES

- [1] D.L. Klass, Chapter 5 - Waste Biomass Resource Abundance, Energy Potential, and Availability, in: D.L. Klass (Ed.), Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals, Academic Press, San Diego, 1998, pp. 137-158.
- [2] H. Wang, D. Elliott, R. French, S. Deutch, K. Iisa, Biomass Conversion to Produce Hydrocarbon Liquid Fuel Via Hot-vapor Filtered Fast Pyrolysis and Catalytic Hydrotreating, Journal of Visualized Experiments 2016 (2016).
- [3] R. French, S. Czernik, Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production, Fuel Processing Technology 91(1) (2010) 25-32.
- [4] G. Portillo Perez, A. Mukherjee, M.-J. Dumont, Insights into HMF catalysis, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 70 (2019) 1-34.
- [5] B. Yang, W. Hu, F. Wan, C. Zhang, Z. Fu, A. Su, M. Chen, Y. Liu, Adjusting effect of additives on decatungstate-photocatalyzed HMF oxidation with molecular oxygen under visible light illumination, Chemical Engineering Journal 396 (2020) 125345.
- [6] Z. Tang, J. Su, Direct conversion of cellulose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF) using an efficient and inexpensive boehmite catalyst, Carbohydrate Research 481 (2019).
- [7] J.A. Brydson, 1 - The Historical Development of Plastics Materials, in: J.A. Brydson (Ed.), Plastics Materials (Seventh Edition), Butterworth-Heinemann, Oxford, 1999, pp. 1-18.
- [8] S. Morales-Delarosa, J.M. Campos-Martin, 6 - Catalytic processes and catalyst development in biorefining, in: K. Waldron (Ed.), Advances in Biorefineries, Woodhead Publishing 2014, pp. 152-198.
- [9] T. Karthik, R. Rathinamoorthy, 8 - Sustainable synthetic fibre production, in: S.S. Muthu (Ed.), Sustainable Fibres and Textiles, Woodhead Publishing 2017, pp. 191-240.
- [10] S.D. Nale, V.H. Jadhav, Synthesis of Fuel Intermediates from HMF/Fructose, Catalysis Letters 146(10) (2016) 1984-1990.
- [11] Z. Lin, M. Ierapetritou, V. Nikolakis, Aromatics from Lignocellulosic Biomass: Economic Analysis of the Production of p-Xylene from 5-Hydroxymethylfurfural, AIChE Journal 59(6) (2013) 2079-2087.
- [12] F.K. Kazi, A.D. Patel, J.C. Serrano-Ruiz, J.A. Dumesic, R.P. Anex, Techno-economic analysis of dimethylfuran (DMF) and hydroxymethylfurfural (HMF) production from pure fructose in catalytic processes, Chemical Engineering Journal 169(1) (2011) 329-338.
- [13] Z.D. King, Aspen simulation of furfural and hydroxymethylfurfural production from biomass, Masters Thesis. Scholarsmine (2014).
- [14] H. Wang, C. Zhu, D. Li, Q. Liu, J. Tan, C. Wang, C. Cai, L. Ma, Recent advances in catalytic conversion of biomass to 5-hydroxymethylfurfural and 2, 5-dimethylfuran, Renewable and Sustainable Energy Reviews 103 (2019) 227-247.
- [15] J.B. Heo, Y.-S. Lee, C.-H. Chung, Raw plant-based biorefinery: A new paradigm shift towards biotechnological approach to sustainable manufacturing of HMF, Biotechnology Advances 37(8) (2019) 107422.

- [16] X. Qi, M. Watanabe, T.M. Aida, R.L. Smith Jr, Fast Transformation of Glucose and Di-/Polysaccharides into 5-Hydroxymethylfurfural by Microwave Heating in an Ionic Liquid/Catalyst System, *ChemSusChem* 3(9) (2010) 1071-1077.
- [17] M. Morales, H. Verelst, L. Mesa, E. Gonzales, Production Process for Revamping with Ethanol Technology from Lignocellulosic Residuals., *Chemical Engineering Transactions*. 21 (2010).
- [18] J.F.L. Silva, M.A. Selicani, T.L. Junqueira, B.C. Klein, S. Vaz Júnior, A. Bonomi, Integrated furfural and first generation bioethanol production: process simulation and techno-economic analysis, *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 34 (2017) 623-634.
- [19] L.M. Strømsnes, Process Modeling of a Biorefinery for Integrated Production of Ethanol and Furfural in HYSYS, Thesis. Norwegian University of Science and Technology (2016).
- [20] M.-A. Kougioumtzis, A. Marianou, K. Atsonios, C. Michailof, N. Nikolopoulos, N. Koukouzas, K. Triantafyllidis, A. Lappas, E. Kakaras, Production of 5-HMF from Cellulosic Biomass: Experimental Results and Integrated Process Simulation, *Waste and Biomass Valorization* (2018).
- [21] S. Marsousi, J. Karimi-Sabet, M.A. Moosavian, Y. Amini, Liquid-liquid extraction of calcium using ionic liquids in spiral microfluidics, *Chemical Engineering Journal* 356 (2019) 492-505.
- [22] ASPENPLUS, © 2020 Aspen Technology, Inc., version 10(info@aspentech.com) (2020).
- [23] X. Qi, M. Watanabe, T. Aida, R. Smith, Fast Transformation of Glucose and Di-/Polysaccharides into 5-Hydroxymethylfurfural by Microwave Heating in an Ionic Liquid/Catalyst System, *ChemSusChem* 3 (2010) 1071-7.

UOT: 612.3:591.149.1

ÇÖRƏK MAYASININ (*SACCHAROMYCES CEREVISIAE*) ERKƏK TOĞLULARDA BƏZİ QAN GÖSTƏRİCİLƏRİNƏ TƏSİRİ

Cəfərov Döyrüş Xanvələd oğlu

Azərbaycan Elmi-Tədqiqat Heyvandarlıq İnstitutu

Yemləmə və yem əlavələrinin analizi laboratoriyası

doyrush.jafarov33@gmail.com

Azərbaycan Respublikası, Göygöl rayonu, Firuzabad qəsəbəsi

XÜLASƏ

Tədqiqatın məqsədi çörək mayasının (*saccharomyces cerevisiae*) erkək toğlularda işgənbə mübadiləsinin bəzi aspektlərinə təsirini öyrənməkdən ibarət olmuşdur. Analoq prinsipinə uyğun olaraq seçilmiş, 9 baş orta diri kütlələri 31,7 kq olan (işgənbələrində fistula olan) erkək toğluları hər birində 3 baş olmaqla, üç qrupa ayırdıq. I qrupda olan heyvanlar tərkibində ot, arpa və pambıq şrotu olan əsas yem payı (ƏYP) ilə yemləndirilmişlər. II qrupdakı təcrübə toğlularına ƏYP-dən əlavə olaraq, hər birinə sutkada 1q çörək mayası verilmişdir. III qrupdakı təcrübə heyvanlarına isə ƏYP-dən əlavə hər bir başa sutkada 3q çörək mayası təyin edilmişdir. Məlum olmuşdur ki, çörək mayası təcrübə toğlularının qan göstəricilərinə mənfi təsir göstərmir. Belə ki, təcrübə qrupları arasında qan zərdabında qlükozanın, ammoniyakın, kalsiumun, fosforun və xolesterolun miqdarında statistik fərq müşahidə edilmir. Yalnız triqliseridlərin qan zərdabında konsentrasiyası təcrübə qrupunda statistik olaraq yüksəlmişdir.

Açar sözlər: *erkək toğlular, çörək mayası, qlükoza, ammoniyak, kalsium, fosfor, triqliseridlər, xolesterol*

EFFECT OF A YEAST CULTURE (*SACCHAROMYCES CEREVISIAE*) ON SOME SPECIFICATION OF BLOOD COMPONENTS IN MALE LAMBS

ABSTRACT

The research aimed to study the effect of yeast culture (*saccharomyces cerevisiae*) on ruminal digestion in male lambs in some aspects. According to a similar principle, 9 lambs were selected with ruminal fistula (31 kg BW) and divided into three equal parts. The main food ration (MFR) of group I of animals contained grass, barley, and cottonseed meals. Animals of II and III groups were fed with extra 1 and 3 grams of bakery yeast respectively per day in addition to MFR. According to the research, bakery yeast does not have a negative effect on the specification of blood components in male lambs. Thus, there was no statistically significant difference in the amount of glucose, ammonia, calcium, phosphorus, and cholesterol in the blood serum between the experimental groups. Only serum triglycerides were statistically increased.

Keywords: *Male lambs, yeast culture, glucose, ammonia, calcium, phosphorus, triglycerides, cholesterol.*

ВЛИЯНИЕ ДРОЖЖЕВОЙ КУЛЬТУРЫ (*SACCHAROMYCES CEREVISIAE*) НА НЕКОТОРЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРОВИ У САМЦОВ ЯГНЯТ

РЕЗЮМЕ

Исследование было направлено на изучение влияния дрожжевой культуры (*saccharomyces cerevisiae*) в рубце у ягнят-самцов. По аналогичному принципу было отобрано 9 ягнят со свищами на рубце (масса тела 31 кг.) и разделено на три равные части. Основной пищевой рацион (ОПР) животных I группы включал травяной, ячменный и хлопковый шрот. Животным II и III групп дополнительно в сутки скармливали 1 и 3 гр. кормовых дрожжей соответственно в дополнение к ОПР. По данным исследованию, кормовые дрожжи не оказывают отрицательного влияния на спецификацию компонентов крови у ягнят-самцов. Таким образом, статистически значимой разницы в количестве глюкозы, аммиака, кальция, фосфора и холестерина в сыворотке крови между испытуемыми группами не наблюдалось. Только триглицериды сыворотки крови статистически были повышены.

Ключевые слова: *ягнята-самцы, дрожжи, глюкоза, аммиак, кальций, фосфор, триглицериды, холестерин.*

Giriş

Probiotiklər canlı mikroorqanizmlər olub, həzm sistemində mikrofloranı tənzimləyən, patogen mikroorqanizmlərin zərərli təsirlərini azaldan və onların inkişafını əngəlləyən bir mikrob kulturasıdır. Probiotikləri heyvanların yemdən daha çox yararlanması məqsədilə, həzm sistemindəki faydalı mikroorqanizm kulturalarından hazırlayırlar. Uzun illərdir ki, probiotiklərdən heyvanların yemləndirilməsində, onların məhsuldarlığını artırmaq məqsədilə istifadə edilir [4,5,6,7,10,13]. Xüsusən də yem payının kifayət qədər tənzimlənmədiyi hallarda, cavan heyvanların bəslənməsində probiotiklərin tətbiqinə üstünlük verirlər [8,9]. Probiotik kimi əsasən *Lactobacillus sp.*, *Saccharomyces cerevisiae* və *Aspergillus oryzea* mikrob kulturaları tətbiq edilir [11,12,14]. Gövşəyən heyvanların işgənbəsində fermentasiya prosesini tənzimləmək və onların məhsuldarlığını yüksəltmək üçün ən çox *Saccharomyces cerevisiae* - çörək mayasından istifadə edirlər [5,7,10]. Probiotiklərin qoyunların və keçilərin boy inkişafına və diri kütlə artımına təsiri bir çox tədqiqatçılar [8,9] tərəfindən öyrənilmişdir. Bütün bunları nəzərə alaraq, biz bu tədqiqatlarımızda çörək mayasının (*saccharomyces cerevisiae*) erkək toğlularda bəzi qan göstəricilərinə təsirinə öyrənməyi qarşımıza məqsəd qoyduq.

Material və metodika.

Tədqiqatlar AETHİ-nin və ADAU-nun bazalarında aparılmışdır. Təcrübələri Bozax cinsinə mənsub olan 6-7 aylıq erkək toğlular üzərində icra etmişik. Analoq prinsipinə uyğun olaraq seçilmiş, 9 baş orta diri kütlələri 31,7 kq olan erkək toğluları hər birində 3 baş olmaqla, üç qrupa ayırdıq. Eksperimentlərə başlamazdan 1 ay əvvəl təcrübə heyvanlarının hamısının işgənbəsinə Ə.A.Əliyev üsulu [1] ilə kanyullar implantasiya edildi. Təcrübələrin aparılma sxemi 1-ci cədvəldə verilir.

Təcrübələrin sxemi

Cədvəl 1.

Qruplar	Heyvanların sayı, başla	Yemələmə şəraiti
I nəzarət	3	Əsas yem payı (ƏYP) – 1,7 kq ot, 200 q arpa, 100 q pambıq şrotu
II təcrübə	3	ƏYP + 1q çörək mayası
III təcrübə	3	ƏYP + 3q çörək mayası

Cədvəldən göründüyü kimi, I qrupda olan heyvanlar tərkibində ot, arpa və pambıq şrotu olan əsas yem payı (ƏYP) ilə yemləndirilmişlər. II qrupdakı təcrübə toğlularına ƏYP-dən əlavə olaraq, hər birinə sutkada 1q çörək mayası verilmişdir. III qrupdakı təcrübə heyvanlarına isə ƏYP-dən əlavə hər bir başa sutkada 3qçörək mayası təyin edilmişdir. Çörək mayasını 50 ml suda həll edib, birbaşaya işgənbə kanyullarından daxilə, işgənbəyə yeritmişik. Təcrübə heyvanlarının yem payları 2-ci cədvəldə verilir.

Diri kütləsi 28-36 kq, sutkalıq çəki artımı 120-140 q olan erkək toğluların yem payı

Cədvəl 2.

Norma üzrə tələb olunur	Təcrübə heyvanlarına verilmişdir			
	1,7 kq otları	200 q arpa ilə	100 q şrotla	Cəmi
EYV – 1,33	1,22	0,24	0,12	1,58
ME – 13,34 MJ	12,24 MJ	2,36 MJ	1,18 MJ	15,78 MJ
QM – 1,15 kq	1,41 kq	0,17 kq	0,09 kq	1,67 kq
XP – 215 q	143 q	30,8 q	41,1 q	214,9 q

HGP – 140 q	89,73 q	22,2 q	32,9 q	144,83 q
Ca – 6,5 q	8,33 q	0,08 q	0,41 q	8,82 q
P – 5 q	2,89 q	0,6 q	1,01 q	4,50 q
Mg – 0,7 q	3,57 q	0,46 q	0,47 q	4,50 q
S – 3 q	3,06 q	-	0,34 q	3,40 q
Karotin – 9 mq	42,5 mq	-	0,1 mq	42,6 mq
D vitamini – 430 b.v.	680 b.v.	-	0,35 b.v.	680,35 b.v.

Qeyd: EYV – enerji yem vahidi, ME – mübadilə enerjisi, QM – quru maddə, XP – xam protein, HGP – həzmə gedən protein, Ca – kalsium, P – fosfor, Mg – maqnezium, S – kükürd.

Cədvəldən göründüyü kimi təcrübə toğlularının yem payı enerji yem vahidi, mübadilə enerjisi və həzmə gedən proteinə görə balanslaşdırılmışdır. Yem payını tərtib edərkən A.P. Kalaşnikov və b. [3] məlumatlarından istifadə edilmişdir.

Təcrübənin sonunda bütün təcrübə toğlularının vidaci venasından qan nümunələri götürüldü. Qan nümunələrini sentrifüqada 15dəq. 2500d/dəq. fırladaraq qan zərdabını ayırdıq. Öldə edilmiş qan zərdabında qlükozanın, ammonyakın, kalsiumun, fosforun, triqliseridlərin və xolesterolun miqdarı Mindray Vet analizatorunda təyin edildi. Alınmış təcrübə materiallarını statistik olaraq Styudent üsuluna əsasən hesabladıq.

Alınmış nəticələr və onların təhlili.

Çörək mayasının erkək toğluların bəzi qan göstəricilərinə təsirini öyrənmək məqsədilə, onların qan zərdabında qlükozanın, ammonyakın, kalsiumun, fosforun, triqliseridlərin və xolesterolun miqdarını təyin etdik. Alınmış təcrübə materialları 3-cü cədvəldə öz əksini tapır.

Erkək toğluların bəzi qan göstəriciləri.

Cədvəl 3.

Göstəricilər	Qruplar		
	I	II	III
Qlükoza mq/100ml	59,7±2,96	62,8±3,12	64,6±3,41
Ammonyak, mq/100ml	25,6±1,32	27,5±1,61	27,7±1,69
Kalsium, mq/100ml	8,72±0,13	8,83±0,15	8,87±0,12
Fosfor, mq/100ml	7,39±0,51	7,68±0,62	7,81±0,59
Triqliseridlər, mq/100ml	14,1±0,69	16,22±0,72	19,3±0,79*
Xolesterol, mq/100ml	31,3±1,72	33,25±1,84	34,5±1,68

Qeyd: * - P<0,05; (I qrupa nəzərən).

Cədvəldən göründüyü kimi təcrübə heyvanlarının qan zərdabında qlükozanın, ammonyakın, kalsiumun, fosforun və xolesterolun konsentrasiyası üzrə qruplar arasında statistik fərqlər müşahidə edilmir. Doğrudur, bütün qeyd edilən göstəricilərin qiyməti təcrübə qruplarında bir qədər yüksək olsa da, bu yalnız tendensiya xarakteri daşıyır. Qruplar üzrə statistik fərq yalnız triqliseridlərin konsentrasiyasında qeydə alındı. Belə ki, triqliseridlərin qan zərdabında miqdarı III təcrübə qrupunda, yəni əsas yem payından əlavə sutkada 3 qram çörək mayası qəbul edən heyvanlarda statistik olaraq (P<0,05), I qrupun göstəricisindən (yəni çörək mayası qəbul etməyən heyvanlardan) yüksək olmuşdur.

Alınmış təcrübə materialları bir çox tədqiqatçıların fikirləri ilə yaxşı uzlaşır. Məsələn, Nikkxah və b. [13] sağmal inəklər üzərində apardıqları tədqiqatlar zamanı, çörək mayasının yem

rasionuna əlavə edilməsi fonunda, təcrübə heyvanlarının qanında triqliseridlərin miqdarının statistik olaraq yüksəldiyini müşahidə etmişlər. Bu təcrübələrdə də qan zərdabında qlükozanın, ammoniyakın, kalsiumun, fosforun, xolesterolun və bir neçə digər metabolitlərin miqdarı üzrə göstəricilərə çörək mayasının yem payına əlavə edilməsi statistik fərqlərlə müşahidə edilməmişdir.

Walker [19] yem payına *Saccharomyces cerevisiae* əlavə edilmiş heyvanlarda maddələr mübadiləsinin, yemin həzməgediciliyinin yüksəlməsini və metabolitlərin həzm sistemindən daha intensiv sorulmasını qeyd edir. Ancaq bu tədqiqatlarda da qanda metabolitlərin konsentrasiyası üzrə statistik fərqlər göstərilməmişdir.

Piva və b.[16] tərəfindən aparılan təcrübələrdə də qeyd edilir ki, heyvanların yem rasionuna çörək mayasının əlavə edilməsi onların qanında metabolitlərin miqdarına heç bir təsir göstərmir. Kafilzadeh və Paryad [10] da kökəldilən quzuların yem paylarına çörək mayasının əlavə edilməsinin onların qan zərdabında ammoniyakın və qlükozanı miqdarına statistik olaraq, təsir etmədiyini bəyan etmişlər.

Alınmış təcrübə materiallarının təhlili göstərir ki, yem payına çörək mayasının əlavə edilməsi heyvanların qan zərdabında əsas metabolitlərin miqdarına təsir göstərmir. Yalnız qan zərdabında triqliseridlərin konsentrasiyası statistik olaraq yüksəlir ki, bu da bir çox tədqiqatçıların fikirləri ilə üst-üstə düşür. Qan zərdabında triqliseridlərin miqdarının yüksəlməsini, yem payına çörək mayası əlavə edilmiş heyvanlarda maddələr mübadiləsinin səviyyəsinin yüksəlməsi və qida maddələrinin qana daha intensiv sorulması ilə izah etmək olar.

Beləliklə, apardığımız tədqiqatlar göstərir ki, erkək toğluların yem payına çörək mayasının əlavə edilməsi onların qan zərdabında qlükozanın, ammoniyakın, kalsiumun, fosforun və xolesterolun miqdarına statistik olaraq təsir etmir. Yalnız qan zərdabında triqliseridlərin konsentrasiyası statistik olaraq yüksəlir.

ƏDƏBİYYAT

1. Алиев А.А. Экспериментальная хирургия. Москва. НИЦ «Инженер». 1998.
2. Алиев А. А., Кафаров М.Ш. Превращение липидов в желудочно-кишечном тракте жвачных животных // Ж. Животноводство, 1973, 68-70 с.
3. Калашников А.П., и др. Нормы и рационы кормления сельскохозяйственных животных. Москва 2003.
4. Desnoyers M, Giger-Reverdin S, Bertin G, Duvaux-Ponter C, Sauvant D. Meta-analysis of the influence of *Saccharomyces cerevisiae* supplementation on ruminal parameters and milk production of ruminants. *Journal of Dairy Science*. 2009; 92:1620-1632.
5. Di Francia A., Masucci F., De Rosa G., Varricchio ML., Proto V., 2008. Effects of *Aspergillus oryzae* extract and a *Saccharomyces cerevisiae* fermentation product on intake, body weight gain and digestibility in buffalo calves. *Animal Feed Science and Technology*, 140, 67-77.
6. Ghasemi E, Khorvash M, Nikkhah A. Effect of forage sources and *Saccharomyces cerevisiae* (Sc47) on ruminal fermentation parameters. *African Journal of Animal Science*. 2012; 42(2):0375-1589.
7. Hassan SA, Saeed AA. Effect of feeding different levels of dietary protein and addition of baker's yeast (*Saccharomyces cerevisiae*) on Awassi lambs performance. 3-Blood parameters. The second scientific conference for Agriculture College, University of Kufa. 2012; 18-19.
8. Hassan SA, Mohammed SF. Effect of *saccharomyces cerevisiae* supplementation on rumen characteristics in Awassi lambs fed diets with different roughage to concentrate ratios. *Iraqi Journal of Agricultural Science*. 2016; 47:1-11.

9. Kamal R, Dutt T, Singh M, Nandan D, Patel M, Choudhary L. Effect of live *Saccharomyces cerevisiae* (NCDC-49) supplementation on growth performance and rumen fermentation pattern in local goat. *Journal of Applied Animal Research*. 2013; 3:41.
10. Kafilzadeh, F. and A. Paryad, 2005. The effect of yeast (*saccharomyces cerevisiae*) on digestibility of sugar cane bagasse in sheep. *Proceeding of 56th Annual Meeting of the European Association for Animal Production*. Uppsala, Sweden.
11. Mitchel Graham Stover, Ronald Ross Watson, Robert J. Collier. Chapter 2. Pre- and Probiotic Supplementation in Ruminant Livestock. *Production Bioactive Foods in Health Promotion*. 2016, Pages 25-36.
12. Moharrery E, Asadi A. Effects of supplementing malate and yeast culture (*Saccharomyces cerevisiae*) on the rumen enzyme profile and growth performance of Lambs. *Shahrekord University, Animal Science Agriculture, Shahrekord Iran*. 2009; 115.
13. Nikkhah A, M. DehghanBonadaki and A. Zali, 2004. Effect of feeding yeast (*Saccharomyces cerevisiae*) on productive performance of lactating Holstein dairy cow. *Iran J. Agric.*, 35: 53-59.
14. Özsoy B, Yalcin S, Erodogan Z, Cantekin Z, Aksui T. Effects of dietary live yeast culture on fattening performance on some blood and rumen fluid parameters in goats. *Revue Veterinary Medicine*. 2013; 164(5):263-271.
15. Paulina Markowiak and Katarzyna Ślizewska. The role of probiotics, prebiotics and synbiotics in animal nutrition. *Gut Pathog* (2018) 10:21.
16. Piva, G., S. Belladonna, G. Fusconi and F. Sicoaldi, 1993. Effect of yeast on dairy cow performance ruminal fermentation, blood composition and milk manufacturing reported. *J. Dairy Sci.*, 76: 2717-2722.
17. Viktor Jurkovich, Endre Brydl, József Kutasi, Andrea Harnos, Péter Kovács, László Könyves, Zsuzsanna Muravölgyi & Hedvig Fébel (2014). The effects of *Saccharomyces cerevisiae* strains on the rumen fermentation in sheep fed with diets of different forage to concentrate ratios, *Journal of Applied Animal Research*, 42:4, 481-486
18. Xiao JX, Alugongo GM, Chung R, Dong SZ, Li L, Wu S, Yoon ZH, Cao JZ. Effects of *Saccharomyces cerevisiae* fermentation products on dairy calves: Ruminal fermentation, gastrointestinal morphology, and microbial community. *Journal of Dairy Science*. 2016; 99(7):5401-5412.
19. Walker, G.M., 2000. *Yeast Physiology and Biotechnology*. 1st Edn. Chapman and Hall. England.

UOT 633.11:631.527

CHARACTERIZATION OF HYBRIDS BETWEEN *T. AESTIVUM* L. WITH *AE. VARIABILIS* EIG

LAMAN NAMAZOVA

Genetic Resources Institute of ANAS

leman.namazova.92@mail.ru

ABSTRACT

Straight and reciprocal crosses were produced between *T. aestivum* and *Ae. variabilis* without embryo rescue and hormone treatment. Most hybrid morphological traits were intermediate between parents, the plants grew vigorously but were highly sterile. However, F₂ seeds were able to germinate normally, were also sterile. The amount of seed setting of F₁ plants varied between 1.25 and 18.06 %. The average frequency of chromosome associations at metaphase I was 26.78 univalents and 4.04 bivalents.

Key words: *Ae. variabilis*, seed setting, sterility, meiosis.

T. AESTIVUM L. İLƏ AE. VARIABILIS EIG ARASINDAKİ HİBRİDLƏRİN XARAKTERİSTİKASI

XÜLASƏ

Yumşaq buğda və *Ae. variabilis* arasında həm düzünə və həm də resiprok çarpazlaşmalar aparılmışdır. Embriyon almaq üçün heç bir metod və hormon tətbiqi olunmamışdır. Hibridlərin əksəriyyəti hər iki voleyinin əlamətlərinə malik olub, yaxşı inkişaf etsələr də steril olmuşlar. F₂ hibrid dənələr cücərmə qabiliyyətinə malik olsa da, onlar da steril olmuşlar. Birinci nəsil hibrid bitkilərdə dənəbağlama 1.25 ilə 26.78 % arasında dəyişmişdir. Metafaza I mərhələsində univalentlərin orta göstəricisi 26.78, bivalentlərininki isə 4.04 olmuşdur.

Açar sözlər: *Ae. variabilis*, dənəbağlama, sterillik, meyoza.

ХАРАКТЕРИСТИКА ГИБРИДОВ МЕЖДУ *T. AESTIVUM* L. И *AE. VARIABILIS* EIG.

РЕЗЮМЕ

Между *T. aestivum* и *Ae. variabilis* были получены прямые и обратные скрещивания. Скрещивания проводили без гормональной или колхициновой обработок. У большинства гибридов были симптомы обоих родителей, и они были стерильными, но хорошо развитыми. Хотя гибридные зерна F₂ способны прорасти, они также стерильны. Воспроизводство у гибридных растений первого поколения составляло от 1,25 до 26,78%. На стадии метафазы I, средние показатели для унивалентов составляли 26,78, а для бивалентов 4,04.

Ключевые слова: *Ae. variabilis*, Завязалось зерен, стерильность, мейоз.

Introduction

Aegilops variabilis Eig (syn. *Ae. peregrina* (Hack. In J. Fraser) Maire et Weiller) is an allotetraploid species ($2n = 4x = 28$, genomically S^vS^vUU) includes sectio *Aegilops*, growing around the Mediterranean and into Jordan and Syria. It grows on a large variety of soils and in stable and disturbed habitats including pastures, abandoned fields, edges of cultivation, disturbed areas, and roadsides [20]. *Ae. variabilis* is an important gene source for wheat breeding. It has been reported that genomes U and S of *Ae. variabilis* derived from those of *Ae. umbellulata* and *Ae. sharonensis*[24]. The genome S of *Ae. variabilis* could be very closely related to the B genome of wheat and is probably responsible for the preferential pairing found.

It is known that the U genome of *Ae. variabilis* is characterized by the presence of acrocentric chromosomes[25], whereas A, B, D, and S chromosomes are metacentric. The short arms of the U genome might show low association frequencies and consequently may lead to an excess of AD-

US and U-S open bivalents. This same behavior would be expected for US-B bivalents if pairing was at random, but most of the US-B associations might actually involve S-B chromosomes and therefore they might form ring bivalents.

Ae. variabilis has been recognized as a source of genes for resistance to fungi, nematodes and high protein content in the grain [28]. Therefore, *Ae. variabilis* is an excellent gene source for wheat improvement. The genes and alleles of interests can be introduced into wheat by interspecific hybridization [7].

The tertiary gene tetraploid *Aegilops variabilis* is an alien germplasm resource that provides much needed genetic diversity for resistance to *Cochliobolus sativus* (spot blotch) and *Tilletia indica* (Karnal bunt). This resource has been hybridized with several bread wheat cultivars yielding cytologically normal F₁ hybrids (2n = 5x = 35, ABDUS) [4].

It appears that the crossability genes overcome incompatibility probably by facilitating fertilization through letting a foreign pollen tube enter the embryo sac [17], which is mainly related to the female parent. Therefore, the use of *T. aestivum* as female is necessary in any investigation which aims to locate the genes of *T. aestivum* that is associated with crossability.

Information is available showing that the 'Chinese Spring'-*Ae. variabilis* addition lines G and O carry genes conferring resistance to stem rust and cereal cyst nematode, respectively [9]. Recently, [26] succeeded in transferring root knot nematode resistance from *Ae. variabilis* into bread wheat.

In order to effectively exploit these useful traits in wheat, it is necessary to overcome extra difficulties with the introgression process, including a hybridization barriers, incompatibilities/hybrid abnormalities, sterility of F₁s and, reduced meiotic chromosome pairings. Despite these obstacles, many *Aegilops* genes have been transferred to wheat and have been heavily utilized over the last 60 years [5; 8].

Dengcai Liu (2011) reported that, in their study, a dominant gene for resistance to stripe rust was apparently transferred from *Ae. variabilis* 13E to bread wheat breeding line TKL2(R). An attempt to tag the resistance gene was in progress while it was being transferred into the bread wheat cultivars Sichuan and Qinghai.

In previous studies (Liu et al., 2003; Xiang et al., 2005), the haploid F₁ hybrid between bread wheat cultivar KL and *Ae. variabilis* (genom ABDUS) showed a high level of homologous chromosome pairing [20]. However, it is not clear whether translocations were produced by homologous pairing in these F₁ hybrids and then transmitted to their progenies. To answer this question, it will be necessary to testcross the primary hybrid and analyze the progeny for translocations.

The present investigation was initiated to examine the crossability of bread wheat with *Ae. variabilis* by intergeneric hybridization

Material and methods

For the material of the study were used 4 common wheat lines 171 and 172ACS ({*Aegilotriticale* [(*T. durum* Desf. × *Ae. tauschii* Coss.) × *Secale cereale* L. ssp. *segetale* Zhuk.] × *T. aestivum* L. 'Chinese Spring', N500 [(*T. aestivum* var. *graecum* Suriya × Ch. Spring) × cv. Bezostaya-1], cv. Asakaze komugi var. *erythrospermum* (Japan) and *Ae. peregrina* k-539384 (Israel accession).

The emasculation and pollination in the *field* were *carried out* during the months of April-May in 2017 at the Absheron Research Base of Genetic Resources Institute of ANAS. No embryo rescue or hormone treatment was applied for the production of F₀ seeds. The spikes were harvested and number of seed-set per spike was counted about 20 days after pollination. Crossability was expressed as the percentage of the number of seed set to the total number of florets pollinated. The crossability of each test line was represented by the average percentage of seed set of all the spikes pollinated for that line.

For meiotic studies, young spikes at the appropriate stages were fixed in Carnoy's fixative for 24 h and then stored in 70% ethanol. Pollenmother-cells were stained and squashed in 1% acetocarmine. Meiotic observations were made and documented with Motic (China) microscope.

Results

Seed setting of hybrid combination between bread wheat line 171ACS and *Ae. variabilis* was 1.25 % and obtained single hybrid seed. This seed was germinated in Petri dish and the obtained seedling was transplanted into the experimental field for further investigations. However, these intergeneric hybrid plants were completely sterile due to the difference of ploidy level of parent forms, so that we could not get any seed from 584 and 1046 spikelet florets. F₁ hybrid plants obtained was exhibited good tillering ability and manifested traits from both parents. The shape of plants was resembled the wild parent. The F₁ hybrid spikelets had a morphology similar to wheat. The leaf length, and peduncle length were intermediate between two parents. Metaphase I analysis of the pentaploid hybrids revealed **the number of ring and rod bivalents for each PMCs was 0.56 and 3.36, respectively, the number of univalent was 26.90, the amount of trivalents was 0.06 and chiasma frequency was approximatedly 4.65.** Driscoll (1968) and Sears (1977) informed that chromosome pairing in the hybrid between the common wheat cultivar Chinese Spiring and line TKE02 of *Ae. peregrina* is very low (0.5 chiasmata/cell), similar to the our results.

Table 1. Crossability and height of *T.aestivum-kotschyii* hybrids

№	Hybrid combination	Seed setting, %	Fertility, %	Height, cm
10/17	171ACS × <i>Ae. peregrina</i>	1.25	steril	60
33/18	172ACS × <i>Ae. variabilis</i>	18.06	destroyed	
34/18	N500 × <i>Ae. variabilis</i>	10.94	0.19	102
29/19	F2 N500 × <i>Ae. variabilis</i> fr1 fr2		steril	100
			steril	75
35/18	<i>Ae. variabilis</i> × Asakaze komugi	11.11	destroyed	

Table 2. Study of the meiosis process in F₁ hybrids between common wheat lines and *Ae. variabilis*

Hybrid combinations	ATH	Bivalents	Ring bivalents	Rod bivalents	Univalents	Trivalents	Chiasma frequency
171ACS × <i>Ae. variabilis</i>	134	3.92±0.40	0.56±0.26	3.36±2.22	26.90±0.93	0.06±0.08	4.65±0.06
172ACS × <i>variabilis</i>	116	4.16±0.50	0.19±0.09	3.97±2.36	26.65±0.84	0.01±0.09	4.37±0.48

Regarding to the next hybrid combination, between bread wheat line 172ACS and *Ae. variabilis* was 18.06 % and obtained 9 hybrid seeds. Although, these seeds gave F₁ plants, they could not complete their vegetation period and destroyed. **During the study of meiosis process of F₁ plants, the number of ring and rod bivalents for each PMCs was 0.19 and 3.97, respectively, the number of univalent was 26.65, and chiasma frequency was approximatedly 4.37.**

The genome of F₁s between wheat and *Aegilops* in haploids causes sterility until doubling the chromosome numbers. One option is to conduct direct backcrossing of F₁s with wheat as a pollen donor. Even though the rate of seed set is extremely low, it is possible to obtain BC₁ plants [17; 30]. From these considerations, we used back-cross hybridization and F₁ hybrids crossed with common wheat parents (171 and 172ACS), however crossing was failure.

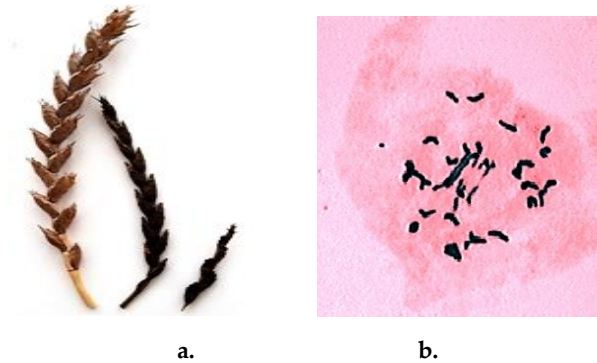


Figure 1. a. Spike of F₁ hybrid 171ACS × *Ae. variabilis* (center), bread wheat parent (left) and wild parent (right); b. Meiotic behaviour of its plant

Seed setting of N500 × *Ae. variabilis* combination was 10.94% and 7 hybrid seeds obtained. These seeds gave F₁ plants. The height of hybrid plants was 102 cm and fertility was 0.19%. Despite of, these plants were partially fertile, F₂ hybrid was completely sterile. Thus, it was not possible to get any seed from 2 fractions of hybrids.

For reciprocal hybridization cv. Asakaze komugi used as male parent. Seed setting of this combination was 11.11%. 3 of the 4 obtained seeds germinated and gave F₁ plants. But these hybrids also could not complete their vegetation period and destroyed. If it is too difficult to produce F₁ hybrids in wheat × certain *Aegilops* species (wheat as females), pollination in the opposite cross direction (*Aegilops* as females) may be more successful. Dale et al. (2017) reported 0% seed setting in bread wheat × *Ae. tauschii* crosses (probably due to a crossability problem of the bread wheat parents), while it was 30% in *Ae. tauschii* × bread wheat. The seed-setting rate with *Aegilops* as female parents is variable across these species. It must be cautioned that the seed setting does not always mean success in obtaining F₁ plants

Discussion

Experimental hybrids between *Ae. variabilis* and *T. aestivum* have been described [6; 12; 22]. They reported a low level of pairing in F₁ hybrids between hexaploid wheat and *Ae. variabilis*, with 0–5.0 bivalents per cell, depending on the accession of *Ae. variabilis*. The low value of bivalents and sterility in the pentaploid hybrid indicates that the genomes of this hybrid are not related to each other as was expected, since *Ae. variabilis* brings the S^v and U genomes and *T. aestivum* the A, B and D genomes. A recent observation involving regenerated F₁ hybrids of *T. aestivum* × *Ae. variabilis* demonstrated seed set on an otherwise anticipated self-sterile population [27].

A. Mujeeb-Kazi (2007) informed bread wheat/*Ae. variabilis* cross combinations are examples of fairly simple intergeneric crosses as embryo formation frequencies were between 23.8 to 48.4% over all cultivars. All F₁ hybrids were cytologically normal. Univalency at meiotic metaphase I was dominant. F₁ spike morphology was of intermediate expression and differed from both parents of the combination. These results are similar with our experiment. We consider F₁ hybrid

phenotype modification a function of alien genetic expression that forms an initial selection sieve for advancing such F₁ combinations for agricultural practicality. Similar phenotypic observations are of common occurrence in intergeneric crosses [3] and specifically reported earlier for wheat/*Ae. variabilis* [1; 29]. Earlier [15] had reported resistance in the same accession and here when it has been combined with various cultivars that resistance has shown desirable expressivity thus adding strength to its future usage for wheat improvement. Since all the bread wheat / *Ae. variabilis* amphiploids express satisfactory resistance to bunt, each source can be utilized for further breeding targets.

Aegilops variabilis line TKE02 has a good crossability with hexaploid wheat [4; 16]. Thus, F₁ hybrids between this line and the common wheat cultivar Chinese Spiring are easily obtained. F₁ hybrids of *Ae. variabilis* × polyploid wheat exhibit very low homoeologous pairing in the presence of Ph1 and any elevation in the pairing level is easily detectable. The F₁ hybrids of *T. aestivum* × *Ae. variabilis* reported by Ozkan (2001) had the expected chromosome number (2n = 35). In all hybrids involving the substitution lines chromosome pairing was classified as low intermediate, which was significantly higher than the low level characteristic of the hybrid with CS.

Hybrids between polyploid wheat and *Ae. variabilis* [11; 22], are often the preferred material for studying genetic effects on homoeologous pairing. In such intergeneric hybrids pairing between homoeologous chromosomes is easily analyzed since it is not complicated by homologous pairing and a large number of pairing configurations. Sharma and Gill (1986) hybridized one accession of *Ae. variabilis* and seven accessions of other polyploid *Aegilops* species with the wheat cultivar Chinese Spring and did not find any increase in chromosome pairing in the respective hybrids.

Han et al. (1996) suggested that any hexaploid wheat line should have a crossability of at least 10% with *Ae. variabilis* and that wide crosses between hexaploid wheat and *Ae. variabilis* should be insensitive to the inhibitory effect by *Kr* genes of wheat. Our data agreed with these conclusions. *Ae. variabilis* is also phylogenetically distant enough from bread wheat to have their chromosome unpaired in their hybrids

Driscoll et al. (1979), analyzing meiotic behavior of Chinese Spring × *Ae. variabilis*, found an excess of ring bivalents at the expense of the number of multivalents expected under their mathematical model. The discrepancy between observed and expected closed bivalents was numerically greater when chromosome 5B was lacking. This is probably due to the existence of preferential pairing, i.e., those genomes that were more closely related would produce ring bivalents more frequently than those less related. Thus, A and D, or U, S, and B chromosomes form more ring bivalents when meiotic pairing increases.

REFERENCES

1. A.A. Vahidy, F.A. Durrani, Q. Jahan and A. Mujeeb-Kazi. *Production and Cytogenetics of intergeneric hybrids of Triticumaestivum with Aegilopsvariabilis and Ae. vavilovi*. Pak. J. Bot., Vol. 23, p.213-222, 1991.
2. A. Mujeeb-Kazi, A.Gul, M.Farooq, S.Rizwan And J.Mirza *Genetic Diversity Of AegilopsVariabilis (2n=4x=28; Uuss) For Wheat Improvement: Morpho-Cytogenetic Characterization Of Some Derived Amphiploids And Their Practical Significance* Pak. J. Bot., Vol.39, No.1, p. 57-66, 2007.
3. A. Mujeeb-Kazi, S. Roldan, D.Y. Suh, L.A. Sitch and S. Farooq. *Production and cytogenetic analysis of hybrids between Triticumaestivum and some CaespitoseAgropyron species*. Genome, Vol.29,p.537-553,1987.
4. A. Mujeeb-Kazi *Utilization of Genetic Resources for Bread Wheat Improvement*, Boca Raton, FL, USA p. 61-97, 2006.
5. A. Schneider, I. Molnar, and M. Molnar-Lang. *Utilisation of Aegilops (goatgrass) species to widen the genetic diversity of cultivated wheat*. Euphytica Vol. 163, p.1–19, 2008.
6. B. Fernandez-Calvin, and J. Orellana. *Metaphase-1 bound arms frequency and genome analysis in wheat-Aegilops hybrids: 1. Ae. variabilis-wheat and Ae. kotschy-wheat hybrids with low and high homoeologous pairing*. Theor. Appl. Genet. Vol.83, p.264–272, 1991.
7. B. Friebe, J. Jiang, W. Raupp, R. McIntosh, B. Gill *Characterization of wheat–alien translocations conferring resistance to diseases and pests: current status*. Euphytica Vol.91, p.59–87, 1996.
8. B. Kilian, K. Mammen, E. Millet, R. Sharma, A. Graner, F. Salamini, et al. *“Aegilops,” in Wild Crop Relatives: Genomic and Breeding Resources* New York, NY: Springer-Verlag, p.1–76, 2011.
9. C.J. Driscoll *First compendium of wheat-alien chromosome lines*. Wheat Newsletter Vol.21, p. 16–32, 1975.
10. C.J. Driscoll *Mathematical comparison of homologous and homoeologous chromosome configurations and the mode of action of the genes regulating pairing in wheat*. Genetics Vol. 92, p.947 -951, 1979.
11. C.J. Driscoll, C.J. Quinn *Wheat-alien hybrids involving a chromosome 5B translocarion*. Can J Genet Cytol Vol.10, p.217-220, 1968.
12. D. C. Jewell *Chromosome banding in Triticumaestivum cv. Chinese Spring and Aegilopsvariabilis*. Chromosoma Vol.71, p.129–134, 1979.
13. D.C. Liu, Y.L. Zheng, Z.H. Yan, Y.H. Zhou, Y.M. Wei and X.J. Lan *Combination of homoeologous pairing gene phKL and Ph2-deficiency in common wheat and its meiotic behaviors in hybrids with alien species*. Acta Bot. Sin. Vol.45, p.1121-1128, 2003.
14. D.C.Liu, C. Yen, J.L. Yang, M.C. Luo, W.Y. Yang *Evaluation of crosses of common wheat cv. Kaixianluohanmai with alien species*. Acta Agron. Sin. Vol.25, p. 777-781,1999.
15. E.J. Warham, A. Mujeeb-Kazi and V. Rosas. *Karnal bunt (Tilletiaindica) resistance of Aegilops species and their practical utilization for Triticumaestivum improvement*. Can. J. Plant Pathol., Vol. 8, p.65-70, 1986.
16. E.R. Sears *An induced mutant with homoeologous pairing in common wheat*. Can J Genet Cytol Vol.19, p.585-593, 1977.
17. E.L. Olson, M.N. Rouse *Simultaneous transfer, introgression, and genomic localization of genes for resistance to stem rust race TTKSK (Ug99) from Aegilopstauschii to wheat*. Theor. Appl. Genet. Vol.126,p. 1179–1188, 2013
18. H.C. Sharma, *How wide can a wide cross be?* Euphytica Vol. 82, p.43–46, 1995.
19. H.Y. Kang, H.Q. Zhang, Y. Wang, Y. Jiang, H.J. Yuan and Y.H. Zhou *Comparative analysis of the homoeologous pairing effects of the phKL gene in common wheat × PsathyrostachyshuashanicaKeng ex Kuo*. Cereal Res. Commun. Vol.36, p.429-440, 2008.
20. J.H. Han, X. Ren, L. Fan, J. L. Gao *The comparative studies of the crossability of rye (Secalecereale) and Aegilops onto wheat (Triticumaestivum)*. J Ningxia Agric Coll Vol.17, p.35–39, 1996.
21. G. Kimber and M. Feldman *Wild wheat, an introduction*. Special Report 353, College of Agriculture, University of Missouri, Columbia, p.1–142. 1987.
22. H.C. Sharma and B.S. Gill *The use of phI gene in direct transfer and search for Ph-like genes in polyploid Aegilops species*. Z. Pflanzenzucht, Vol.96. p.1-7, 1986.
23. H. Ozkan, and M. Feldman. *Genotypic variation in tetraploid wheat affecting homoeologous pairing in hybrids with Aegilops peregrina*. Genome Vol. 44, p.1000–1006, 2001.
24. L. Dengcai, X. Zhiguo, Z. Lianquan, Z. Youliang, Y. Wuyun, C. Guoyue, W. Chunjie and Z. Huaigang *Transfer of stripe rust resistance from Aegilopsvariabilis to bread wheat* African Journal of Biotechnology Vol. 10 No2, p. 136-139, 2011

25. M. Tanaka. *A new amphiploid from the hybrid Ae. sharonensis and Ae. umbellulata*. Wheat Information Service Vol. 2, p. 8–10, 1955.
26. M.S. Chennaveeraiah *Karyomorphologic and cytotaxonomic studies in Aegilops*. Acta Horti Gotob Vol. 23, p. 86-178, 1960.
27. M.Q. Yu, F. Person-Dedryver and J. Jahier *Resistance to root knot nematode, Meloidogymena asi (Franklin), transferred from Aegilops variabilis Eig to bread wheat*. Agronomie Vol. 6, p. 451–456, 1990.
28. N. Ter-Kuile, M. Nabors, A. Mujeeb-Kazi *In: 80th Annu Meet Am Soc Agron Abstract, Callus culture induced amphiploids of T. aestivum and T. turgidum × Aegilops variabilis F₁ hybrids : Production, cytogenetics and practical significance*. 1988, p.98.
29. P. Spetsov *Studies of the species Aegilops variabilis Eig (2n=4x=28) and its hybrids with bread wheat*. Genetics & Breeding (in Bulg.) Vol. 1, p. 76–83, 1989.
30. T. S. Cox, J. H. Hatcher, B. S. Gill, W. J. Raupp, R. G. Sears *Agronomic performance of hexaploid wheat lines derived from direct crosses between wheat and Aegilops squarrosa*. Plant Breed, Vol. 105, p. 271–277. 1990.
31. Y. Zu-Jun, Y. Wu-Yun, L. Guangrong and R. Zheng-Long. *Genetic identification of an amphiploid between Triticum aestivum and Aegilops variabilis*. Wheat Information Service, Vol. 93, p. 9-13, 2001.
32. Z. Dale, H. Jie, H. Luyu, Z. Cancan, Z. Yun, S. Yarui *An advanced backcross population through synthetic octaploid wheat as a "bridge": development and QTL detection for seed dormancy*. Front. Plant Sci. Vol. 8, p. 2123, 2017.
33. Z.G. Xiang, D.C. Liu, Y.L. Zheng, L.Q. Zhang, Z.H. Yan *The effect of phKL gene on homoeologous pairing of wheat-alien hybrids is situated between gene mutants of Ph1 and Ph2*. Hereditas (Beijing) Vol. 27, p. 935-940, 2005.

UOT: 665.765 : 404.028.2

ПОЛУСИНТЕТИЧЕСКИЕ СУЛЬФОНАТНЫЕ ПРИСАДКИ К СМАЗОЧНЫМ МАСЛАМ

П.Ш. МАМЕДОВА, С.М. ВЕЛИЕВА, И.Д. КУЛАЛИЕВ, И.А. САДИРЗАДЕ, К.А.САЛМАНОВА

Институт химии присадок им. акад. А.М. Кулиева

НАНА Баку/ Азербайджан

aki05@mail.ru

РЕЗЮМЕ

На основе смеси нефтяного масла и диалкилфенола синтеризованы эффективные сульфонатные присадки к смазочным маслам. Разработанные нейтральная и среднещелочная полусинтетические сульфонаты кальция обладают хорошими физико – химическими и функциональными свойствами и по ряду показателей превосходят товарный нефтяной сульфонат С – 150, а также зарубежные аналоги – присадки ОЛОА 246 В и Хайтек 6060 М. В отличие от известных присадок полученные сульфонаты в качестве многофункциональных присадок значительно улучшают моющие, диспергирующие, противокоррозионные свойства и стабильность против окисления смазочных масел.

Ключевые слова: нефтяное масло, диалкилфенол, полусинтетические сульфонаты, многофункциональные свойства, моюще – диспергирующие присадки.

SÜRTKÜ YAĞLARINA YARIMSİNTEİİK SULFONAT AŞQARLARI.

XÜLASƏ

Mineral yağın dialkilfenolla qarışığı əsasında sürtkü yağlarına yüksək təsirli sulfonat aşqarları sintez edilərək tədqiq olunmuşdur. Yaradılmış neytral və orta qələvili yarimsintetik kalsium sulfonatları yaxşı fiziki – kimyəvi və funksional xassələrə malik olub, bəzi göctəricilərə görə neft mənşəli əmtəə C –150 aşqarından və xarici analoqlar olan OLOA 246 B və Hightech 6060 M aşqarlardan üstündürlər. Məlum aşqarlardan fərqli olaraq alınmış sulfonatlar çoxfunksiyalı aşqar olaraq, sürtkü yağlarının yuyucu – dispersedici, korroziyaya və oksidləşməyə qarşı stabillik xassələrini əhəmiyyətli dərəcədə yüksəltdir.

Açar sözlər: neft yağları, dialkilfenol, yarimsintetik sulfonatlar, çoxfunksiyalı sulfonatlar, yuyucu – dispersedici aşqarlar.

SEMISYNTHETIC SULFONATE ADDITIVES TO LUBRICANTS

ABSTRACT

Effective sulfonate additives for lubricating oils have been synthesized on the basis of a mixture of petroleum oil and dialkylphenol. The developed neutral and medium alkaline semisynthetic calcium sulfonates have good physicochemical and functional properties and in a number of indicators are superior to commercial oil sulfonate C-150, as well as foreign analogues - additives OLOA 246 B and Hitech 6060 M. In contrast to the known additives, the obtained sulfonates as multifunctional additives significantly improve the detergent-dispersant, anticorrosive properties and stability against oxidation of lubricating oils.

Key words: petroleum oils, dialkylphenol, semisynthetic sulfonates, multifunctional properties, detergent-dispersant properties.

Введение

Увеличение объемов производства высококачественных моторных масел, отвечающих требованиям современной и перспективной техники, обуславливает необходимость разработки и применения новых высокоэффективных присадок различного функционального действия. Среди широкого ассортимента этих присадок важное

практическое значение имеют сульфонатные присадки с различным уровнем щелочности [1,2]. Благодаря высоким эксплуатационным свойствам нефтяные и синтетические алкиларилсульфонаты при сравнительно небольших концентрациях обеспечивают моторным маслам высокие моющие – диспергирующие и нейтрализующие свойства [3]. В течение ряда лет зарубежные фирмы в области разработки моторных масел успешно применяют сульфонатные присадки в составе композиций присадок различного назначения [4].

Актуальной проблемой является разработка нового поколения экологически безопасных эффективных присадок сульфонатного типа с многофункциональными свойствами.

В связи с этим нами осуществлен синтез многофункциональных сульфонатных присадок с улучшенными экологическими показателями на основе смеси нефтяного и синтетического сырья и исследовано их влияние на свойства смазочных масел.

Экспериментальная часть.

В качестве исходного нефтяного сырья использовано масло М-8 из смеси бакинских нефтей, содержащее 17% легких и средних алкилароматических углеводородов. Синтетическим алкилароматическим компонентом служил диалкил- фенол, полученный повторным алкилированием технического нонилфенола олигомерами этилена фракции C₁₂-C₁₈ в присутствии кислотного катализатора [5] и имеющий следующие физико – химические показатели: плотность при 20 °С, кг/м³–915,6; показатель преломления n_D²⁰–1,5070, молекулярная масса 395; температура вспышки –150.

Масло М-8 и диалкилфенол смешивали в массовом соотношении 70:30, 60:40, 50:50 в растворе октана и подвергали сульфированию 98%-ной серной кислотой при температуре 35–40 °С в две стадии. При этом значительно снижается выход кислого гудрона (на 35–40%). Нейтрализацию смеси образующихся сульфокислот осуществляли 20% – ным водным раствором гидроксида кальция при 70–75°С в течение 5 ч до слабощелочной реакции. Затем температуру повышали до 125–130°С для удаления реакционной воды и выдерживали при этой температуре 3ч. Полученный продукт растворяли в октане, центрифугированием отделяли механические примеси и отгоняли растворитель. Физико–химические свойства нейтральных сульфонатов, полученных при различных соотношениях ингредиентов, представлены в табл. 1. Как видно из приведенных данных, оптимальная добавка диалкилфенола к нефтяному маслу находится в пределах 30–40% и дальнейшее увеличение его количества приводит к повышению вязкости и увеличению содержания механических примесей в присадках.

Таблица 1. Физико–химические свойства нейтральных сульфонатных присадок.

Исходное сырье, состоящее из смеси, % мас.		Выход нейтрального сульфоната, % мас. к исходной смеси	Щелочное число, мг КОН/г	Массовая доля, %	
Масло М-8	диалкилфенол			сульфоната кальция	Механических примесей
70	30	87	18,7	41,5	0,04
60	40	90	23,2	46,4	0,05
50	50	95	25,0	48	0,1
Масло М-8		69	13,5	12	0,8

Карбонатацией нейтрального сульфоната диоксидом углерода в присутствии избытка гидроксида кальция, промотора – метанола, масла – разбавителя, растворителя – толуола при температуре 40–45°C в течение 1 ч получена среднещелочная (типа С–150) присадка.

Состав и структура сульфонатов подтверждены методами элементного анализа и ИК – спектроскопии. Содержание кальция определяли на металл – анализаторе МР –4200 АЕС. ИК–спектры снимали на спектрометре NICOLET IS – 10. Содержание активного вещества в присадках определяли методом жидкостной адсорбционной микрохроматографии.

В ИК спектрах сульфонатов присутствуют полосы, поглощения в области 1050–1070 и 1160–1250 см⁻¹, отвечающие валентным симметричным и асимметрическим колебаниям связей $S = O$ группы SO_3 . Наиболее характерным для спектра среднещелочного сульфоната является присутствие полос в области 850–880 и 1400–1500 см⁻¹, относящихся к колебаниям иона карбоната CO_3^{2-} .

Исследование физико–химических и функциональных свойств присадок проводили стандартными лабораторными методами [6].

Моющие свойства определяли на установке ПЗВ по ГОСТ 5726–2013, диспергирующие свойства при 250 °С по методу [7], противокоррозионные свойства –на приборе ДК–НАМИ при 140°C в течение 25 ч по ГОСТ 20502–75, стабильность против окисления - на приборе ДК–НАМИ в течение 30 ч при 200 °С по ГОСТ 11063 –77. Стабильность коллоидной дисперсии среднещелочного сульфоната оценивали по методу, заключающемуся в разложении присадки в присутствии 15% воды при 110°C в течение 4 ч. [8]. Стабильность коллоидной дисперсии устанавливали по уменьшению щелочности присадки, выраженной в % от исходной.

Результаты и их обсуждение

Полученные присадки ПСК_{дф} (нейтральная) и ПС-150_{дф} (среднещелочная) представляют собой вязкие жидкости темно–коричневого цвета, характеристики которых показаны в табл. 2 и 3. Там же для сравнения представлены соответствующие показатели присадки НСК, полученной из масла М–8 в лабораторных условиях, товарного среднещелочного нефтяного сульфоната С–150, а также зарубежных аналогов – присадок ОЛОА 246 В и Хайтек 6060 М, испытанных в аналогичных условиях.

Синтезированные присадки имеют характерную для сульфонатов мицеллярную структуру, обладают хорошими физико – химическими и функциональными свойствами. Они являются многофункциональными присадками. Разработанные сульфонаты кальция в составе масла М–11 в 5%–ной концентрации проявляют высокие моющие, диспергирующие, нейтрализующие, противокоррозионные свойства и стабильность против окисления.

Сопоставление свойств присадок показало, что нейтральный полусинтетический сульфонат имеет более высокое содержание активного вещества, меньшее содержание механических примесей и лучшие диспергирующие свойства по сравнению с присадками НСК и ОЛОА 246 В. Кроме того, полученная по сложной и многостадийной технологии присадка в отличие от аналогов проявляет антиокислительные свойства.

Таблица 2. Характеристика нейтральных сульфонатных присадок.

Показатели	Нейтральные сульфонаты кальция		
	ПСК-150 _{ДФ}	НСК	ОЛОА 246 В
Выход, % к исходному сырью	90	69	-
Щелочное число, мг КОН/г	23,2	13,5	23
Массовая доля, %			
сульфоната кальция	46,4	40,1	41,1
кальция	2,5	2,0	-
механических примесей	0,05	0,09	0,1
Зольность сульфатная, % мас.	8,9	8,3	8,6
Моющие свойства на установке ПЗВ, баллы*	0,5	0,5	0,5
Диспергирующая способность при 250 °С, %*	45	40	40
Стабильность по индукционному периоду осадкообразования, осадок, %*	0,9	3,5	-

*Масло М-11 с 5% присадки

Синтезированная среднещелочная присадка по моющим свойствам находится на одном уровне с известными присадками С-150 и Хайтек 6060М, а по диспергирующим, противокоррозионным свойствам и стабильности против окисления превосходит их. Так, диспергирующие свойства присадки ПС-150_{ДФ} составляют 70%, в то время как для присадок С-150 и Хайтек 6060М эти показатели равны 60%. При введении в масло М-11 разработанного полусинтетического сульфоната в концентрации 5% коррозионность масла снижается от 180 до 54 г/м², для аналогов до 85–79 г/м².

Стабильность коллоидной дисперсии к действию воды у присадки ПС-150_{ДФ} составляет 80%, что выше по сравнению с присадками С-150 и Хайтек 6060М (75 и 76%).

Таблица 3. Характеристика среднещелочных сульфонатных присадок.

Показатели	Среднещелочные сульфонаты кальция		
	ПС-150 _{ДФ}	С-150	Хайтек 6060М
Щелочное число, мг КОН/г	154	151	142
Массовая доля сульфоната кальция, %	33,4	31,5	30,1
Зольность сульфатная, % мас.	23,7	22,8	23,1
Массовая доля механических примесей, %	0,03	0,08	0,05
Моющие свойства на установке ПЗВ, баллы*	0	0	0,5
Диспергирующая способность при 250 °С, %*	70	60	60
Коррозия на свинце, г/м ² *	54	79	85
Стабильность по индукционному периоду осадкообразования: осадок, %*	0,3	0,7	0,9
Коллоидная стабильность, %	80	75	76

*Масло М-11 с 5% присадки

Выявленная многофункциональность и высокая эффективность разработанных присадок объясняется наличием в их структуре алкилфенольного и сульфонатных фрагментов, длинных алкильных радикалов и их внутримолекулярным синергизмом.

Выводы

Разработаны эффективные сульфонатные присадки с многофункциональными свойствами на основе смеси нефтяного масла и диалкилфенола. Использование полусинтетического сырья позволяет упростить технологию производства сульфонатов, повысить выход, расширить функции, увеличить эффективность присадок, а также значительно снизить выход кислого гудрона на стадии сульфирования.

Высокая эффективность разработанных сульфонатов позволяет использовать их при создании многофункциональных пакетов присадок для современных моторных масел.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. В.М.Фиалко. "Импортозамещение в области присадок к маслам". Мир нефтепродуктов, 2013, № 2, стр. 40–43.
2. К.И.Садыхов. "Нефтяные и синтетические сульфонатные присадки к моторным маслам". Баку, Элм, 2006. – 180 с.
3. Патент RU 2728713, оп. 30.07.2020 "Способ получения синтетических сульфонатных присадок к моторным маслам".
4. В. Д. Суховерхов, И. М. Васильевич. "Современные производства и применения масел и присадок к ним". Мир нефтепродуктов, 2008, № 6, стр.31–34.
5. А. М. Кулиев. "Химия и технология присадок к маслам и топливам". Л.: Химия, 1985. – 312 с.
6. Нефтепродукты: Масла. Смазки. Присадки. М.: Стандарты, 1987 – ч.3. – стр.144 – 147.
7. О.Л. Главати. "Физикохимия диспергирующих присадок к маслам". Киев: Наукова думка, 1989. 183 с.
8. Х.Аль-Вахаиб, В.К.Ибрагим, Б.С.Абдулазиз."Исследование коллоидной стабильности высокощелочных сульфонатных присадок". Химия и технология топлив и масел. 1988, №10, стр.20 – 21.

INSTRUCTIONS FOR AUTHORS

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

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

Samples:

 - a) **Article:** Demukhamedova S.D., Aliyeva İ.N., Godjayev N.M.. *Spatial and electronic structure of monomerrik and dimeric conapeetes of carnosine üith zinc*, Journal of structural Chemistry, Vol.51, No.5, p.824-832, 2010
 - b) **Book:** Christie ohn Geankoplis. *Transport Processes and Separation Process Principles*. Fourth Edition, Prentice Hall, p.386-398, 2002
 - c) **Conference paper:** Sadychov F.S., Aydın C., Ahmedov A.İ.. *Appligation of Information – Commu-nication Technologies in Science and education. II International Conference."Higher Twist Effects In Photon- Proton Collisions"*, 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 edir.
 2. Məqalələr İngilis dilində qəbul edilir.
 3. Yazılar **Microsoft Word** yazı proqramında, (**journal@beu.edu.az**) ünvanına göndərməlidir. Göndərilən məqalələrdə aşağıdakılara nəzərə alınmalıdır:
 - Məqalənin başlığı, müəllifin adı, soyadı,
 - İş yeri,
 - Elektron ünvanı,
 - Xülasə və açar sözlər.
 4. **Məqalədə başlıq hər xülasədən əvvəl** ortada, qara və böyük hərflə xülasələrin yazıldığı hər üç dildə olmalıdır.
 5. **Xülasə** 100-150 söz aralığında olmaqla, 9 punto yazı tipi böyüklüyündə, məqalənin yazıldığı dildə və bundan əlavə yuxarıda göstərilən iki dildə olmalıdır. Məqalənin hər üç dildə yazılmış xülasəsi bir-birinin eyni olmalıdır. Açar sözlər uyğun xülasələrin sonunda onun yazıldığı dildə verilməklə ən azı üç sözdən ibarət olmalıdır.
 6. Məqalədə UOT və PACS kodları göstərməlidir.
 7. Məqalə aşağıdakılardan ibarət olmalıdır:
 - Giriş,
 - Tədqiqat metodu
 - Tədqiqat işinin müzakirəsi və onun nəticələri,
 - İstinad ədəbiyyatı rus dilində olduğu halda orijinal dili mötəzə içərisində göstərməklə yalnız Latın əlifbası ilə verilməlidir.
 8. **Şəkil, rəsm, grafik** və **cədvəllər** çapda düzgün, aydın çıxacaq vəziyyətdə və mətn içərisində olmalıdır. Şəkil, rəsm və grafiklərin yazıları onların altında yazılmalıdır. Cədvəllərdə başlıq cədvəlün üstündə yazılmalıdır.
 9. **Mənbələr** mətn içərisində kvadrat mötərizə daxilində göstərməklə məqalənin sonunda mətn daxilindəki sıra ilə düzəlməlidir. Eyni mənbəyə iki və daha çox istinad edildikdə əvvəlki sıra sayı saxlanmaqla müvafiq səhifələr göstərməlidir. Məsələn: [7,səh.15].
- Ədəbiyyat siyahısında verilən hər bir istinad haqqında məlumat tam və dəqiq olmalıdır. İstinad olunan mənbənin biblioqrafik təsviri onun növündən (monoqrafiya, dərslik, elmi məqalə və s.) asılı olaraq verilməlidir. Elmi məqalələrə, simpozium, konfrans, və digər nüfuzlu elmi tədbirlərin materiallarına və ya tezislərinə istinad edərkən məqalənin, məruzənin və ya tezisnin adı göstərməlidir.
- Nümunələr:**
- a) **Məqalə:** Demukhamedova S.D., Aliyeva İ.N., Godjayev N.M.. *Spatial and electronic structure of monomeric and dimeric complexes of carnosine with zinc*, Journal of structural Chemistry, Vol.51, No.5, p.824-832, 2010
 - b) **Kitab:** Christie ohn Geankoplis. *Transport Processes and Separation Process Principles*. Fourth Edition, Prentice Hall, 2002
 - c) **Konfrans:** Sadychov F.S., Aydın C., Ahmedov A.İ.. Appligation of Information-Communication Technologies in Science and education. II International Conference. "Higher Twist Effects In Photon- Proton Collisions", Baki, 01-03 Noyabr, 2007, ss 384-391
- Mənbələr 9 punto yazı tipi böyüklüyündə olmalıdır.
10. **Səhifə ölçüləri:** üstdən 2.8 sm, altdan 2.8 sm, soldan 2.5 sm və sağdan 2.5 sm olmalıdır. Mətn 11 punto yazı tipi böyüklüyündə, **Palatino Linotype** yazı tipi ilə və tək simvol aralığında yazılmalıdır. Paraqraflar arasında 6 punto yazı tipi aralığında məsafə olmalıdır.
 11. Orijinal tədqiqat əsərlərinin tam mətni bir qayda olaraq 15 səhifədən artıq olmamalıdır.
 12. Məqalənin nəşrə təqdimi aşağıdakı qaydada aparılır:
 - Hər məqalə ən azı iki ekspertə göndərilir.
 - Ekspertlərin tövsiyələrini nəzərə almaq üçün məqalə müəllifə göndərilir.
 - Məqalə, ekspertlərin tənqidi qeydləri müəllif tərəfindən nəzərə alındıqdan sonra Jurnalın Redaksiya Heyəti tərəfindən çapa təqdim oluna bilər.

YAZIM KURALLARI

1. "Journal of Baku Engineering University- Kimya ve Bioloji" önceler yayımlanmamış orijinal çalışmaları ve yazarın kendi araştırma alanında yazılmış derleme makaleleri kabul etmektedir.
 2. Makaleler İngilizce kabul edilir.
 3. Makaleler Microsoft Word yazı programında, (**journal@beu.edu.az**) adresine gönderilmelidir. Gönderilen makalelerde şunlar dikkate alınmalıdır:
 - Makalenin başlığı, yazarın adı, soyadı,
 - İş yeri,
 - E-posta adresi,
 - Özet ve anahtar kelimeler.
 4. **Özet** 100-150 kelime arasında olup 9 font büyüklüğünde, makalenin yazıldığı dilde ve yukarıda belirtilen iki dilde olmalıdır. Makalenin her üç dilde yazılmış özeti birbirinin aynı olmalıdır. Anahtar kelimeler uygun özeti sonunda onun yazıldığı dilde verilmekle en az üç sözcükten oluşmalıdır.
 5. Makalede UOT ve PACS tipli kodlar gösterilmelidir.
 6. Makale şunlardan oluşmalıdır:
 - Giriş,
 - Araştırma yöntemi
 - Araştırma
 - Tartışma ve sonuçlar,
 - İstinat Edebiyatı Rusça olduğu halde orjinal dili parantez içerisinde göstermekle yalnız Latin alfabesi ile verilmelidir.
 7. **Şekil, Resim, Grafik ve Tablolar** baskıda düzgün çıkacak nitelikte ve metin içerisinde olmalıdır. Şekil, Resim ve grafiklerin yazıları onların alt kısmında yer almalıdır. Tablolarda ise başlık, tablonun üst kısmında bulunmalıdır.
 8. **Kullanılan kaynaklar**, metin dâhilinde köşeli parantez içerisinde numaralandırılmalı, aynı sırayla metin sonunda gösterilmelidir. Aynı kaynaklara tekrar başvurulduğunda sıra muhafaza edilmelidir. Örneğin: [7, sch.15]. Referans verilen her bir kaynağın künyesi tam ve kesin olmalıdır. Referans gösterilen kaynağın türü de eserin türüne (monografi, derslik, ilmi makale vs.) uygun olarak verilmelidir. İlmî makalelere, sempozyum, ve konferanslara müracaat ederken makalenin, bildirinin veya bildiri özetlerinin adı da gösterilmelidir.
- Örnekler:**
- a) **Makale:** Demukhamedova S.D., Aliyeva İ.N., Godjajev N.M.. *Spatial and Electronic Structure of Monomeric and Dimeric Conapeetes of Carnosine Üith Zinc*, Journal of Structural Chemistry, Vol.51, No.5, p.824-832, 2010
 - b) **Kıtap:** Christie ohn Geankoplis. *Transport Processes and Separation Process Principles*. Fourth Edition, Prentice Hall, p.386-398, 2002
 - c) **Kongre:** Sadychov F.S., Aydın C., Ahmedov A.İ. Appligation of Information-Communication Technologies in Science and education. II International Conference. "*Higher Twist Effects In Photon- Proton Collisions*", Baki, 01-03 Noyabr, 2007, ss 384-391
- Kaynakların büyüklüğü 9 punto olmalıdır.
9. **Sayfa ölçüleri**; üst: 2.8 cm, alt: 2.8 cm, sol: 2.5 cm, sağ: 2.5 cm şeklinde olmalıdır. Metin 11 punto büyüklükte **Palatino Linotype** fontu ile ve tek aralıkta yazılmalıdır. Paragraflar arasında 6 puntoluk yazı mesafesinde olmalıdır.
 10. Orijinal araştırma eserlerinin tam metni 15 sayfadan fazla olmamalıdır.
 11. Makaleler dergi editör kurulunun kararı ile yayımlanır. Editörler makaleyi düzeltme için yazara geri gönderilebilir.
 12. Makalenin yayına sunuşu aşağıdaki şekilde yapılır:
 - Her makale en az iki uzmana gönderilir.
 - Uzmanların tavsiyelerini dikkate almak için makale yazara gönderilir.
 - Makale, uzmanların eleştirel notları yazar tarafından dikkate alındıktan sonra Derginin Yayın Kurulu tarafından yayına sunulabilir.
 13. Azerbaycan dışından gönderilen ve yayımlanacak olan makaleler için, (derginin kendilerine gönderilmesi zamani posta karşılığı) 30 ABD Doları veya karşılığı TL, T.C. Ziraat Bankası/Üsküdar-İstanbul 0403 0050 5917 No'lu hesaba yatırılmalı ve makbuzu üniversitemize fakslenmelidir.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

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

Например:

- a) **Статья:** Demukhamedova S.D., Aliyeva I.N., Godjajev N.M. *Spatial and electronic structure of monomeric and dimeric complexes of carnosine with zinc*, Journal of Structural Chemistry, Vol.51, No.5, p.824-832, 2010
- b) **Книга:** Christie on Geankoplis. *Transport Processes and Separation Process Principles*. Fourth Edition, Prentice Hall, 2002
- c) **Конференция:** Sadychov F.S, Fydin C, Ahmedov A.I. Application of Information-Communication Nechnologies in Science and education. II International Conference. *“Higher Twist Effects In Photon-Proton Collision”*, Baki,01-03 Noyabr, 2007, ss.384-391

Список цитированной литературы набирается шрифтом 9 punto.

10. **Размеры страницы:** сверху 2.8 см, снизу 2.8 см, слева 2.5 и справа 2.5. Текст печатается шрифтом **Palatino Linotype**, размер шрифта 11 punto, интервал-одинарный. Параграфы должны быть разделены расстоянием, соответствующим интервалу 6 punto.
11. Полный объем оригинальной статьи, как правило, не должен превышать 15 страниц.
12. Представление статьи к печати производится в ниже указанном порядке:
 - Каждая статья посылается не менее двум экспертам.
 - Статья посылается автору для учета замечаний экспертов.
 - Статья, после того, как автор учел замечания экспертов, редакционной коллегией журнала может быть рекомендована к печати.