

ISSN 2521-6317

Volume 2
Number 2
2018

Journal of Baku Engineering University

**CHEMISTRY *and*
BIOLOGY**

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

An International Journal

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

Founder
Havar Mammadov

Editor-in-chief
Niftali Qodjayev

Co - Editors
Ramil Rzayev
Hasanaga Mayilov

Editorial advisory board

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

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

International Advisory board

Abel Maharramov (Baku State University, Azerbaijan)
Aneli Nedelcheva (Sofia University "St.Kliment Ohridski", Bulgaria)
Atta-ur- Rahman (University of Karachi, Pakistan)
Alexey Shaytan (Russian, Moscow State University)
Garib Murshudov (York Academy, 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 (Boreskov Institute of Catalysis, Russia)
Vladimir Pashenko (Moscow State University, Russia)
Yunus Dogan (Ege University, Turkey)
Elshad Gurbanov (Baku State University, Azerbaijan)
Sveta Demuxammedova (Baku State University, Azerbaijan)

Executive Editors
Shafag Alizade

Assistant Editors
Gulnara Akhverdiyeva
Rana Abbasli

Design
Ilham Aliyev

Contact address

Journal of Baku Engineering University
AZ0101, Khirdalan city, Hasan Aliyev str. 120, Absheron, Baku, Azerbaijan
Tel: 00 994 12 - 349 99 95 **Fax:** 00 994 12 349-99-90/91
e-mail: chemistrybiology@beu.edu.az, journal@beu.edu.az
web: <http://journal.beu.edu.az>
facebook: [Journal Of Baku Engineering University](https://www.facebook.com/JournalOfBakuEngineeringUniversity)

Copyright © Baku Engineering University

ISSN 2521-6317

ISSN 2521-6317



Journal of Baku Engineering University

**CHEMISTRY AND
BIOLOGY**

Baku - AZERBAIJAN

Journal of Baku Engineering University

CHEMISTRY AND BIOLOGY

2018. Volume 2, Number 2

CONTENTS

STRES ZAMANI YUMŞAQ BUĞDA (<i>T. aestivum</i> L.) NÜMUNƏLƏRİNDƏ KİÇİKMOLKULLU ANTİOKSİDANT SİSTEMİN FƏALLIĞI <i>Z.Ş. İbrahimova, G.İ. Həsənova</i>	65
PEQ-LİMON TURŞUSUNUN Na DUZU-SU İKİFAZALI SİSTEMİNİN AYIRDETME QABİLİYYƏTİNİN TƏYİNİ <i>Şahbazova G.M., Ocaqverdiyeva S.Y., Surxayli Ə.E, Şahverdiyev Y.X., Məsimov E.Ə</i>	72
SÜRÜNƏN DƏMİRTİKAN BİTKİSİNİN STEROİD QLIKOZİDLƏRİNİN ALINMASI, TƏDQIQI VƏ KİMYƏVİ-TOKSİKOLOJİ ANALİZİ <i>Könül Hüseynquliyeva Fəda qızı</i>	78
ALKİLBROMİDLƏR (C₁₂,C₁₄), ETİLENDİAMİN VƏ PROPİLEN OKSİDİ ƏSASINDA YENİ GEMİNİ SƏTHİ-AKTİV MADDƏLƏRİN SİNTEZİ VƏ XASSƏLƏRİ <i>Seyid Zeynəb F. Həşimzadə, Rəvan A. Rəhimov, Ziyafəddin H. Əsədov</i>	85
SALİSİL TURŞUSU VƏ ABS ƏSASINDA ANTİBAKTERİAL KOMPOZİSİYA MATERIALLARININ ALINMASI VƏ TƏDQIQI <i>N.Ş.Rəsulzadə, L.Ş.Abbasova, B.Ə.Məmmədov, N.İ.İşenko, P.Z.Muradov, K.F.Baxşəliyeva</i>	92
BƏRK BUĞDANIN (<i>T.DURUM DESF</i>) NÖVMÜXTƏLİFLİKLƏRİNİN QURAQLIQ VƏ DUZ STRESLƏRİNƏ DAVAMLILIĞI VƏ KEYFİYYƏT GÖSTƏRİCİLƏRİ <i>R.T.Əliyev, Ş.İ.Hacıyeva, R.T.Mikayılova, G.Ə. Məmmədova, X.Ş. Abışova, E.S.Hacıyev</i>	97
SYNTHESIS AND OPTICAL CHARACTERIZATION OF COCR-LDHS USING DIFFERENT CONCENTRATED BASE SOLUTIONS (CNAOH =10M AND 20M) <i>Ofeliya O. Balayeva, Abdulsaid A. Azizov, Mustafa B. Muradov, Goncha M. Eyvazova</i>	102
THE INTERACTION OF 3-(3,5-DI-<i>tert</i>-BUTYL-4-HYDROXYPHENYL)-1-PHENYLPROP-2-EN-1-ONE WITH N-NUCLEOPHILES <i>Ayten R.Asgarova</i>	107
ANTİBAKTERİAL TSİKLİK BİSİMİDLƏRİN BİOLOJİ AKTİV POLİMER ƏLAVƏLƏR KİMİ İSTİFADƏ OLUNMASI YOLLARININ TƏDQIQI <i>A.İ. Əlixanova</i>	114
(Z)-METİL-2-FENİL-2-(2-FENİLHİDRAZONO)ASETATIN ANTİMİKROB XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI <i>Gülmar T. Süleymanova</i>	120
THE SYNTHESIS OF DIHALOGENDIAZADIENES ON THE BASIC OF REACTION OF BIS- (3-BROMOPHENYL) HYDRAZONE WITH POLYHALOGENMETHANES <i>N.E.Ahmədova</i>	123

UOT:581.1/1

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

Z.Ş. İBRAHİMOVA, G.İ. HƏSƏNOVA

AMEA Genetik Ehtiyatlar İnstitutu

Bakı / AZƏRBAYCAN

ziyade.ibrahimova@gmail.com

XÜLASƏ

Tədqiqatda yumşaq buğdanın (*T. aestivum* L.) 9 növmüxtəlifliyinin 13 nümunəsindən istifadə edilmişdir. Fitotron şəraitində (21⁰-22⁰ C, 60%-70% rütubət, 16/8 saatlıq fotoperiod, 10000 lüks işıq) cücərdilmiş 5 günlük bitkilər 24 saat müddətində davamlılıq həddinə uyğun quraqlıq və duz stresinə (20 atm saxaroza və 16 atm NaCl məhlulları vasitəsilə) və 3 gün ərzində süni qocalmaya (40⁰ C və 95% rütubət) məruz qaldıqdan sonra prolinin miqdarı təyin edilmiş və fizioloji-morfoloji analizlər aparılmışdır. Nəticələr göstərdi ki, bitkilərdə quraqlıq daha sürətlə boyatmanı dəf etmiş, cücərtilərin toxumalarında sululuğun azalmasına, habelə turqorun zəifləməsinə və prolinin daha çox toplanmasına səbəb olmuşdur. Şoranlığın bitkilərə təsiri daha mülayim olmuşdur. Müdafiə sisteminin stres amillərin təsirinə fərqli dərəcədə cavab reaksiyası göstərməsi aşkar edilmişdir. Prolinin miqdarına görə alınan nəticələrə əsasən, ehtiyat prolin fondunun az olduğu həssas formalarda stres amillərin təsiri ilə adaptasiya mexanizmlərinin daha fəal işə düşməsinin zəruriliyi haqda mühakimə yürütmək olar. Bəzi nümunələrdə stres zamanı ehtiyat prolinin sərf edilməsinə stres müddətində antioksidant müdafiə sisteminin fəallaşmaması müşahidə edilmişdir.

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

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

РЕЗЮМЕ

В исследовании использовали 13 образцов 9 разновидностей мягкой пшеницы (*T. aestivum* L.). 5-ти дневные растения, пророщенные в условиях фитотрона при температуре 21⁰-22⁰ C, влажности -60%-70%, часовом фотопериоде -16/8 и освещении - 10000 люкс, в течение 24 ч были подвергнуты засухе и засолению растворами 20 атм сахарозы и 16 атм NaCl и ускоренному старению (40⁰ C и 95% влажности), после чего в них определяли содержание пролина и проводили физиолого-морфологические анализы. Результаты показали, что засуха способствовала более быстрой остановке роста, уменьшению оводненности тканей проростков, а также ослаблению тургора и накоплению значительного содержания пролина. Влияние засоления на проростки было более умеренным. Выявлены различия в ответных реакциях защитной системы проростков на стресс факторы. На основании полученных результатов можно утверждать, что для чувствительных форм, характеризующихся низким уровнем эндогенного пролина, существует возможность усиления активности механизмов адаптации за счет стрессовых факторов. У некоторых образцов при стрессе наблюдались использование эндогенного пролина и неактивность антиоксидантной защитной системы.

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

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

ABSTRACT

In this research, 13 samples of 9 varieties of bread wheat (*T. aestivum* L.) have been studied. 5 days plants germinated in phytotron conditions (21⁰-22⁰ C, 60% -70% humidity, hourly photoperiod -16 / 8, lighting - 10,000 lux), were subjected to drought and salinization within sustainability (solutions of 20 atm sucrose and 16 atm NaCl) within 24 hours and accelerated aging (40⁰ C and 95% humidity), after which the content of proline was determined and physiological - morphological analyzes were performed. The results showed that drought caused to faster

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

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

Giriş

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

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

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

Tədqiqatın metodu

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

Tədqiqat işinin müzakirəsi və onun nəticələri

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

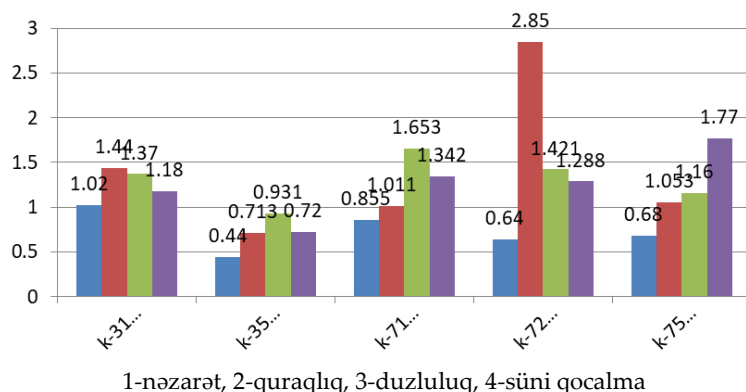
Stres şəraitdə prolinin miqdarında baş verən dəyişikliklərə görə 13 nümunə tədqiq edilmişdir (şəkil 1,2,3). Bütün variantlarda geniş variasiya müşahidə olunmuşdur. Nəzarətdə prolinin miqdarı 0,44-2,24 $\mu\text{M}/\text{mq}$ intervalında dəyişərək, öz minimumuna *erythroleucon* k-35, maksimumuna *miltrumk*-3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

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

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

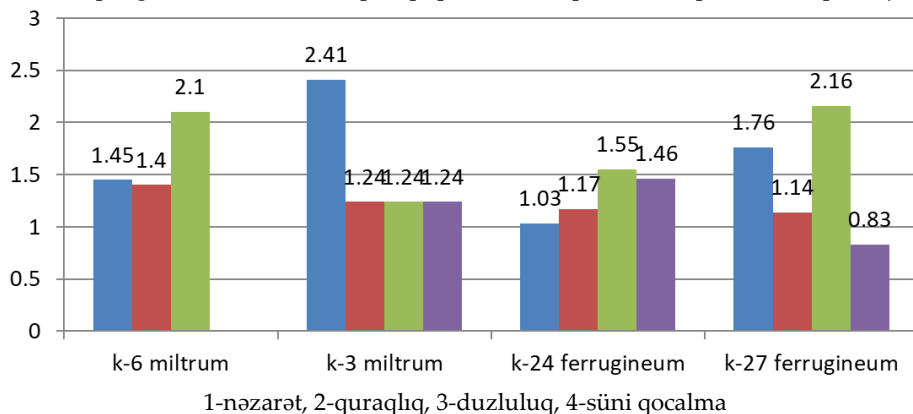
Şoranlıq şəraitində prolinin miqdarı 0,93 $\mu\text{M}/\text{mq}$ ilə 2,16 $\mu\text{M}/\text{mq}$ arasında dəyişmişdir. Ən aşağı göstərici yenə də *erythroleucon* k-35 variantına məxsus olmuşdur. Düz stresinin təsiri altında *erythroleucon* k-35 və *cainotricsk*-72 təcrübə variantlarında prolinin miqdarı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

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

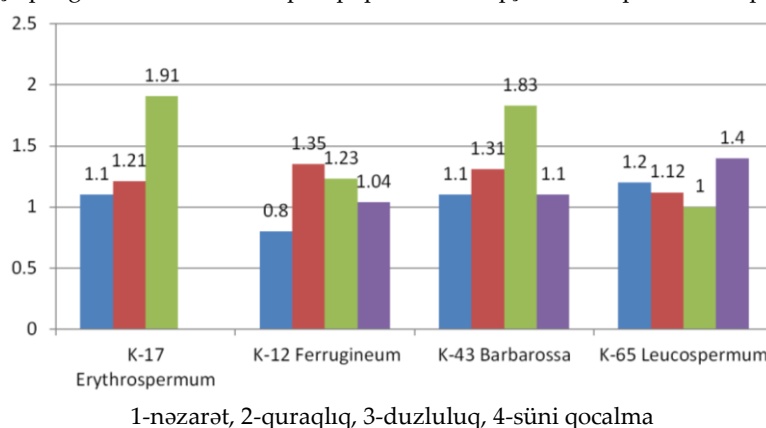
Şəkil.1. Yumşaq buğda nümunələrində quraqlıq və duzluluq şəraitində prolinin miqdarı ($\mu\text{M}/\text{mq}$);

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

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

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

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



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

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

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

	Variantlar			
	Nəzarət	quraqlıq	şoranlıq	Süni qocalma
k- 3 miltrum stresdən əvvəl	12,9	-	-	9,5
Stresdən 1gün sonra	13,2	14,2	14,2	10,2
Stresdən 3gün sonra	17,8	15,4	15,5	14,1
k- 6 miltrum stresdən əvvəl	13,2	-	-	-
Stresdən 1gün sonra	14,7	13,6	14,5	-
Stresdən 3gün sonra	18,0	15,1	14,8	-
k-17 erythrospERMum stresdən əvvəl	12,1			-
Stresdən 1gün sonra	14,4	12,8	13,3	-
Stresdən 3gün sonra	16,9	14,1	15,3	-
k-43 barbarossa stresdən əvvəl	11,2			12,3
Stresdən 1gün sonra	12,5	12,7	13,2	14,1
Stresdən 3gün sonra	15,3	14,1	15,2	15,5
k-12 ferrugineum stresdən əvvəl	11,5			10,9
Stresdən 1gün sonra	13,27	12,0	12,2	12,3
Stresdən 3gün sonra	14,1	14,2	13,8	14,2
k-24ferrugineum stresdən əvvəl	15,0			14,5
Stresdən 1gün sonra	16,5	13,6	17,2	18,1
Stresdən 3gün sonra	19,2	15,3	19,3	20,0
k-27ferrugineum stresdən əvvəl	12,2			13,0
Stresdən 1gün sonra	15,3	13,3	13,2	16,1
Stresdən 3gün sonra	17,1	13,7	14,4	18,2

k-65 <i>leucospermum</i> stresdən əvvəl	12,2			12,2
Stresdən 1 gün sonra	13,1	12,6	13,2	14,1
Stresdən 3 gün sonra	16,3	14,1	13,4	16,8

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

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

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

ƏDƏBİYYAT

1. Z.Ş. İbrahimova Stres şəraitində yonca (*Medicago sativa* L.) nümunələrində prolinin miqdarının təyini. Journal of Baku Engineering University, V.1, №2, p. 193-197, 2017.
2. A.R.Qarifzyanov, N.N.Jukov, V.V. İvanişev. Obrazovaniye i fiziologičeskiye reaksi aktivnix form kisloroda v kletkax rasteniy. <https://www/science-education/ru/ru/issue>. Sovremenniy problemı nauki i obrazovaniya, № 2, p.1-11, 2011. (A.P.Гарифзянов, Н.Н.Жуков, В.В.Иванищев.Образование и физиологические реакции активных форм кислорода в клетках растений.<https://www/science-education/ru/ru/issue>. Современные проблемы науки и образования, № 2, с.1-11, 2011)
3. A.A.İvanov. Sovmestnoye deystviye vodnoqo i solevoqo stressov na fotosintetiçeskuyu aktivnost listyev pşenisı raznoqo vozrasta. Fiziologiya i bioximiya kult. rasteniy, V.45, №2, p. 155-163, 2013. (A.A. Иванов.

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

UOT532

PEQ-LİMON TURŞUSUNUN Na DUZU-SU İKİFAZALI SİSTEMİNİN AYIRDETMƏ QABİLİYYƏTİNİN TƏYİNİ

ŞAHBAZOVA G.M., OCAQVERDIYEVA S.Y., SURXAYLI Ə.E,
ŞAHVERDIYEV Y.X., MƏSIMOV E.Ə

Bakı Dövlət Universiteti

shahbazova.gunel@mail.ru

XÜLASƏ

Təqdim olunan işdə polietilenqlolik-limon turşusunun Na duzunun suda məhlulu ikifazlı sisteminin hal diaqramı qurulmuş və bu sistemin ayırdetmə qabiliyyəti (n^*) təyin edilmişdir. Daha sonra bir sıra duzların (natrium sulfat, natrium karbonat) bu sistemin hal diaqramına və ayırdetmə qabiliyyətinin qiymətinə təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, əlavə olunan duzlar (natrium sulfat, natrium karbonat) polietilenqlolik-limon turşusunun natrium duzu-su ikifazlı sisteminin hal diaqramını koordinant başlanğıcına doğru, heterogen oblastın artması istiqamətində (homogen oblastın azalması istiqamətində) sürüşdürür, yəni ikifazlı sistem komponentlərin daha kiçik konsentrasiyalarında əmələ gəlir. Eyni zamanda əlavə edilən bu duzlar (natrium sulfat, natrium karbonat) PEQ-limon turşusunun natrium duzu-su ikifazlı sisteminin ayırdetmə qabiliyyətinin (n^*) qiymətini artırmışdır.

Açar sözlər: polietilenqlolik, limon turşusunun natrium duzu, ayırdetmə qabiliyyəti, natrium sulfat, natrium karbonat.

DETERMINATION OF SEPERATION ABILITY OF POLYETYLENGLICOL-SODIUM SALT OF CITRIC ACID-WATER

ABSTRACT

In this paper, we investigated the effects of some salts (sodium sulphate, sodium carbonate) on the phase diagram of the aqueous two-phase system PEQ-sodium salt of citric acid-water and its separation ability has been studied. Experimental phase diagrams and the influence of sodium sulphate and sodium carbonate to the phase diagram are presented. It was found that the phase diagram of binodals in the presence of this salts (m sulphate, sodium carbonate) are mixed in the direction of increasing the heterogeneous region (decreasing homogeneous region) of the phase diagram. In other words, the separation of phases process occur at low (high) concentration of polymer and salt which formed phases. At the same time, these salts have increased the value of separation ability of PEQ-sodium salt of citric acid-water.

Keywords: polyetylenlglicol, sodium salt of citric acid, separation ability, sodium sulphate, sodium carbonate.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗДЕЛИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ-НАТРИЕВАЯ СОЛЬ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ-ВОДА РЕЗЮМЕ

В этой статье мы исследовали влияние некоторых солей (сульфата натрия, карбоната натрия) на фазовую диаграмму водной двухфазной системы ПЭГ-натриевая соль лимонной кислоты-вода и ее разделительную способность. Представлены экспериментальные фазовые диаграммы и влияние сульфата натрия и карбоната натрия на фазовую диаграмму. Было обнаружено, что фазовая диаграмма бинодалей в присутствии этих солей (сульфат натрия, карбонат натрия) смешивается в направлении увеличения гетерогенной области (уменьшение гомогенной области) фазовой диаграммы. Другими словами, разделение фаз протекает при низкой (высокой) концентрации полимера и соли, в которых образуются фазы. В то же время эти соли повысили значение разделяющей способности ПЭГ-натриевой соли лимонной кислоты-воды.

Ключевые слова: полиэтиленгликоль, натриевая соль лимонной кислоты, разделительной способност, сульфат натрия, карбонат натрия.

İkifazlı sulu polimer sistemləri ilk dəfə geniş XIX əsrin ortalarında İsveç tədqiqatçısı P. O.Albertson [1] tərəfindən tədqiq edilmişdir. O, göstərmişdir ki, zülallar, nuklein turşuları və

s. kimi bioloji mənşəli maddələri, hüceyrə, virus və s. kimi bioloji hissəcikləri ikifazalı sistemlərdə həll etdikdə, həmin maddələrin sistemin eyni zamanda tarazlıqda olan fazaları arasında qeyri-bərabər paylanması baş verir ki, bu da həssas və dayanıqsız struktura malik olan bioloji maddələrin hissəciklərini, onların nativ xüsusiyyətlərini saxlamaqla, əldə etməyə imkan verir. Belə ki, ikifazalı sulu sistemlərin hər iki fazasının əsasını su təşkil etdiyindən bu sistemlərdən bioloji hissəcikləri yumşaq ayırmaq məqsədlə istifadə etmək çox əlverişlidir. İkifazalı sistemlərin, eyni zamanda mövcud olan və bir-birindən hidrofobluqlarına görə fərqlənən fazaları arasında bioloji maddələrin paylanmasının araşdırılması, çoxkomponentli, çoxfazalı sistem olan canlı orqanizmdə gedən bir sıra proseslərin o cümlədən maddələr mübadiləsi prosesinin bəzi məqamlarına aydınlıq gətirə bilər. İkifazalı sistemlərin əsas spesifik cəhəti də məhs onların fazalarının tərkiblərinin insan orqanizminin 75-80% ni təşkil edən sudan ibarət olmasıdır.

Məlum olduğu kimi, canlı orqanizmin əsas hissəsini su və yüksəkmolekullu birləşmələr təşkil edir və orqanizmdəki maddələr mübadiləsi əsasən qan vasitəsi ilə həyata keçirilir. Çox komponentli çox fazalı sistem olan canlı orqanizmdə gedən proseslərin ən sadə modelini yaratmaq üçün ikifazalı polimer-polimer-su sistemlərindən istifadə etmək olar. Doğrudan da, ikifazalı polimer-polimer-su sisteminin eyni zamanda tarazlıqda olan fazalarının əsas hissəsini su və polimerlər təşkil edir. Bu fazalar bir-birindən polimer tərkibi ilə fərqləndikləri kimi maddələrin qeyri bərabər paylanmasını təmin edən əsas şərtlərdən biri olan hidrofobluqları ilə də fərqlənirlər. Qeyd edək ki, aparılmış çoxlu sayda tədqiqatlar göstərmişdir ki, [1] tədqiq olunan sistemlər qanda mövcud olan çox cüzi dəyişikliyi (xəstəlik və ya şüalandırma zamanı) hiss edir və bu dəyişikliyin baş vermə səbəblərini keyfiyyətcə izah etmək olur [2,6]. Məlum olduğu kimi, belə sistemlərdə müxtəlif maddələrin qeyri-bərabər paylanması həmin maddələrin sistemin fazalarının su mühitləri ilə hidrofob və hidrofil qarşılıqlı təsirinin müxtəliflikləri ilə əlaqədardır. Əgər həll olunan maddə hidrofob fazaya yığılırsa bu maddə nisbi hidrofob, əks halda isə hidrofil olur. Xarici amillərin təsiri ilə (şüalanma və ya hər hansı patologiya) paylanma dəyişirsə, onda həmin maddə molekullarında baş vermiş konformasiya dəyişməsi və buna uyğun hidrofob qarşılıqlı təsirin dəyişməsi barədə mülahizələr yürütmək olar. Başqa sözlə, ikifazalı sulu polimer sistemlərində paylanma metodu ilə nəinki, xəstəliyi qeyd etmək, həmçinin, xəstəliyin yaranması mexanizmi barədə müəyyən fikirlər söyləmək olar. Polimer-polimer-su ikifazalı sistemlərində paylanma metodu bioloji hissəciklərin təmizlənməsi üçün effektiv bir metod kimi də geniş istifadə olunur [1]. Böyük məhsuldarlığa və keyfiyyətə malik olan bu metoddan daha geniş və effektiv istifadə etmək üçün yeni sistemlərin axtarışı, tədqiqi və tətbiqi çox vacibdir [4,6]. İkifazalı polimer-su sistemlərində paylanma metodundan zülalların və digər bioloji hissəciklərin səth xassələrini, zülalların quruluşunu və konformasiyasını tədqiq etmək üçün [2,4] analitik metod kimi də istifadə etmək olar. Bu metodun daha səmərəli tətbiqi üçün homogen sistemin (məhlulun) fazalara ayrılmasının və paylanan maddələrin paylanma mexanizmlərinin molekulyar aspektlərinin təhlili də böyük maraq kəsb edir. Aparılmış çoxlu sayda tədqiqat işlərinin nəticələri onu göstərir ki, biomakromolekulların və eləcə də kiçik molekullu birləşmələrin ikifazalı sistemdə paylanması sistemin eyni zamanda mövcud olan fazalarının su mühitinin müxtəlifliyi ilə müəyyən olunur. Ədəbiyyatda [5,7] polimer-polimer-su ikifazalı sistemlərindən dekstran-poliätenqlükol-su, dekstran-fikoll-su və dekstran-polivinilpirrolidon-su sistemləri, PVP-qeyri-üzvi elektrolit ikifazalı sistemlərinin də bəziləri qismən tədqiq olunmuşdur [5,9]. İkifazalı sistemin eyni zamanda mövcud olan fazalarının su mühitinin strukturunun müxtəlifliyi özünü maddənin bir

fazadan digərinə keçməsi zamanı sərbəst enerjinin müxtəlif cür dəyişməsində biruzə verir. Bu enerjilərin kəmiyyətə qiymətləndirilməsi üçün B.Y.Zaslavski və E.Ə.Məsimov yeni metod işləyib hazırlamışdır [10]. Bu metodda marker maddələr kimi dinitrofenilləşdirilmiş amin turşularının homoloji sırasının paylanması təklif olunmuşdur. Alınan nəticələr göstərmişdir ki, marker maddələrin paylanma əmsalının loqarifmi ($K = \frac{C^I}{C^{II}}$, burada C^I və C^{II} paylanan maddənin ikifazlı sistemin fazalarındakı çəki konsentrasiyalarıdır) markerlərdəki metilen qruplarının sayından (n_{CH_2}) asılılığı aşağıdakı xətti funksiya ilə təsvir olunur:

$$\ln K = C + E n_{CH_2} \quad (1)$$

Burada C marker molekulunda dəyişməyən hidrofilyl qrupunun fazalararası keçid sərbəst enerjisini, E isə metilen qrupunun fazalararası keçid sərbəst enerjisini xarakterizə edən əmsaldır. Belə ki,

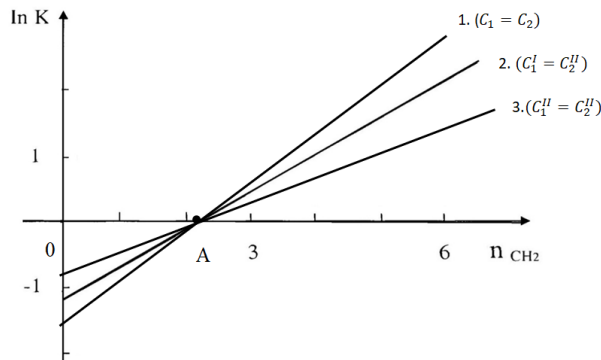
$$K = \frac{C^I}{C^{II}} = e^{\frac{G}{RT}} \quad (2)$$

məlum ifadəsini nəzərə alsaq,

$$RT \ln K = \Delta G = RTC + RT E n_{CH_2} \quad (3)$$

yaza bilərik. Burada bütöv marker molekulunun bütövlükdə RTC və $RT E n_{CH_2}$ isə uyğun olaraq markerin dəyişməyən hidrofilyl qrupunun və bir metilen qrupunun ikifazlı sistemin fazalararası keçid sərbəst enerjisini göstərir.

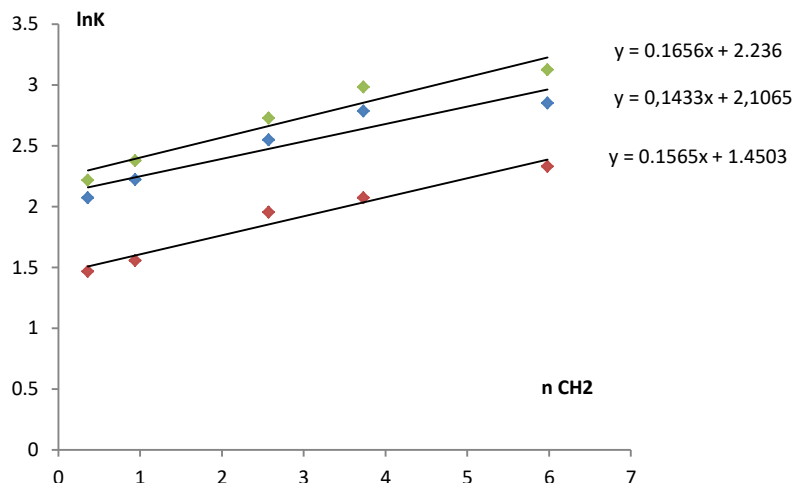
Şəkil1. Müxtəlif ümumi tərkibli ikifazlı sistemlər üçün $\ln K - n_{CH_2}$ asılılığı.



Lakin müəyyən olunmuşdur ki, (3) asılılığındakı həm C, həm E kəmiyyətləri ikifazlı sistemin ümumi tərkibindən (1,2,3 xəttləri) asılıdır. Müxtəlif ümumi tərkibli ikifazlı sistemlər üçün $\ln K - n_{CH_2}$ asılılığı şəkil 1-də verilmişdir. Şəkildən göründüyü kimi bu asılılıqlar absis oxunu eyni A nöqtəsində kəsirlər. Bu nöqtədə ($n_{CH_2} = n_{CH_2}^*$) $\ln K = 0$, $K = \frac{C^I}{C^{II}} = 1$; $C^I = C^{II}$ olur, yəni paylanan maddənin konsentrasiyası hər iki fazada eyni olur. Göründüyü kimi, n^* - DNF molekulunda metilen qruplarının elə hipotetik sayıdır ki, molekul sistemin fazalarında bərabər paylanır. Bu onu göstərir ki, ion və hidrofob hidratasiyaların (C,E) $\ln K$ -ya payları bərabər və əks işarəli olub bir-birini kompensə edirlər. Göründüyü kimi C və E-dən fərqli olaraq $n^* = -\frac{C}{E}$ kəmiyyəti verilmiş ikifazlı sistemi almaq üçün götürülmüş ümumi tərkibdən asılı deyil, yəni, sistemi birqiymətli xarakterizə edə bilər. n^* kəmiyyəti müxtəlif ikifazlı sistemləri bir-birləri ilə müqayisə etməyə imkan verir. Bununla yanaşı n^* kəmiyyətinin qiymətində paylanan maddə ilə fazaların komponentləri arasında mövcud olan bütün qarşılıqlı təsirlər nəzərə alınır.

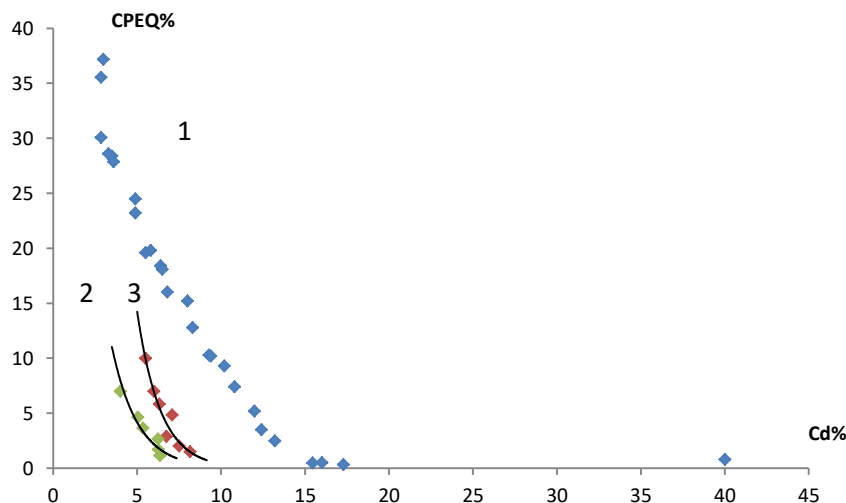
n^* kəmiyyəti ikifazalı sistemi xarakterizə edən ən vacib parametrlərdən biri olub sistemin ayırma və ya ayırdetmə qabiliyyətinin göstəricisidir. İşdə PEQ-C₆O₇H₅Na₃-H₂O ikifazalı sisteminin ayırdetmə qabiliyyəti və müxtəlif əlavələrin bu kəmiyyətin qiymətinə təsirləri yuxarıda qeyd olunan metodla təyin edilmişdir. Şəkil 2-də markerlərin DNF amin turşularının PEQ-limon turşusunun Na duzu-su sistemində paylanma əmsallarının loqarifminin markerlərin yan zəncirindəki metilen qruplarının (karbon atomlarının) sayından asılılığı göstərilmişdir. Şəkildən göründüyü kimi, bu asılılıq xəttidir (1) tənliyinə uyğun olaraq).

Şəkil2. 1)PEQ-C₆O₇H₅Na₃-H₂O ikifazalı sistemi üçün amin turşularının paylanma əmsalının loqarifminin yan zəncirdəki metilen qruplarının sayından asılılığı; 2) Na₂SO₄-ün təsiri; 3) Na₂CO₃-ün təsiri



Məlumdur ki, ikifazalı sistemləri tədqiq etmək üçün onların hal diaqramları (binodalları, birləşdirici xəttləri və s.) qurulur. İkifazalı sistemlərin konsentrasiyaları arasındakı asılılığı ($C_{PEQ}-C_{Nalimon}$) xarakterizə edən binodal əyri sistemin homogen (bifazalı) hissəsi ilə heterogen (ikifazalı) oblastlarını bir-birindən ayırır. Tədqiq etdiyimiz PEQ-C₆O₇H₅Na₃-H₂O ikifazalı sisteminin hal diaqramı və ona natrium sulfat və natrium karbonat duzlarının təsiri 3-cü şəkildə göstərilmişdir. Ayırdetmə qabiliyyətinin, C və E kəmiyyətlərinin qiymətləri cədvəl1-də göstərilmişdir.

Şəkil3. 1-PEQ-C₆O₇H₅Na₃-H₂O ikifazalı sisteminin hal diaqramı ; 3- hal diaqramına Na₂CO₃-ün təsiri ($n^*=13,5$); 2-Na₂SO₄-ün təsiri ($n^*=14,7$)



Cədvəl 1

Sistem	n*	C	E
PEQ-limon turşusunun Na duzu-su	9,3	1,461	0,1565
PEQ-Nalimon-su+Na ₂ CO ₃ -su	13,5	2,236	0,1656
PEQ-Nalimon-su+Na ₂ SO ₄ -su	14,7	2,1124	0,1433

Nəticə. Şəkildən göründüyü kimi, əlavə olunan duzlar (natrium sulfat, natrium karbonat) polietilenqlitol-limon turşusunun natrium duzu-su ikifazalı sisteminin hal diaqramını koordinant başlanğıcına doğru, heterogen oblastın artması istiqamətində (homogen oblastın azalması istiqamətində) sürüşdürür, yəni ikifazalı sistem komponentlərin daha kiçik konsentrasiyalarında əmələ gəlir. Bu o deməkdir ki, baxılan duzlar suyun strukturunu strukturlaşdıran faktor kimi çıxış edir. Nəticədə sərbəst su molekullarının sayı azalır, faza əmələ gətirən komponentlərin həllolması çətinləşir və fazalara ayrılma komponentlərin daha kiçik konsentrasiyalarında baş verir. Eyni zamanda əlavə edilən bu duzlar (natrium sulfat, natrium karbonat) PEQ-limon turşusunun natrium duzu-su ikifazalı sisteminin ayırdetmə qabiliyyətinin (n*) qiymətini artırmışdır.

Qeyd etmək lazımdır ki, bioloji hissəciklərin «incə» və «kobud» ayrılması nöqtəyi nəzərdən bu sistem «incə» ayrılma üçün məqsədə uyğundur. Belə ki, ayırma (ayırdetmə) qabiliyyəti böyük olan ikifazalı sistemdə paylanma metodu vasitəsi ilə bir-birindən hidrofobluqlarına görə kəskin fərqlənən maddələri ayırdıqdan sonra («kobud» ayırma) hidrofobluqlarına görə bir-birindən az fərqlənən maddələri ayırmaq üçün («incə» ayırma) ayırma qabiliyyəti kiçik olan ikifazalı sistemdən istifadə etmək məqsədə uyğundur.

İkifazalı polimer-duz-su sistemlərində də maddələrin qeyri-bərabər paylanması ikifazalı polimer-polimer-su sistemlərində olduğu kimi sistemin eyni zamanda mövcud olan fazalarının müxtəlif hidrofobluğa malik olması ilə əlaqədardır. Bu sistemlərdə paylanılan maddələrin fəza quruluşunda istənilən dəyişiklik özünü həmin maddənin su ilə qarşılıqlı təsirində büruzə verir və maddənin hidrofobluğu kəmiyyətcə dəyişir. Sistemin eyni zamanda mövcud olan fazalarının nisbi hidrofobluqlarını bilməklə paylanılan maddənin hidrofobluğu haqqında mülahizələr yürütmək olar.

Ədəbiyyatdan məlum olduğu kimi polimer-su ikifazalı sistemlərində paylanma metodundan bəzi xəstəliklərin ilkin diaqnozu məqsədi ilə istifadə oluna bilər. Digər tərəfdən bəzi xəstəliklərin yaranması və sağalma mexanizmi haqqında da bəzi mülahizələr yürütmək olar.

ƏDƏBİYYAT

1. Альбертсон П. Разделение клеточных частиц и макромолекул. - М.: Мир, 1974, 381 с.
2. Zaslavsky B. Aqueous Two-Phase Partitioning: Physical Chemistry and Bioanalytical Applications, Marcel Dekker, New York, 1994, -212 p
3. Məsimov E. Bioloji sistemlərdə suyun rolu. Hidrofobluq, monoqrafiya, Bakı, 2008, 328 s.
4. Masimov E., Bagirov T., Zaslavsky B. Separation ability of aqueous polymer two-phase systems // Journal of Qafqaz University, 2007, № 19, p.26-2
5. Masimov E., Makhmudov A., Bagirov T., Gasanova G. The blood plasma distribution in aqueous two-phase polymer systems / IV Европейская конф. Биохроматография молек. биология, France, Grand Momne, 1992, p.241.
6. Багиров Т., Масимов Э., Алиева Н. Распределение сыворотки крови онкологических больных в водных двухфазных системах / Fizikanın aktual problemləri, II resp. elmi konf., Bakı, 2001, s. 125.
7. Məsimov E., Bağırov T., Mahmudov A., Zaslavski B. Maye məhlullarda fazalara ayrılma, Journal of Qafqaz Universitu, 2008 №21, səh.77-88.

8. Bağırov T. İkifazalı sulu polimer sistemləri və onların əsas xarakteristikaları, Bakı, BDU, 2005 56 s.
9. S.Y. Ojagverdieva. Candidate's dissertation, Bakı, 2015
10. Заславский Б.Ю., Масимов Э.А., Михеева Л.Б. Способ оценки относительной гидрофобности водных растворов полимеров. ДАН СССР, 1981, 261, стр. 657.
11. Bağırov T., Həsənova X., Hüseynli A., Məsimov E. PVP-C₄O₆H₄Na₂-H₂O ikifazalı sistemlərinin hal diaqramlarına xarici amillərin təsiri // Bakı Universitetinin Xəbərləri, fizika-riyaziyyat elmləri seriyası, 2005 №1, s.129-133.
12. Məsimov E., Bağırov T. İkifazalı su-polimer sistemlərində paylanma metodu vasitəsilə makromolekulların nisbi hidrofobluqlarının tədqiqi. // AMEA-nın Xəbərləri, fizika-riyaziyyat və texnika elmləri seriyası, fizika və astronomiya, 2006, XXVI cild №5, s.132-140.

UOT 547.917:547.918

SÜRÜNƏN DƏMİRTİKAN BİTKİSİNİN STEROİD QLİKOZİDLƏRİNİN ALINMASI, TƏDQIQI VƏ KİMYƏVİ-TOKSİKOLOJİ ANALİZİ

Könül HÜSEYNQULİYEVƏ Fəda qızı

Azərbaycan Tibb Universiteti

k-f-h-82@mail.ru

XÜLASƏ

Məqalədə sürünən dəmirtikan bitkisindən steroid saponinlərin əldə olunması, kimyəvi cəhətdən tədqiqi və kimyəvi-toksikoloji analizi istiqamətində aparılan eksperiment tədqiqatların nəticələri şərh olunur. Xammaldan ilk dəfə üç ardıcıl saponinlər fraksiyası təcrid edilərək 6 fərdi qlikozid (A, B, C, D, E və F saponinləri) şəklində əldə olunmuşdur. Klassik kimyəvi və müasir fiziki-kimyəvi üsullar əsasında saponinlərin kimyəvi quruluşları tam müəyyən edilmişdir: A qlikozidi diosgeninin (trillin), B qlikozidi ruskogeninin monoizidləri, C qlikozidi diosgeninin triozidi (diossin), D qlikozidi isə tetraozididir (diossinin). B qlikozidi və diossinin xammaldan ilk dəfə əldə olunmuşdur.

Saponini bioloji materialdan təcrid etmək üçün optimal şərait seçilmiş, ilk dəfə əlverişli, səmərəli təcridetmə üsulu təklif olunmuşdur. Saponini aşkar və təyin etmək üçün ilk dəfə həssas, sübutedici və asan başa gələn analiz üsulları işlənib hazırlanmışdır. İlk dəfə təklif edilən üsul kimyəvi-toksikoloji analiz təcrübəsi üçün olduqca əlverişli və yararlıdır.

Açar sözlər: sürünən dəmirtikan, steroid saponin, kimyəvi-toksikoloji analiz.

ПОЛУЧЕНИЕ, ИССЛЕДОВАНИЕ И ХИМИКО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТЕРОИДНЫХ ГЛИКОЗИДОВ ЯКОРЦЕВ СТЕЛЮЩИХСЯ РЕЗЮМЕ

В статье представлены результаты экспериментальных исследований, нацеленных на получение, исследование строения и химико-токсикологического анализа стероидных сапонинов из растения якорцев стелющихся. Впервые из сырья, выделяя три последовательных фракций сапонинов, были получены 6 индивидуальных гликозидов (сапонины А, В, С, D, E и F). На основе классических химических и современных физико-химических методов были полностью определены химические строения сапонинов: гликозид А (триллин) и гликозид В являются монозидами диосгенина и рускогенина соответственно, гликозид С (диоссин) – триозидом, а гликозид D (диоссинин) – тетраозидом диосгенина. Гликозид В и диоссинин были получены из сырья впервые.

Для изолирования сапонины из биологического материала были выбраны оптимальные условия, впервые предложены приемлемые, эффективные методы изолирования. Впервые были разработаны чувствительные, доказательственные и легко выполнимые методы анализа обнаружения и определения сапонины. Метод, предложенный впервые, является очень доступным и приемлемым для практики химико-токсикологического анализа.

Ключевые слова: якорцы стелющиеся, стероидный сапонин, химико-токсикологический анализ.

OBTAINING, INVESTIGATION AND CHEMICAL-TOXICOLOGICAL ANALYSIS OF GLYCOSIDES OF TRIBULUS TERRESTRIS

ABSTRACT

The article presents the results of experimental research aimed of obtaining, the determination of the structure and chemical-toxicological analysis of steroid saponins from the plant of *Tribulus terrestris*. For the first time, 6 individual glycosides (saponins A, B, C, D, E, and F) were obtained from the raw material, isolating three successive fractions of saponins. On the basis of classical chemical and modern physicochemical methods, the chemical structures of saponins were completely defined: glycoside A (trillin) and glycoside B are monosides of diosgenin and rusogenin, respectively, glycoside C (diossin) is trioside, and glycoside D (dioscinin) is tetraoside of diosgenin. Glycoside B and dioscinin were first obtained from raw material.

For isolation of saponin from biological material, optimal conditions were chosen, for the first time, acceptable, effective isolation methods were proposed. For the first time, sensitive, evidentiary and easily reproducible methods for analyzing the detection and determination of saponin were developed. The method proposed for the first time is very affordable and acceptable for the practice of chemical-toxicological analysis.

Key words: *Tribulus terrestris*, steroidal saponins, chemical-toxicological analysis.

GİRİŞ

Sürünən dəmərtikan *Tribulus terrestris* L. respublikamızın florasında geniş yayılan, xammal ehtiyatı zəngin olan, alaq otu kimi çöllərdə, otlaqlarda, əkin və çəpər sahələrində, yol kənarlarında bitən birillik ot bitkisidir [1]. Zəhərli təsirə malikdir, dəfələrlə kənd təsərrüfat heyvanlarının kütləvi zəhərlənmələrinə səbəb olmuşdur [2]. İnsanların zəhərlənməsi üçün də həmişə təhlükəli hesab edilir.

Respublikamızın əczaçılıq bazarında sürünən dəmərtikan bitkisindən əldə olunmuş müxtəlif dərman vasitələrindən geniş istifadə olunduğu üçün həmin preparatlarla zəhərlənmə halları qaçılmazdır [3]. Odur ki, bitkinin bilavasitə özü, bioloji fəal maddələri və ondan hasil edilən dərman preparatları kimyəvi-toksikoloji analizə obyektidir.

Məlumdur ki, kimyəvi-toksikoloji tədqiqatın çox saylı və müxtəlif təbiətli obyektlərindən biri zəhərli bitkilər hesab edilir. Bu cür bitkilərin bioloji fəal maddələrinin tədqiqi mütləqdir. Odur ki, bitki xammalından saponinlərin məcmu və fərdi qlikozidlər şəklində əldə olunma üsulunun işlənilib hazırlanması kimyəvi-toksikoloji analizə ilkin mərhələsi kimi olduqca vacibdir və bu üsul əvvəlcədən işlənilib hazırlanmalıdır.

Məqsədimiz Azərbaycan florasında geniş yayılan sürünən dəmərtikan bitkisinin saponinlərini fərdi şəkildə almaq, kimyəvi təbiətlərini müəyyənləşdirmək, müxtəlif bioloji sistemlərdə təyini istiqamətində eksperiment tədqiqatlar yerinə yetirmək və bunların əsasında kimyəvi-toksikoloji analiz üsulu işləyib hazırlamaqdır.

Tədqiqat metodu

Tədqiqat obyekti kimi sürünən dəmərtikan bitki xammalından əldə edilən fərdi saponinlər istifadə edilmişdir [4]. Fərdi saponinlərin kimyəvi təbiətləri, quruluşları klassik kimyəvi və müasir fiziki-kimyəvi üsullar əsasında araşdırılaraq müəyyən olunmuşdur [5-9]. Saponinin müxtəlif tədqiqat obyektlərindən – bioloji materiallardan təcrid edilməsi, kənar müşayiətdici maddələrdən təmizlənməsi, vəsfi və miqdarı cəhətdən sübutu kimyəvi-toksikoloji tədqiqatlara xas əlverişli üsullar əsasında həyata keçmişdir [10]. Müxtəlif təbiətli bioloji materialdan təcrid edilmiş saponini kənar qarışıqlardan təmizləmək, həmçinin bioloji mayelərdən məqsədli maddəni təcrid etmək üçün istifadəsi məcburi hesab olunan su/üzvi həlledici sistemində ekstraksiya prosesinin parametrləri müasir fiziki-kimyəvi və qravimetriya üsullarına əsasən yerinə yetirilmişdir [11].

Tədqiqat işinin müzakirəsi və onun nəticələri

İlkin tədqiqatlar əsasında bitki xammalının tərkibində 6 steroid təbiətli saponin aşkar edilmişdir ki, onları da şərti olaraq A, B, C, D, E, F qlikozidləri kimi adlandırmağı məqsədyönlü saydıq.

Məqsədə nail olmaq üçün bitki xammalından steroid saponinləri məcmu şəklində yox, polyarlıq dərəcəsinə istinad edərək müvafiq həlledici tətbiq etməklə ayrı-ayrı fraksiyalar şəklində əldə etməyi lazım bildik. İlk dəfə bizim tərəfimizdən təklif edilən bu cür əlverişli yanaşma tərkibində sayca daha çox saponin qlikozidləri olan bitki xammalları üçün olduqca önəmlidir.

Odur ki, polyarlıq dərəcələri fərqli olan steroid saponinləri xammaldan 3 müxtəlif həlledici ilə ardıcıl fraksiyalı ekstraksiya yolu ilə təcrid etməklə müvafiq sayda fraksiya əldə etdik:

- 1) az polyarlıq dərəcəsinə malik steroid saponinlər (A və B maddələri) – 95%-li etanolla;
- 2) orta poyarlıq dərəcəsinə malik qlikozid (C maddəsi) – 90%-li etanolla;
- 3) polyarlıq dərəcəsi çox olan steroid saponinlər (D, E və F maddələri) – 50%-li etanolla.

Az polyar saponin fraksiyasının tərkibi fəal kömürlə işləmə və təmizlənmiş su ilə çökdürmə proseslərindən sonra xromatoqrafiya üsulu ilə 3 həlledici qarışığında araşdırıldı. Hər üç halda 2 maddə – A və B saponinlərinin olduğu aşkar edildi. Az polyar saponin fraksiyasından fərdi saponinləri əldə etmək üçün silikagel yerləşdirilmiş adsorbsiyalı boru xromatoqrafiya üsulundan istifadə edildi və hər 2 saponin fərdi şəkildə əldə olundu.

Orta polyar saponin fraksiyasını əldə etmək üçün qalıq xammal 90%-li etanolla ardıcıl olaraq 3 dəfə ekstraksiya edildi. Müvafiq təmizləmə əməliyyatından sonra fraksiyadan yalnız bir maddə – C saponini əldə olundu.

Az və orta polyarlıq dərəcəsinə malik saponin fraksiyalarından fərqli olaraq, daha polyar saponin fraksiyasının tərkibinə sayca çox maddə daxil olduğu üçün həm onların xammal qalıqından ekstraksiya edilməsi, həm də tərkib komponentlərinə ayrılması məsələsi bir qədər səciyyəvi olmaqla fərqli yanaşma və münasibət tələb edir. Bu məqsədlə çıxarıcı həlledici kimi spirt-su qarışığı – 50%-li etanol istifadə edildi.

Təmizlənmiş qalıqda 3 müxtəlif maddə – D, E və F saponinləri aşkar edildi. Saponinləri bir-birindən ayırmaq üçün sulu məhluldan asetonla çökdürmə üsulu tətbiq edildi. Maye fazada D saponini, çöküntüdə isə E və F saponinləri aşkar edildi. Müvafiq əməliyyatlardan sonra maye fazadan D saponini saf və fərdi şəkildə əldə olundu. Çöküntünün tərkibində olan E və F saponinləri isə adsorbsiyalı boru xromatoqrafiya üsulu ilə bir-birindən ayrılmış oldu.

Beləliklə, aparılan eksperiment tədqiqatlar nəticəsində sürünən dəmirtikan bitkisinin tərkibində olan steroid qlikozidlər fərdi şəkildə alındı.

Qlikozidlərin kimyəvi tərkibləri bir neçə proses tətbiq edilməklə müəyyən olundu. A qlikozidi turşulu hidrolizə uğradılaraq sapogenin və monosaxarid tərkibləri araşdırıldı: sapogenini diosgenin $C_{27}H_{42}O_3$, karbohidrat zəncirindəki monosaxarid isə D-qlükoza kimi identifikasiya olundu. Analitik hidroliz nəticəsində alınan diosgeninin miqdarı təyini qravimetriya (çəki) və fotometriya üsulları əsasında yerinə yetirildi. Sapogeninin çıxım miqdarına görə qlikozidin molekul kütləsi hesablandı. Hesablamalardan məlum oldu ki, A qlikozidinin karbohidrat zəncirinin tərkibi yalnız bir molekul D-qlükoza ilə təmsil olunur və diosgeninin monozididir. Molekulyar fırlatma göstəricilərinin müqayisə qaydası tətbiq olundu və qlikozidin tam kimyəvi quruluşu müəyyən edildi. Odur ki, A qlikozidi kimyəvi cəhətdən diosgenin 3-O-β-D-qlükopiranozid kimi xarakterizə olundu. Bu isə kimyəvi quruluşca trillin qlikozidinin eynisidir.

B qlikozidinin kimyəvi quruluşunu müəyyən etmək üçün turşulu hidroliz aparıldı və alınan məhsullar tədqiq edildi. B qlikozidinin sapogenini ruskogenin $C_{27}H_{42}O_4$ kimi təyin olundu. B qlikozidinin hidrolizatı da analoji şəraitdə işlənilməyə və karbohidrat zəncirinin tərkibi bir molekul L-ramnozadan təşkil olduğu sübut edildi. Bu da B qlikozidinin monozid olmasını təsdiq edir. B qlikozid konfigurasiyasına görə kimyəvi tərkibcə ruskogenin 3-O-α-L-ramnopiranozid kimi təyin edildi. Bu tərkibli qlikozid sürünən dəmirtikan bitkisindən ilk dəfə bizim tərəfimizdən əldə edilmişdir.

C qlikozidinin molekulunu təşkil edən geninin təbiətini və karbohidrat zəncirinin monosaxarid tərkibini müəyyən etmək üçün A və B qlikozidlərində olduğu kimi turşulu hidrolizdən istifadə edildi. C qlikozidinin genin hissəsi diosgenin kimi müəyyənləşdirildi. Analoji şəraitdə aparılan eksperimentlər nəticəsində C qlikozidinin karbohidrat zəncirinin monosaxarid tərkibi 1 molekul D-qlükoza və 2 molekul L-ramnoza kimi aşkar edildi. Yəni, triozid olduğu müəyyən olundu. C qlikozidi mülayim şəraitdə qismən hidrolizə uğradıldı. Nazik təbəqəli xromatoqrafiya üsulu ilə hidrolizatın steroid qlikozidli fazasında üç maddə – A qlikozidi, C qlikozidinin progenini (turşu təsirindən tərkibindən 1 mol monosaxarid ayrılmış C qlikozidi, yəni biozid) və C qlikozidinin bilavasitə özü, maye fazada isə yalnız L-ramnoza olduğu müəyyən edildi. C qlikozidinin qismən hidrolizi nəticəsində A qlikozidinin alınması onu göstərir ki, bilavasitə diosgeninlə D-qlükoza birləşir. Hakomori üsulu ilə C qlikozidinin metilləşdirilməsi, metilləşmiş C qlikozidinin hidrolizi nəticəsində L-ramnoza molekullarının D-qlükoza ilə birləşdiyi məlum oldu. C qlikozidinin konfigurasiyasına əsasən də (Klayn tərəfindən təklif edilmiş üsul) onun kimyəvi quruluşu tam müəyyən olundu: diosgenin 3-O- α -L-ramnopiranozil-(1 $\rightarrow$ 2)-[α -L-ramnopiranozil-(1 $\rightarrow$ 4)]- β -D-qlükopiranozid kimi xarakterizə edildi. Göründüyü kimi C qlikozidi kimyəvi tərkibinə görə məlum qlikozid diossindir.

D qlikozidinin $C_{51}H_{82}O_{21}$ fərdiliyi və saflığı nazik təbəqəli xromatoqrafiya üsulu ilə tam araşdırıldı, saf və fərdi olduğu sübut edildi. Turşulu hidroliz nəticəsində sapogenin kimi diosgenin müəyyən olundu. İQ-spektrlərə görə spirostan sıralı steroid sapogeninlərə (25 R-sıralı steroid sapogenin) məxsus udma zolaqları aşkar edildi. D qlikozidinin turşulu və analitik hidrolizi nəticəsində onun diosgeninin tetraozidi olması, yəni eksperiment araşdırmalar nəticəsində 2 mol D-qlükoza və 2 mol L-ramnozadan ibarət karbohidrat zəncirinin olması dəqiqləşdirildi.

Qlikozidin Hakomori üsulu ilə tam metilləşdirilməsi, sonra isə alınan məhsulun hidrolizi, daha sonra qismən hidroliz proseslərindən istifadə etməklə və bu zaman əmələ gəlmiş I və II progeninlərin təbiətləri araşdırılmaqla D qlikozidinin tərkibində 1 mol D-qlükoza olan diossin olması müəyyənləşdirildi. D qlikozidin molekulunda mövcud olan qlikozid rabitələrinin konfigurasiyasına əsasən onun diosgenin 3-O- β -D-qlükopiranozil-(1 $\rightarrow$ 4)-O- α -L-ramnopiranozil-(1 $\rightarrow$ 2)-O-[α -L-ramnopiranozil-(1 $\rightarrow$ 4)]-O- β -D-qlükopiranozid olması sübut edildi. Bu qlikozid kimyəvi cəhətdən ilk dəfə dioskoreya bitkisindən əldə olunmuş diossinindir. Qeyd etmək lazımdır ki, diossinin sürünən dəmirlikan bitkisindən ilk dəfə bizim tərəfimizdən əldə olunmuşdur.

Beləliklə, aparılan eksperiment tədqiqatlar əsasında xammaldan yeni və fərqli üsullarla əldə etdiyimiz 4 fərdi qlikozidlərin kimyəvi quruluşları tam dəqiqləşdirilmiş oldu.

Növbəti araşdırmanı daha mürəkkəb quruluşa malik diossinin qlikozidinin kimyəvi-toksikoloji tədqiqi istiqamətinə yönəlttik.

Kimyəvi-toksikoloji analizin əsas mahiyyətini əks etdirən vəzifələr, laborator müayinənin tədqiqat obyektini, məqsədli maddənin təcrid edilməsi, kənar müşayiətedici maddələrdən təmizlənməsi, vəsfi və miqdarı təyinat üsulları, ən əsası isə müxtəlif bioloji materiallar təmsalında üsulu sınaqdan keçirməsi, yəni aprobasiyası istiqamətində növbəti eksperiment tədqiqatları yerinə yetirildi.

İlk növbədə kimyəvi-toksikoloji amillərin – çıxarıcı həlledicinin təbiəti, obyektlə çıxarıcı həlledicinin miqdarı nisbətləri (qr və ml) və təmas müddəti, çıxarışın sayı, temperatur rejimi, mühitin pH-ı, su/üzvi həlledici sistemində ekstraksiya prosesi və parametrləri – məqsədli maddənin təcrid edilməsinə təsiri araşdırıldı.

Tədqiqatlar model sınaq nümunələrindən diossininin təcrid edilməsi üçün münasib çıxarıcı həlledicinin seçilməsi istiqamətində araşdırmalardan başladı. Nəticədə məlum oldu ki, diossininin nisbi yüksək çıxımını maksimum (49-54%), ekstraktiv maddələri isə minimum dərəcədə təcrid edilməsini təmin edən ən əlverişli həlledici 80%, 90% və 95%-li etanoldur.

Beləliklə, qaraciyər toxumasından diossininini təcrid etmək üçün ən münasib və iqtisadi cəhətdən daha əlverişli həlledici kimi 90%-li etanoldan istifadə etmək məsləhətdir. .

Qaraciyər toxumasından diossininin təcrid edilməsinə təsir göstərən parametrlərdən biri də bioloji material və çıxarıcı həlledicinin miqdarı nisbətlərinin optimal seçilməsidir. Araşdırmalar nəticəsində məlum oldu ki, bu parametr üçün optimal seçim 1:3 nisbətidir. Çıxarışı bu nisbətdə apardıqda diossininin çıxım dərəcəsi 60%-ə çatır.

Üçüncü parametrlər, yəni obyektlə çıxarıcı həlledicinin təmas müddətinin məqsədli maddənin çıxım dərəcəsinə göstərdiyi təsirin müəyyən edilməsi istiqamətində aparılan eksperiment tədqiqatlar göstərdi ki, bu göstərici də diossininin çıxım dərəcəsinə nəzərə cərpacaq dərəcədə təsir göstərir. Tədqiqatlar zamanı müşahidə etdik ki, təmas müddəti 6 saat olduqda diossinin ən yüksək səviyyədə – 63,06% çıxarışı təmin edilir.

Kimyəvi-toksikoloji analiz təcrübəsində məqsədli maddənin tədqiqat obyektlərindən təcrid edilməsində çıxarışın sayını da mütləq nəzərə almaq lazımdır. Aparılan tədqiqatlar göstərdi ki, bioloji materialdan diossininini təcrid etmək üçün 3 dəfə çıxarış aparmaq kifayət edir. Bu zaman diossininin çıxımı 80,22% təmin olunur.

Aparığımız eksperimentlər sübut edir ki, çıxarıcı həlledicinin pH-ı neytral mühitdən fərqli olduqda qlikozid xarakterli nativ maddə olan diossininin molekul tərkibi dəyişir. Ona görə də diossininini qaraciyər toxuması və digər orqanlardan təcrid etmək üçün çıxarıcı həlledici kimi istifadə olunan 90%-li etanolun tərkibində turşu və qələvi komponentləri olmama-lıdır, həlledici mühiti neytral olmalıdır.

Qaraciyər toxumasından diossininin təcrid edilməsinə temperatur rejiminin dəyişməsi də mənfi təsir göstərir. Bioloji materialdan diossininini təcrid etmək üçün ən optimal variant adi otaq temperaturudur.

Diossinini bioloji materialdan təcrid etdikdən sonra kənar qarışıqları uzaqlaşdırmaq və həmçinin onu bioloji mayelərdən təcrid etmək üçün su/üzvi həlledici sistemində maye ekstraksiya üsulu istifadə etməyi lazım bildik. Odur ki, istifadə edilən ekstraksiya prosesinin şəraitini və parametrlərini müəyyən etmək növbəti tədqiqatlarımızın məzmunu oldu.

Məqsədli maddə üçün ən əlverişli olan və suda həll olmayan üzvi həlledici kimi *n*-butanol götürüldü. Ekstraksiya prosesi su/üzvi həlledici fazalarının 2:1 nisbətində ayırıcı qıfda mexaniki təmas qaydasında aparıldı. Tədqiqatlar eyni qayda üzrə ardıcıl olaraq 4 dəfə təkrar olundu. Alınmış nəticələrə əsasən məlum oldu ki, ekstraksiyanı 5-ci dəfə aparmağa ehtiyac qalmır. Məlum riyazi üsulla ekstraksiya prosesinin əsas parametrləri – paylanma əmsalı (*E*) və ekstraksiya ədədi (*A*) hesablandı. Hesablamalardan da görünür ki, 3 dəfə ardıcıl ekstraksiya apardıqdan sonra diossininin 99,2%-i, 4 dəfə apardıqda isə 99,84%-i *n*-butanol fazasına keçir. Bu da bir daha sübut edir ki, diossininini su fazasından *n*-butanolla ekstraksiya etdikdə üç dəfə ardıcıl ekstraksiya kifayətdir. Buna bir daha əmin olmaq üçün digər riyazi düstura müraciət edildi. Düstura əsasən aparılan hesablamalar bir daha sübut etdi ki, ekstraksiyanı 3-4 dəfə aparmaq tövsiyə olunur. Çünki, 4-cü ekstraksiya bəzi hallarda daha dəqiq nəticənin alınmasını təmin edir.

Tədqiqat zamanı yuxarıda göstərilən ekstraksiya parametrləri ciddi nəzərə alınaraq, onların obyektivliyini dəqiqləşdirmək məqsədilə əvvəlcədən hazırlanmış sınaq modellərdən

diossinini təcrid etdik. Nəticədə, ekstraksiya əməliyyatının əsas parametrləri, yəni su-üzvi həlledici nisbəti, paylanma əmsalı, ekstraksiya ədədi, hasilat dərəcəsi və diossininin tam ekstraksiyası üçün ardıcıl əməliyyatların sayı təcrübədə özünü tam doğrultdu. Belə ki, qlikozidi sidik nümunəsindən təcrid etmək və həmçinin qaraciyərdən təcrid etdikdən sonra kənar qarışıqlardan azad etmək üçün 3 dəfə, qan nümunəsindən təcrid etdikdə isə 4 dəfə *n*-butanol ilə ekstraksiya aparmaq tövsiyə olunur. Bunu da belə izah etmək olar ki, qanın tərkib elementləri göründüyü kimi diossininin ekstraksiya prosesini bir qədər ləngidir.

Beləliklə, məqsədli maddəni maksimum, kənar müşayiətedici maddələri minimum səviyyədə təcrid etmək üçün optimal şərait müəyyən edilmiş oldu: diossininin bioloji materialdan təcrid etmək üçün çıxarıcı həlledici – 90%-li etanol; bioloji material və çıxarıcı həlledici nisbəti – 1:3; bioloji materialla çıxarıcı həlledicinin təmas müddəti – 6 saat; çıxarışın sayı – 3 dəfə; mühitin pH-ı – neytral; temperatur rejimi – adi otaq şəraiti, diossininin kənar qarışıqlardan təmizləmək üçün su/*n*-butanol sistemində 3 dəfə, qan nümunəsindən təcrid etdikdə 4 dəfə, sidik nümunəsindən isə 3 dəfə ekstraksiya.

Növbəti tədqiqatların yerinə yetirilməsində diossininin bioloji materialdan təcrid edilməsinə təsir edən 7 optimal parametr ciddi nəzərə alındı. Göstərilən amillər əsasında diossininin qaraciyər toxumasından təcrid edilməsi və təmizlənməsi üçün əlverişli, səmərəli üsul təklif olundu. Təklif olunan üsul əsasında diossinin digər daxili üzvlərdən təcrid edilərək, kənar qarışıqlardan azad edildi. İşlənib hazırlanan üsulun kimyəvi-toksikoloji analiz üçün yararlı və əlverişli olduğu növbəti tədqiqatlarımız əsasında müəyyən olundu.

Kimyəvi-toksikoloji analizin ən vacib və lazımlı mərhələlərindən biri bioloji materialdan və mayelərdən müvafiq üsullarla təcrid edilmiş məqsədli maddənin vəsfi və miqdarı cəhətdən sübut edilməsidir. Buna nail olmaq üçün biz klassik kimyəvi və müasir fiziki-kimyəvi tədqiqat üsullarından istifadə etdik. Bioloji materialdan təcrid edilmiş diossininin sübut edilməsində ilkin mərhələ kimi davamlı köpükəmələgətirmə və hemolitik fəallıq qabiliyyəti yoxlanıldı, müsbət nəticə əldə olunduqdan sonra klassik və müasir üsullarla diossinin aşkar edildi. Klassik kimyəvi üsullardan rəngli, çökmə, mikrodamcı reaksiyalar aparıldı və hər bir halda diossinin aşkar edildi. Aşkarlayıcı kimi Sanye reaktivi ilə aparılan rəngli reaksiyalarda kağız üzərində sarı rəngli xarakter ləkənin əmələ gəlməsi ilə diossininin sübut edilməsi təsdiq edildi.

Daha dəqiq və sübutedici üsullardan nazik təbəqə üzərində xromatoqrafiya və İQ-spektroskopiyadan da istifadə edildi. Diossininin xromatoqrafiya üsulu ilə sübutu paralel aparılan standart nümunə əsasında təsdiq edildi. Bu isə təbii qlikozidin model sınağında metabolizm prosesinə uğramadığını göstərir. İQ-spektr maddənin spirostan sıralı steroidlərə mənsub olduğunu bir daha təsdiq edir. Beləliklə, tədqiqatların nəticələri göstərir ki, bioloji materialdan təcrid edilmiş diossinin klassik kimyəvi üsullarla yanaşı müasir fiziki-kimyəvi üsullarla da obyektiv sübut edilir.

Növbəti tədqiqatlar diossininin miqdarı təyini üsulu təklif etmək məqsədilə yerinə yetirildi. Təcrid edilmiş diossinin miqdarca çox az olduğu üçün (miqdarı təyinat üçün) fiziki-kimyəvi üsullar istifadə etməyi və ya işləyib hazırlamağı lazım bildik. Əczaçılıq, həm də məhkəmə-kimyəvi analizdə uğurla istifadə edilə biləcək xromatofotometrik üsul təklif etdik və onun əlverişli şərtlərini işləyib hazırladıq.

Diossininin işlənib hazırlanan kimyəvi-toksikoloji analiz üsulunu sınaqdan keçirmək məqsədilə tədqiqat obyekti kimi iribuynuzlu qaramalın daxili üzvləri – qaraciyər, böyrəklər, ürək, mədə və bağırsaqlar (möhtəviyyatları – tutumları ilə birgə) götürüldü. Tədqiqatların hər biri ayrı-ayrı daxili üzvlərlə hazırlanmış model sınaqlar (nümunələr) əsasında aparıldı. Müxtəlif daxili üzvlərdən qlikozidin təcridi, təmizlənməsi, vəsfi və miqdarı təyinatı aparıldı, nəticələr müqayisə olundu.

Araşdırmalardan məlum oldu ki, təcrid olunan diossininin çıxım faizi tədqiqat obyektinin təbiətindən asılı olaraq dəyişir. Bundan əlavə qlikozidin çıxım faizi həm obyektin, həm də əsas maddənin öz miqdarından da asılıdır. Belə ki, diossininin çıxım faizi özü ilə düz, obyektlə tərs mütənasibdir.

Apardığımız tədqiqatlardan aşağıdakı nəticələr alındı:

1. İlk dəfə fraksiyalı ekstraksiya üsulu tətbiq etməklə xammaldan steroid saponinlər üç müxtəlif fraksiya şəklində təcrid edilmiş və fərdi qlikozid (A, B, C, D, E və F maddələri) şəklində əldə olunmuşdur;
2. Fərdi maddələrin kimyəvi quruluşları öyrənilmişdir: A qlikozidi diosgeninin, B qlikozidi ruskogeninin monoizidləri, C qlikozidi diosgeninin triozidi, D qlikozidi isə tetraozididir (diossinindir). B qlikozid və diossinin bu xammaldan ilk dəfə əldə olunmuş və kimyəvi quruluşları tam müəyyən edilmişdir;
3. Saponinin bioloji materialdan təcrid edilməsinə müxtəlif amillərin təsiri öyrənilmiş, optimal şərait müəyyən edilmiş və müxtəlif bioloji materialdan saponini təcrid etmək üçün ilk dəfə əlverişli, səmərəli üsul təklif olunmuşdur;
4. Müxtəlif tədqiqat obyektlərindən təcrid edilmiş saponini vəsfi və miqdarı cəhətdən aşkar və təyin etmək üçün ilk dəfə həssas, sübutedici və asan başa gələn kimyəvi-toksikoloji analiz üsulları işlənib hazırlanmışdır;
5. Üsul müxtəlif daxili üzvlərdə saponini təyin etmək məqsədilə sınaqdan keçirilmiş və gözlənilən müsbət nəticə alınmışdır. Təklif edilən üsul kimyəvi-toksikoloji analiz təcrübəsi üçün olduqca önəmli, əlverişli və yararlıdır, əməli sahələrdə tətbiq olunması məqsədyönlü və zəmanətlidir.

ƏDƏBİYYAT SİYAHISI

1. Флора Азербайджана. Баку, 1955, с.74
2. Н.Н. Трескина, О.В. Кукурузов Лекарственные и ядовитые растения. Методические указания, Тирасполь, 2014, 144 с.
3. Д.Ф. Жирнова Фитолечение и фитолечение ресурсы. Красноярск, 2008, 236 с.
4. Q.B. İskəndərov, K.F. Hüseynquliyeva. *Tribulus terrestris* L. bitkisinin fərdi saponinlərinin alınması. Azərbaycan metabolizm jurnalı, № 1, s. 24-30, 2012
5. Q.B. İskəndərov, K.F. Hüseynquliyeva. Sürünən dəmirtikanın az və orta polyar steroid qlikozidlərinin kimyəvi tədqiqi. Kimya Problemləri jurnalı, № 3, s. 285-293, 2014
6. Q.B. İskəndərov, K.F. Hüseynquliyeva. Sürünən dəmirtikanın polyar steroid qlikozidinin kimyəvi tədqiqi. Azərbaycan Kimya jurnalı, №3, s. 59-66, 2015
7. Г.Б. Искендеров, К.Ф. Гусейнгулиева. Изучение стероидных гликозидов якорцев стелющихся, произрастающих в Азербайджане. Химия растительного сырья, №2, с. 47-52, 2016
8. Ходаков Г.В.. Тритерпеновые и стероидные гликозиды рода *Melilotus* и их генины VI. Мелилотозид А2 и адзукисапонин V из корней *Melilotus tauricus*. Химия природных соединений, № 6, с. 906-907, 2012
9. Гвазава Л.Н., Киколадзе В.С.. Стероидные сапонины из корневищ *Polygonatum polyanthemum*. Химия природных соединений, №1, с. 152–153, 2013
10. İskəndərov Q.B., Hüseynquliyeva K.F.. Diossininin müxtəlif bioloji materialdan təcrid edilməsi, təmizlənməsi və sübutu. Azərbaycan Metabolizm Jurnalı, №1, s. 36-42, 2017
11. İskəndərov Q.B., Hüseynquliyeva K.F.. Kimyəvi-toksikoloji analizdə diossininin su/üzvi həlledici sistemində ekstraksiya parametrlərinin müəyyən edilməsi. Azərbaycan Əczaçılıq və farmakoterapiya jurnalı, №1, s. 20-23, 2017

UOT:581.1/1

ALKİLBROMİDLƏR (C₁₂,C₁₄), ETİLENDİAMİN VƏ PROPİLEN OKSİDİ ƏSASINDA YENİ GEMİNİ SƏTHİ-AKTİV MADDƏLƏRİN SİNTEZİ VƏ XASSƏLƏRİ

Seyid Zeynəb F. HƏŞİMƏDƏ¹, Rəvan A. RƏHİMOV^{1,2}, Ziyafəddin H. ƏSƏDOV¹

¹AMEA Y.H. Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu, Bakı, Azərbaycan

² Bakı Mühəndislik Universiteti, Kimya mühəndisiyi kafedrası, Xırdalan, Azərbaycan

zeynab91.bdu@gmail.com

XÜLASƏ

Gemini tip səthi-aktiv maddələr sintez etmək məqsədi ilə birinci mərhələdə etilendiamin 1:2 və 1:4 mol nisbətində propilen oksidi ilə oksipropilləşdirilmişdir. İkinci mərhələdə alınmış oksipropilləşmiş diaminlər dodesilbromid və tetradecilbromidlə ammonium duzlarına çevrilmişdir. Sintez edilmiş gemini səthi-aktiv maddələrin quruluşları fiziki-kimyəvi, həmçinin spektroskopik üsullarla təsdiq edilmişdir. Tenziometrik metodla gemini səthi-aktiv maddələrin sulu məhlullarının hava sərhədində səthi gərilmələri, konduktometrik metodla isə xüsusi elektrik keçiricilikləri təyin edilmişdir. Gemini səthi-aktiv maddələrin neftiyyətici və neftdispersləyici xassələri Pirallahı nefti təmsalında tədqiq edilmişdir.

Açar sözlər: gemini səthi-aktiv maddələr, etilendiamin, propilen oksidi, neftiyyətici və neftdispersləmə.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ ГЕМИНИ-ПАВ НА ОСНОВЕ АЛКИЛБРОМИДОВ (C₁₂,C₁₄), ЭТИЛЕНДИАМИНА И ОКСИДА ПРОПИЛЕНА

РЕЗЮМЕ

Для синтеза поверхностно-активных веществ типа гемини на 1-й стадии этилендиамин пропоксильовали пропиленоксидом при мольных соотношениях 1: 2 и 1: 4, на 2-й стадии полученные диамины, содержащие изопропиловую группу, N-алкилировали додецил- и тетрадецилбромидом. Структура синтезированных гемини ПАВ подтверждена методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Значения поверхностного натяжения водных растворов синтезированных гемини-ПАВ на границе с воздухом измерялись тензиометрическим методом. Их значения удельной электропроводности определялись электрокондуктометрическим методом. Нефтесобирающие и нефтедиспергирующие свойства гемини-ПАВ были изучены на примере нефти месторождения Пираллахи.

Ключевые слова: гемини-ПАВ, этилендиамин, алкилбромиды, пропиленоксид, нефтесобирание и диспергирование

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF NEW GEMINI SURFACTANTS BASED ON ALKYL(C₁₂, C₁₄) BROMIDES, ETHYLENE DIAMINE AND PROPYLENE OXIDE

ABSTRACT

For synthesis of gemini surfactants, at the 1-st step, ethylenediamine was propoxylated by propylene oxide at molar ratios 1:2 and 1:4. at the 2-nd step, the obtained isopropylol group-containing diamines were N-alkylated by dodecyl- and tetradecyl bromide. Structure of the synthesized gemini surfactants was confirmed by IR- and NMR-spectroscopy methods. Surface tension values of the aqueous solutions of the synthesized gemini surfactants at the border with air were measured by tensiometric method. Their specific electroconductivity values were determined by electroconductometric method. Petrocollecting and petrodispersing properties of the gemini surfactants were studied on the example of Pirallahı crude oil.

Key words: gemini surfactants, ethylenediamine alkyl bromides, propylene oxide, petroleum- collecting and dispersing.

GİRİŞ

Səthi-aktiv maddələr (SAM) məişətdə, sənayedə, kənd təsərrüfatında və digər sahələrdə geniş tətbiq edilir. Bu maddələr neft sənayesində əsasən emulqator, deemulqator, neft hasıla-

tının artırılması üçün komponent, disperqator, həmçinin neftiyyəci komponent kimi mühüm əhəmiyyətə malikdir [1-4]. SAM-ların xassələri hidrofil və hidrofob qrupların təbiəti və quruluşundan asılı olaraq dəyişir. Son 20-30 ildə dialkil qruplu SAM-lar mütəxəssislərin böyük marağına səbəb olmuşdur. Bu SAM-lar dünya ədəbiyyatda çox hallarda gemini SAM-lar adlandırılır [5,6]. Gemini SAM-lar oxşar quruluşlu sadə SAM-lardan bir sıra xassələrinə görə üstündür. Hidrofil qrupda etilol qrup saxlayan SAM-larda yüksək elastiklik, səthi aktivlik xassələri, su-hava fazalar sərhədində səthi gərilmənin qiymətini daha aşağı salmaq, aşağı kritik misellaəmələ gəlmə qabiliyyəti müşahidə edilir [7,8]. Belə effektiv xassələrin yaranmasında hidroksil qruplar əsas rol oynayır [9,10]. Hidrofil qrupa etilol qruplarından fərqli olaraq izopropilol qruplarının daxil edilməsi praktiki və texniki cəhətdən daha asan olduğu üçün izopropilol qruplu gemini SAM-ların sintezi və tədqiqi praktiki əhəmiyyət kəsb edir [11].

Bu baxımdan təqdim edilmiş məqalə iki və dörd mol propilen oksidi (PO) daxil edilmiş etilendiaminlə alkil bromidlərin qarşılıqlı təsirindən yeni gemini SAM-ların sintezi və onların fiziki-kimyəvi, həmçinin su səthinə dağılmış nazik neft təbəqəsinə qarşı lokallaşdırıcı xassələrinin tədqiqinə həsr edilmişdir.

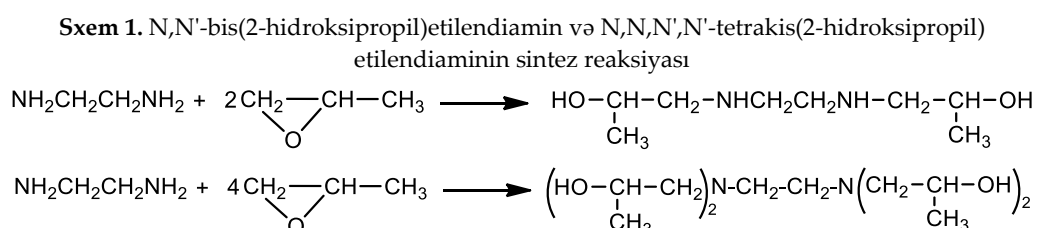
TƏCRÜBİ HİSSƏ

İstifadə edilmiş cihazlar və reagentlər

^1H NMR və ^{13}C NMR spektrlər Bruker TOP SPIN spektrometrin köməyi ilə uyğun olaraq 300.13 MHz və 75.46 MHz tezliklərdə DMSO- d_6 həlledicisində çəkilmişdir. İQ spektrlər isə ALPHA FT-IR spektrometrdə (Bruker) çəkilmişdir. PO – “Üzvi sintez” zavodunun (Sumqayıt) məhsuludur və keyfiyyəti QOST - 23001–88-in tələblərinə cavab verir. Etilendiaminin təmizlik dərəcəsi >99% (Alfa Aesar®, Great Britain), 1-bromdodekanın təmizlik dərəcəsi >98% (Alfa Aesar, England) və 1-bromtetradekanın təmizlik dərəcəsi >97% (Sigma Aldrich, Japan) olan məhsullardan istifadə edilmişdir.

N,N' -bis(2-hidroksipropil)etilendiamin və N,N,N',N' -tetrakis(2-hidroksipropil) etilendiaminin sintezi

Etilendiaminin oksipropilləşmiş törəmələri etilendiaminin PO ilə 1:2 və 1:4 mol nisbətlərində qarşılıqlı təsiri ilə aşağıdakı sxem üzrə sintez edilmişdir (Sxem 1):



N,N' -bis(2-hidroksipropil)etilendiamini sintez etmək üçün 0.1 mol etilendiamin yastı dibli kolbaya daxil edilmiş və üzərinə 0.2 mol PO əlavə edilmişdir. Reaksiya otaq temperaturunda, maqnit qarşılıqlı ilə qarışdırmaqla, azot atmosferində 24 saat müddətində aparılmışdır. Reaksiya ekzotermik olduğu üçün kolba su hamamına yerləşdirilmişdir və beləliklə, temperaturun artmasının qarşısı alınmaqla, əlavə məhsulların əmələ gəlməsi baş verməmişdir. Reaksiya məhsulunun çıxımı 97-98% olmuşdur. O, ağ rəngli pasta şəkilli maddədir. Suda, etanol-da, aseton-da, etilasetatda və CCl_4 -də yaxşı həll olur, heksanda isə qismən həll olur. Sintez edilmiş N,N' -bis(2-hidroksipropil)etilendiaminin quruluşu NMR və İQ-spektroskopiya metodları

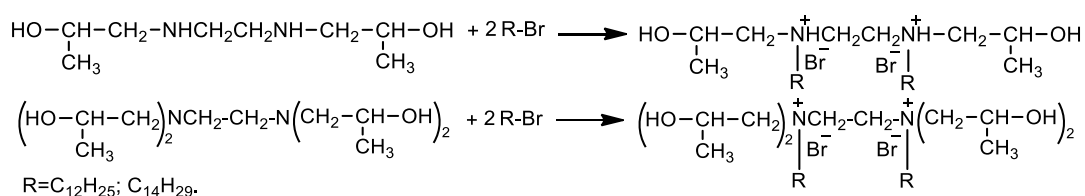
ilə təsdiq edilmişdir. N,N,N',N'-tetrakis(2-hidroksipropil)etilendiamin isə 0.1 mol etilendiamin və 0.41 mol propilen oksid götürməklə yuxarıda verilmiş metodla sintez edilmişdir. Reaksiya məhsulunun çıxımı 95-96% olmuşdur. N,N,N',N'-tetrakis(2-hidroksipropil)etilendiaminin quruluşu NMR- və İQ- spektrləri ilə identifikasiya etməklə təsdiq edilmişdir.

N,N'-bis(2-hidroksipropil)etilendiamin və N,N,N',N'-tetrakis (2-hidroksipropil)etilendiamin əsasında kation-aktiv SAM-ların sintezi

0.025 mol N,N'-bis(2-hidroksipropil)etilendiamin və 25 mL heksan yastıdıblı ikiboğazlı kolbaya daxil edilmişdir. Qarışıq tam homogen hala keçdikdən sonra onun üzərinə 0.052 mol 1-bromdodekan (və ya 1-bromtertadekan) əlavə edilmişdir. Reaksiya maqnit qarışdırıcı, əks soyuducu və qızdırıcı ilə təmin olunmuş kolbada, 18-20 saat müddətində qarışığın qaynama temperaturunda aparılmışdır.

Gemini SAM-ın alınması sxemi aşağıdakı kimi göstərmək olar (Sxem 2):

Sxem 2. Kation-aktiv gemini SAM-ların sintez reaksiyası



Sintez edilmiş gemini SAM-ı reaksiya qarışığından ayırmaq üçün vakuumda distillə aparılmışdır. Bu zaman gemini SAM həlledicidən və reaksiyaya daxil olmamış 1-bromalkandan təmizlənmişdir. Sintez edilmiş gemini SAM-ları təmizləmək üçün onlar asetonda 3 dəfə təkrar kristallaşdırılmışdır. Alınmış gemini SAM-ların çıxımı 93-95% olmuşdur. Onlar etanolda, asetonda, etilasetatda yaxşı, suda isə qismən həll olur. N,N,N',N'-tetrakis(2-hidroksipropil)etilendiamin əsasında SAM-lar da oxşar metod üzrə sintez edilmişdir. Kation-aktiv gemini SAM-ların təmizlik dərəcələri NMR- və İQ- spektroskopiyaya metodları ilə təyin edilmişdir.

Gemini SAM-ların səthi gərilmə və xüsusi elektrik keçiriciliklərinin təyini metodları

Sintez edilmiş gemini SAM-ların su-hava sərhədində səthi gərilmələri DuNouy halqasının qopma metodu ilə Sigma 702 tensiometrinin (Finlandiya) köməyi ilə məlum metodikaya əsasən təyin edilmişdir [11]. İstifadə edilmiş distillə suyunun səthi gərilməsi 72.0 mN/m (25 °C) olmuşdur.

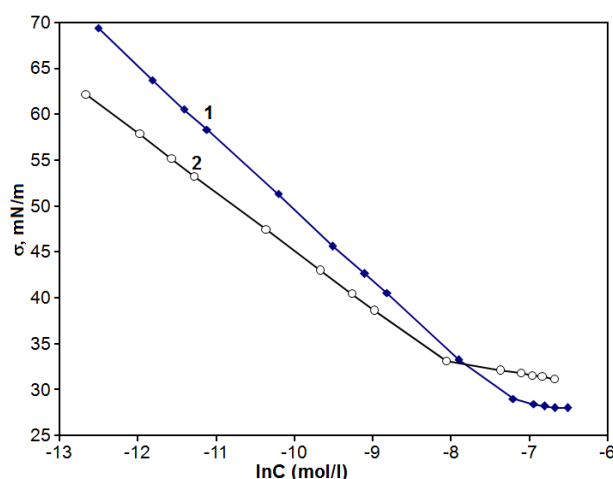
Gemini SAM-ın sulu məhlullarının xüsusi elektrik keçiricilikləri "ANION 4120" konduktometri (Russia) vasitəsi ilə ölçülmüşdür [11]. Məhlulların hazırlanmasında istifadə olunan distillə suyunun xüsusi elektrik keçiriciliyi 1.5-3 µS/cm intervalında olmuşdur.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

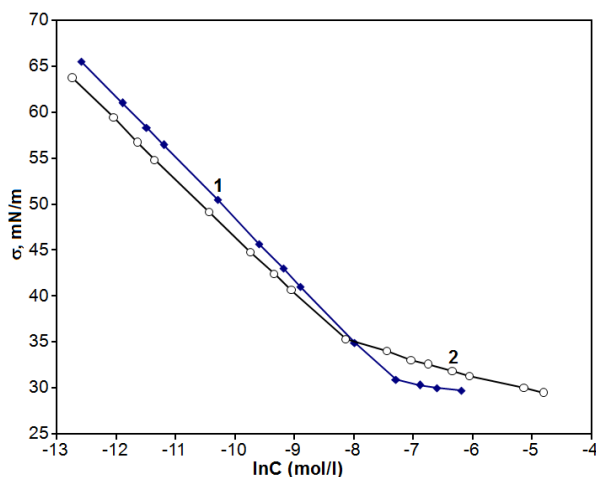
Gemini SAM-ların səthi aktivlik xassələri

Tenziometrik metodla gemini SAM-ların suda məhlullarının hava ilə sərhəddə səthi gərilmənin qiymətləri təyin edilmişdir (şək. 1,2). Tədqiqatlar 25 °C temperaturda aparılmışdır. Alınmış səthi gərilmə izotermələrinə əsasən SAM-ların əsas kolloid-kimyəvi parametrləri – kritik misellaəmələgəlmə qatılığı (K_{MQ}), maksimal adsorbsiya (Γ_{maks}), polyar qrupun en kəsiyi üzrə minimal səthin sahəsi (A_{min}), səth təzyiqi (π_{KMQ}), SAM-ın adsorbsiya effektivliyi (pC_{20}), misellaəmələgəlmənin və adsorbsiya prosesinin Gibbs sərbəst enerjilərinin dəyişməsinin qiymətləri məlum formulaların [5] köməyi ilə hesablanmışdır (cədvəl 1).

Şəkl. 1. $C_{12}C_2C_{12}[\text{iso-Pr(OH)}]$ (1) və $C_{12}C_2C_{12}[\text{iso-Pr(OH)}]_2$ (2) gemini SAM-larının səthi gərilmə izotermələri



Şəkl. 2. $C_{14}C_2C_{14}[\text{iso-Pr(OH)}]$ (1) və $C_{14}C_2C_{14}[\text{iso-Pr(OH)}]_2$ (2) gemini SAM-larının səthi gərilmə izotermələri



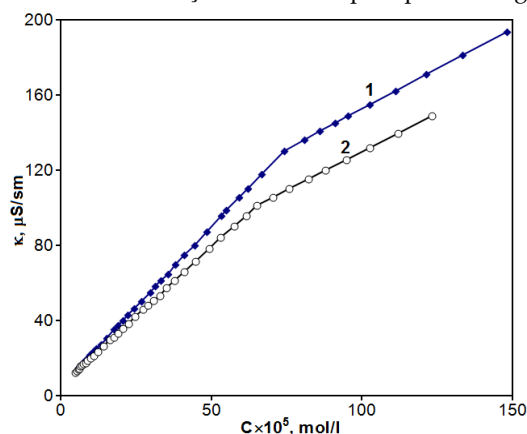
Cədvəl 1. Sintez edilmiş gemini SAM-ların kolloid-kimyəvi və termodinamik parametrləri

Gemini SAM-lar	β	$\Gamma_{\text{maks}} \times 10^{10}$, mol/sm ²	A_{min} , Å ²	CMC $\times 10^4$, mol/l	ΔG_{mis} , kJ/mol	π , mN/m	ΔG_{ad} , kJ/mol
$C_{12}C_2C_{12}[\text{iso-Pr(OH)}]$	0,48	1,05	157,7	6,66	-27,51	43,4	-31,63
$C_{12}C_2C_{12}[\text{iso-Pr(OH)}]_2$	0,42	0,85	194,6	3,16	-27,52	38,9	-32,08
$C_{14}C_2C_{14}[\text{iso-Pr(OH)}]$	0,41	0,89	185,6	6,00	-25,78	41,1	-30,37
$C_{14}C_2C_{14}[\text{iso-Pr(OH)}]_2$	0,38	0,84	197,4	3,00	-26,44	36,7	-30,80

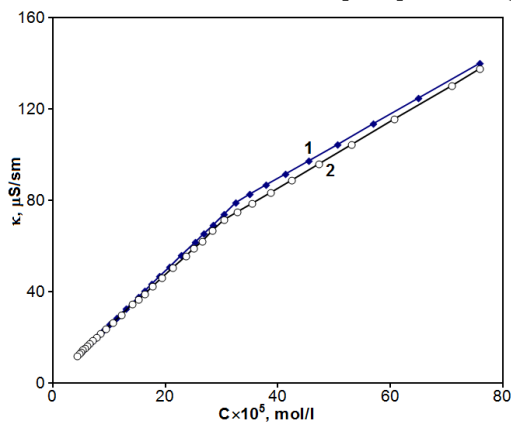
Cədvəldən göründüyü kimi alkil zəncirinin uzunluğu C_{12} -dan C_{14} -ə kimi artdıqda, hid-rofil qrupda izopropilol fraqmentlərinin sayı yüksəldikcə SAM-ların KMQ qiymətləri daha kiçik olur. Γ_{maks} -ın və π_{KMQ} -nin qiymətləri isə alkil zəncirinin uzunluğu artdıqca və hidrofilye hissədə izopropilol qruplarının sayı artdıqca azalır. Sintez edilmiş SAM-ların misellaəmələ-gəlmə və adsorbsiya proseslərinin Gibbs sərbəst enerjilərinin dəyişmələrinin qiymətləri zən-cirin uzunluğu artdıqca azalır, izopropilol qruplarının sayı artdıqda isə yüksəlir.

Gemini SAM-ların müxtəlif qatılıqlı sulu məhlullarının xüsusi elektrik keçiricilikləri 25 °C temperaturda konduktometrin köməyi ilə təyin edilmişdir. Alınmış qiymətlərə əsasən xüsusi elektrik keçiriciliyinin SAM-ın qatılığından asılılıq ayrıləri qurulmuşdur (şəkl. 3,4).

Şək. 3. $C_{12}C_2C_{12}$ [iso-Pr(OH)] (1) və $C_{14}C_2C_{14}$ [iso-Pr(OH)] (2) gemini SAM-larının xüsusi elektrik keçiriciliklərinin qatılıqdan asılılığı



Şək. 4. $C_{12}C_2C_{12}$ [iso-Pr(OH)]₂ (1) və $C_{14}C_2C_{14}$ [iso-Pr(OH)]₂ (2) gemini SAM-larının xüsusi elektrik keçiriciliklərinin qatılıqdan asılılığı



Şək. 3-4-dən göründüyü kimi məhlulda SAM-ın qatılığı artdıqca xüsusi elektrik keçiriciliyi xətti olaraq artır və müəyyən qatılıqdan sonra qatılığın artması ilə xüsusi elektrik keçiriciliyinin qiymətinin artması zəifləyir (düz xəttin bucaq əmsalı azalır). Bunun səbəbi məhlulda misellaların əmələ gəlməsidir. KMQ-dən kiçik və yüksək qatılıqlarda xüsusi elektrik keçiriciliyinin artmasını xarakterizə edən düz xətlərin kəsişmə nöqtəsi həmin SAM-ın KMQ-sı kimi götürülmüşdür. Müəyyən edilmişdir ki, tenziometrik metodla təyin edilmiş KMQ-nin qiymətləri konduktometrik üsulla təyin edilmiş KMQ-nin qiymətləri ilə demək olar ki, üst-üstə düşür. KMQ-dən sonrakı qatılıqda xüsusi elektrik keçiriciliyinin qiymətlərini birləşdirən düz xəttin bucaq əmsalının (S_2) KMQ-dən kiçik qatılıqlarda xüsusi elektrik keçiriciliyinin qiymətlərini birləşdirən düz xəttin bucaq əmsalına (S_1) nisbəti SAM-ın əks ionunun dissosiasiya dərəcəsinə (α) bərabərdir: $\alpha = S_2/S_1$. SAM-ın əks ionunun əlaqələnmə dərəcəsi (β) aşağıdakı formula hesablanır: $\beta = 1 - \alpha$.

Alınmış nəticələr cədvəl 1-də verilmişdir. Cədvəldən göründüyü kimi gemini SAM-ların əks ionunun əlaqələnmə dərəcəsi alkil zəncirinin uzunluğu və polyar hissədə olan izopropil qrupların sayı artıqca azalır. Deməli, həm zəncirin uzunluğunun, həm də hidrofilyar hissədə olan izopropil qruplarının sayının artması dissosiasiya etmiş əks-ionların yenidən ammonium qrupuna birləşməsinə mənfi təsir edir. Ona görə də bu hallarda α -nın qiyməti artır, β -nın qiyməti isə azalır.

Sintez edilmiş gemini SAM-ların neftiyyəci və neftdispersləyici xassələri Pirallahu nefti tərkibində distillə, içməli və dəniz suları səthində tədqiq edilmişdir (cədvəl 2,3).

Cədvəl 2. $C_{12}C_2C_{12}[\text{iso-Pr(OH)}]$ və $C_{12}C_2C_{12}[\text{iso-Pr(OH)}]_2$ gemini SAM-lar neft yığıma və neft dispersləmə qabiliyyətinin tədqiqat nəticələri (Pirallahı nefti təmsalında, təbəqənin qalınlığı 0,17 mm)

Distillə suyu		İcməli su		Dəniz suyu	
τ , saat	K(K _D)	τ , saat	K(K _D)	τ , saat	K(K _D)
$C_{12}C_2C_{12}[\text{iso-Pr(OH)}]$ durulaşdırılmamış halda					
0-7	11,5	0-31	24,3	0-31	19,4
25-31	6,0				
$C_{12}C_2C_{12}[\text{iso-Pr(OH)}]$ 5 %-li sulu dispersiya					
0-7	24,3	0-7	24,3	0-31	13,4
25-31	20,3	25-31	17,4		
$C_{12}C_2C_{12}[\text{iso-Pr(OH)}]_2$ durulaşdırılmamış halda					
0	5,5	0	92,9%	0	91,5%
2-50	8,6	2-24	15,2	2-4	11,1
70	11,5	70	13,4	46-70	10,1
$C_{12}C_2C_{12}[\text{iso-Pr(OH)}]_2$ 5 %-li sulu dispersiya					
0	3,1	0	94,2%	0	94,2%
2-4	4,8	2-4	20,3	2-4	91,5%
22-70	19,4	22-24	15,2	22-70	13,5
		70	13,4		

Cədvəl 2-dən göründüyü kimi dodesilbromid əsasında sintez edilmiş gemini SAM-lardan $C_{12}C_2C_{12}[\text{iso-Pr(OH)}]$ daha yüksək neft yığıma qabiliyyətinə malikdir. Bu SAM-ın durulaşdırılmamış halında icməli suda neft yığıma əmsalı 24,3-ə, dəniz suyunda isə 19,4-ə bərabərdir (neft yığıma əmsalı-K ilkin neft təbəqəsinin səth sahəsinin neçə dəfə kiçildiyini göstərir). 5%-li sulu dispersiya halında isə distillə və icməli suda $K_{\text{maks}}=24,3$, dəniz suyunda isə $K_{\text{maks}}=13,4$ olur. $C_{12}C_2C_{12}[\text{iso-Pr(OH)}]_2$ gemini SAM isə ilkin saatlarda icməli və dəniz sularda neft dispersləmə qabiliyyəti nümayiş etdirir. Distillə suyunda isə ilkin saatlarda neft yığıma əmsalının qiyməti aşağı olsa da 24-50 saatdan sonra neft yığıma əmsalının qiyməti artır. Durulaşdırılmamış halda $K_{\text{maks}}=11,5$, 5%-li sulu dispersiya halında isə $K_{\text{maks}}=19,4$ -ə bərabər olur.

Cədvəl 3. $C_{14}C_2C_{14}[\text{iso-Pr(OH)}]$ və $C_{14}C_2C_{14}[\text{iso-Pr(OH)}]_2$ gemini SAM-ların neft yığıma və neft dispersləmə qabiliyyətinin tədqiqat nəticələri (Pirallahı nefti təmsalında, təbəqənin qalınlığı 0,17 mm)

Distillə suyu		İcməli su		Dəniz suyu	
τ , saat	K(K _D)	τ , saat	K(K _D)	τ , saat	K(K _D)
$C_{14}C_2C_{14}[\text{iso-Pr(OH)}]$ durulaşdırılmamış halda					
0-2	11,5	0-7	19,4	0-7	30,3
5-31	8,0	25-31	11,5	25-31	19,4
$C_{14}C_2C_{14}[\text{iso-Pr(OH)}]$ 5 %-li sulu dispersiya					
0-31	20,3	0-7	30,4	0-5	19,4
		25-31	20,3	7-25	30,3
				27-31	20,3
$C_{14}C_2C_{14}[\text{iso-Pr(OH)}]_2$ durulaşdırılmamış halda					
0	8,6	0	11,5	0	91,3%
2-6	11,5	2-72	19,5	2-6	89,3%
24-26	13,4			24-72	30,4
48-72	19,4				
$C_{14}C_2C_{14}[\text{iso-Pr(OH)}]_2$ 5 %-li sulu dispersiya					
0	6,7	0	11,5	0-6	91,3%
2-6	8,6	2-6	19,4	24-26	74,6%
24-72	19,4	24-72	30,4	48-72	24,3

Cədvəl 3-dən göründüyü kimi tetradecilbromid əsasında sintez edilmiş SAM-lardan $C_{14}C_2C_{14}[\text{iso-Pr(OH)}]_2$ daha yüksək neftiyyəmə effektivə malikdir. $C_{14}C_2C_{14}[\text{iso-Pr(OH)}]_2$ durulaşdırılmamış və 5%-li sulu dispersiya halında dəniz suyunda $K=30,3-30,4$ neftiyyəmə əmsalı nümayiş etdirir. 5%-li sulu dispersiya şəklində də içməli suda bu gemini SAM-ın neftiyyəmə əmsalı 30,4-ə bəbəbər olur. $C_{12}C_2C_{12}[\text{iso-Pr(OH)}]_2$ SAM ilə olduğu kimi $C_{14}C_2C_{14}[\text{iso-Pr(OH)}]_2$ SAM ilə də ilkin saatlarda dəniz suyunda effektiv neftdispersləmə xassəsi müşahidə olunur. Təqribən bir gündən sonra neftdispersləmə neftiyyəmə ilə əvəz olunur.

Cədvəl 2 və 3-ün müqayisəsindən göründüyü kimi gemini SAM-larda alkil zəncirinin uzunluğu C_{12} -dən C_{14} -ə artdıqca onların neftiyyəmə qabiliyyəti yaxşılaşır. Dörd izopropilol fraqmenti saxlayan gemini SAM-lar cod sulara ilkin saatlarda əsasən neftdispersləmə, iki izopropilol fraqmenti saxlayan gemini SAM-lar isə neftiyyəmə qabiliyyəti nümayiş etdirir.

Nəticə. Dodesilbromid, tetradecilbromid və oksipropilləşmiş etilendiamin əsasında yeni gemini SAM-lar sintez edilmişdir. Sintez edilmiş SAM-ların alkil zəncirinin və hidrofil qrupda olan izopropilol fraqmentləri sayının onun kolloid-kimyəvi xassələrinə təsiri araşdırılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, sintez edilmiş SAM-lar effektiv neftiyyəmə və neftdispersləmə qabiliyyətinə malikdir. Alkil zəncirinin uzunluğu C_{12} -dən C_{14} -ə artdıqca SAM-ın neftiyyəmə qabiliyyəti daha da yaxşılaşır.

ƏDƏBİYYAT SİYAHISI

- 1) V.M.Abbasov, S.Ə.Məmmədhanova, L.M.Əfəndiyeva. Sintetik neft turşularının amidoaminlərinin və poliamin komplekslərinin spirtə və etilenqlikolda məhlullarının neftiyyəmə xassələrinin tədqiqi, Kimya problemləri, No.3, s. 306-311, 2013
- 2) X.A.Məmmədova, R.A.Rəhimov, F.M.Vəkilova. Alkilaminlər (C_8 və C_9) və epoksidlər əsasında ammonium duzlarının alınması və xassələri, Gənc alimlərin əsərləri, No.9, s.58-66, 2014
- 3) А.Г.Азизов З.Г.Асадов Г.А.Ахмедова. Ионные жидкости и их применение. Баку: Элам, 2010
- 4) L.G.Chen, H.Bermudez. Charge screening between anionic and cationic surfactants in ionic liquids, Langmuir, Vol. 29(9), p.2805-2808, 2013
- 5) M.J. Rosen. Surfactants and Interfacial Phenomena, third ed., John Wiley, New Jersey, 2004.
- 6) M. J. Rosen and D. J. Tracy. Gemini surfactants, J Surfact Deterg, Vol.1, p. 547-554, 1998
- 7) K. Kuperkar, J. Modi, K. Patel. Surface-active properties and antimicrobial study of conventional cationic and synthesized symmetrical gemini surfactants, J Surfact Deterg, Vol., 15, p. 107-115, 2012
- 8) M.S.Borse, S. Devi. Importance of head group polarity in controlling aggregation properties of cationic gemini surfactants, Advances in Colloid and Interface Science, Vol. 123-126, p. 387-399, 2006
- 9) S.M. Shaban, R.M. El-Sherif, M.A. Fahim. Studying the surface behavior of some prepared free hydroxyl cationic amphipathic, compounds in aqueous solution and their biological activity, Journal of Molecular Liquids, Vol. 252, p. 40-51, 2018
- 10) M. Mahdavian, A.R. Tehrani-Bagha, E. Alibakhshi, S. Ashhari, M.J. Palimi, S. Farashi, S. Javadian, F. Ektefa. Corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution in the presence of two cationic gemini surfactants with and without hydroxyl substituted spacers, Corrosion Science, Vol. 137, p. 62-75, 2018
- 11) X.Huang, Y. Han, Y. Wang, M. Cao, Y. Wang. Aggregation properties of cationic gemini surfactants with dihydroxyethylamino headgroups in aqueous solution. Colloids Surf., A. Vol. 325, p. 26-32, 2008,
- 12) 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, J Surfact Deterg, Vol. 21, p. 247-254, 2018.

UOT:581.1/1

SALİSİL TURŞUSU VƏ ABS ƏSASINDA ANTİBAKTERİAL KOMPOZİSİYA MATERIALLARININ ALINMASI VƏ TƏDQIQI

¹N.Ş.RƏSULZADƏ., ¹L.Ş.ABBASOVA., ¹B.Ə.MƏMMƏDOV., ¹N.İ.İŞENKO.,²P.Z.MURADOV., ²K.F.BAXŞƏLİYEV¹AMEA Polimer Materialları İnstitutu²AMEA Mikrobiologiya İnstitutu

leyla-abbasova-1982@mail.ru

ABSTRACT

Salisil turşusundan antibakterial əlavə kimi istifadə olunmaqla ABS (akrilonitril-butadien-stirol birgəpolimeri) əsaslı antibakterial kompozisiya materialları (KM) alınmış və fiziki-mexaniki xassələri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, ABS kompozisiya materialının tərkibinə 0.18-0.8% salisil turşusunun əlavə edilməsi onun fiziki-mexaniki xassələrinə praktiki olaraq təsir etmir, lakin əlavənin miqdarının artırılması ilə termodavamlılıq xassələri yaxşılaşır. Alınmış kompozisiya materiallarının antibakterial xassələrini yoxlamaq üçün test kultura olaraq *Aspergillus niger*, *A.ochraseus*, *Penicillium cuclopium*, və *Penicillium chrysogenum* kimi mikromisetlərdən istifadə edilmiş və aparılan sınaqlar göstərmişdir ki, alınan kompozisiyaların heç birində nə vizual, nə də mikroskopik görüntülərə görə dəyişiklik baş vermir. Müəyyən edilmişdir ki, əldə edilmiş polimer kompozit materialları həm bakterisid, həm də funqisid xüsusiyyətlərinə malikdir.

Açar sözlər: Salisil turşusu, akrilonitril-butadien-stirol birgəpolimerləri, antibakterial kompozisiya materialı.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И АБС

РЕЗЮМЕ

Получены композиционные материалы на основе АБС с использованием салициловой кислоты в качестве антибактериальной добавки в количестве 0.2-0.8 вес%,. Изучены физико-механические свойства композиционных материалов и установлено, что физико-механические свойства полученных полимерных материалов не уступают исходному АБС композитов. С целью изучения антибактериальных свойств полученных пластических материалов в качестве тест культуры использовались такие микромицеты как *Aspergillus niger*, *A.ochraseus*, *Penicillium cuclopium*, *Cladosporium herbarium*, *Fusarium moniliforme* и *F.oxysporium*. Установлено, что исследованные полимерные композиционные материалы обладают как бактерицидными, так и фунгицидными свойствами.

Ключевые слова: Салициловая кислота, акрилонитрил-бутадиен-стирольные сополимеры, антибактериальный композиционный материал.

PREPARATION AND STUDY OF PROPERTIES OF ANTIBACTERIAL COMPOSITION MATERIALS ON THE BASIS OF SALICYLIC ACID AND ABS

ABSTRACT

The composition materials on the basis of ABS with use of salicylic acid as an antimicrobial additive in a quantity of 0.18-0.8 weight% have been prepared. The physical-mechanical properties of the composition materials have been studied and it has been established that the physical-mechanical properties of the prepared polymer materials do not concede to the initial ABS composites. With the aim of study of the antibacterial properties of the prepared plastic materials as a test culture, such micromycetes as *Aspergillus niger*, *A.ochraseus*, *Penicillium cuclopium*, *Cladosporium herbarium*, *Fusarium moniliforme* and *F.oxysporium* were used. It has been established that the investigated polymer composition materials possess both bactericide and fungicide properties.

Key words: salicylic acid, acrylonitrile-butadiene-styrene copolymers, antibacterial composite material.

Sənayenin bir çox sahələrində istifadə olunan polimer məmulatlarında fiziki-mexaniki xassələrlə yanaşı antibakterial xassələrə malik olması da vacib hesab edilir və dünyanın bir çox inkişaf etmiş ölkələrində bu məsələyə yüksək səviyyədə diqqət yetirilməkdədir. Polimer ma-

teriallardan məmulatlar hazırlanan zaman əsasən fərdi polimerlərdən deyil, polimerlərin üzvi və mineral əlavələrlə qarışığından- kompozisiya materiallarından (KM) istifadə olunur. Antimikrob polimer materiallarının hazırlanması texnologiyalarından biri emal əsnasında polimer kompozisiya materialların içərisinə təbii və sintetik antimikrob əlavələrin daxil edilməsidir [1]. Antibakterial əlavələr bir çox üzvi və qeyri-üzvi birləşmələr, oliqomerlər və polimerlərdən istifadə olunur və bu əlavələr qarşısına bir çox tələblər qoyulur ki, onlardan biri də insanlar üçün zərərsiz olmasıdır [2]. Bu nöqtəyi nəzərdən salisil turşusu və onun törəmələri, eləcə də tərkibində salisil qrupu saxlayan oliqomerlər böyük maraq doğurur.

Son illərdə asetilsalisil turşusunun metakriloil, allil- və vinil- efirlərinin bir sıra birgəpolimerləri və oliqoalkilsalisilat efirləri sintez olunmuş və onlar əsasında kompozisiya materialları alınmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, alınmış salisil qrupu saxlayan monomer, polimer və kompozit materiallar yüksək antibakterial xassələrə malikdirlər [3-5].

Təqdim olunan iş salisil turşusundan (ST) antibakterial əlavə kimi istifadə olunmaqla ABS əsaslı antibakterial kompozisiya materiallarının alınması və müqayisəli şəkildə xassələrinin tədqiqinə həsr olunmuşdur.

Təcrübi hissə:

İlkin maddələr: Salisil turşusu: Tər=159°C, Tqay=211°C. Spirt, aseton, dietil efirində bütün nisbətlərdə, suda və karbon disulfiddə qismən həll olur.

ABS kompozisiya materialı- tərkibində 30% ABS birgəpolimeri (akrilonitril-butadien-stirol) və 70% kalsit mineralı (CaCO_3) saxlayan, özlü-axıcılıq temperaturu 180°C olan maddədir. İlkin ABS- keton, mürəkkəb efir, aseton, 1,2-dixloretoan və etilasetatda həll olan maddədir.

Alınmış kompozisiya materiallarının tərkibi aşağıdakı kimidir

KM₁ - ABS komp;

KM₂ –ABS komp+STəlavə(0,18%);

KM₃ –ABS komp+STəlavə(0,36%);

KM₄ –ABS komp+STəlavə(0,8%);

Kompozitlərin hazırlanması üçün akrilonitrilbutadienstirol və antibakterial xassəyə malik salisil turşusu qarışdırılaraq 170°C temperaturda ekstruderdən keçirilir. Daha sonra 15 MPa təzyiq altında presdə standart lövhə halına salınır.

Antibakterial kompozisiya materialları konusvari ikişnekli ekstruderdə ABS ərintisində yüksək təzyiqdə və böyük yerdəyişmə gərginliyində hazırlanmışdır. Bu zaman ekstruder silindri boyu temperatur 150°C, 160°C və 170°C qiymətlərində saxlanılmış, çıxış başlanğıcında temperatur 150°C olmuşdur. Ekstruderin şnekini diametri 10/22 mm, şnekin fırlanma sürəti- 60 dövr/dəq. təşkil etmişdir. ABS-ST qarışığı ekstruderə (ABS qranul, ST isə toz şəklində əvvəlcədən yaxşı qarışdırılmış halda) yüklənmişdir. Müəyyən tərkibli ABS-ST qarışığı homogen sistem yaranana kimi ekstruderdə ekstruziya prosesinə uğradılmışdır. Hər kompozisiyanın ekstruderdə qalma müddəti 10-12 dəq. təşkil etmişdir. Müxtəlif tərkibli kompozisiyalar (hər ABS-ST qarışığı üçün) durulaşdırma metodu ilə (yəni ABS əlavə etməklə) hazırlanmışdır. Hazır ABS və ST qarışığı dənəvərləşdirilmiş və dənəvərlər 0.52 mm qalınlığında lövhələr şəklində preslənmişdir. Hidravlik presdə temperatur 170°C və təzyiq 15 MPa təşkil etmişdir. Fiziki-mexaniki, mexaniki və antibakterial ölçmələrinin aparılması üçün ABS-ST lövhələrindən DYÜST-ə uyğun müəyyən ölçülərdə və formalarda nümunələr kəsilmişdir.

Kompozitlər üçün ərintinin axıcılıq göstəricisinin təyini DÜİST 11645-73 standartına müvafiq olaraq CEAST MF50 markalı (İNSTRON, *İtaliya*) reometrə 190°C temperaturda və 5 kq yükün təsiri altında həyata keçirilmişdir.

Antibakterial ABS KM-nin teplofiziki analizləri həyata keçirilmişdir. Nümunələr "Paulik-Paulik-Erdey" Q-1500D derivatoqrafında tədqiq olunmuşdur. Nümunənin çəkisi 100 mq, kanalların həssaslığı TG-100, DTA-250MV, DTG-1mV, T/V-500/5, hava axınında qızdırılma sürəti 5°C/dəq., etalon L-Al₂O₃.

Sintez olunmuş preparatların (KM₁, KM₂, KM₃, KM₄) antimikrob təsiri disk-diffuziya üsulu ilə öyrənilmişdir [6].

Nəticələrin müzakirəsi

Antibakterial ABS əsaslı KM –nin fiziki-mexaniki xassələrinin tədqiqi.

ABS əsaslı KM-nin tərkibinə 0,18-0,8% antibakterial əsaslı salisil turşusu əlavəsinin daxil edilməsi zamanı onların fiziki-mexaniki xassələrinin dəyişmədiyi və ya çox az dəyişdiyi müşahidə edilir. Nəticələr aşağıdakı cədvəldə (cədvəl 1) verilmişdir.

Cədvəl 1. Antibakterial ABS əsaslı KM –nin fiziki-mexaniki göstəriciləri

Nümunələr	Kompazisiyanın tərkibi	Nisbi uzanma	Dartılmada möhkəmlik həddi	Ərintinin axıcılıq göstəricisi ƏAG
		%	MPa	q/10dəq
KM ₁	ABS KM	40	37,63	1,413
KM ₂	ABS KM+ST-0,18%	40	37,71	1,451
KM ₃	ABS KM +ST-0,36%	41	38,71	1,441
KM ₄	ABS KM+ST-0,8%	42	38,77	1,427

Cədvəldən göründüyü kimi tərkibində 0,18-0,8 % antibakterial salisil turşusu saxlayan kompozisiya materiallarının fiziki-mexaniki göstəriciləri ilkin ABS-yə nisbətən çox az dəyişir və bu dəyişmə praktiki olaraq ölçmələrin xətası tərtibindədir. Bunun səbəbi odur ki, ABS kompozisiyasının tərkibinə daxil edilən ST əlavəsinin miqdarı çox azdır. Lakin kompozisiyaların həm nisbi uzanma, həm də mexaniki möhkəmlik göstəricilərində salisil turşusunun miqdarının artması ilə cüzi də olsa artma tendensiyası nəzərə çarpır. Funksional -OH və -COOH qrupları saxlayan salisil turşusu molekulları ABS makromolekulları, xüsusi ilə onların polyar seqmentləri arasında qarşılıqlı təsirdə olur və molekullararası cəzbətmə qüvvəsini yüksəldir.

Antibakterial ABS əsaslı KM –nin termo-fiziki xassələrinin tədqiqi.

Alınmış birgəpolimerlərin termofiziki analizləri həyata keçirilmişdir və alınmış nəticələr uyğun olaraq cədvəl 2-də verilmişdir.

Cədvəl 2. Antibakterial ABS KM-nin teplo-fiziki xassələri

Nümunələr	Kompazisiyanın tərkibi	T _{1/2} , °C	τ _{1/2} , dəq	T _{baş}	T _{10%}	T _{20%}	T _{50%}
KM ₁	ABS KM	335	66	150	260	290	335
KM ₂	ABS KM +ST-0,18%	345	69,2	185	280	300	355
KM ₃	ABS KM +ST-0,36%	370	75,6	240	320	355	362
KM ₄	ABS KM+ST-0,8%	385	79,2	265	335	365	375

T_{10%}, T_{20%}, T_{50%} – nümunələrin 10, 20, 50 % kütlə itkisinə uyğun gələn temperaturdur;

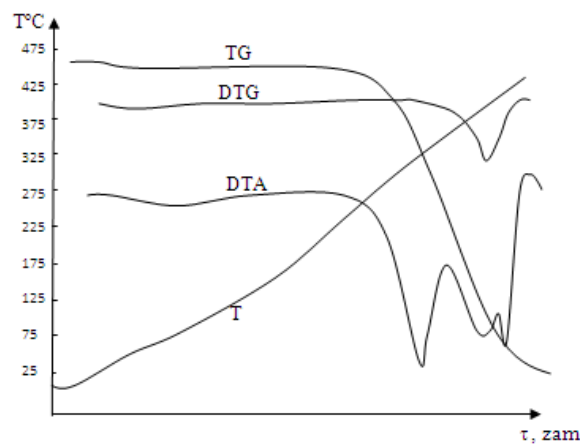
T_{qay} – ilkin parçalanma temperaturu;

T_{1/2} – yarımparçalanma temperaturu;

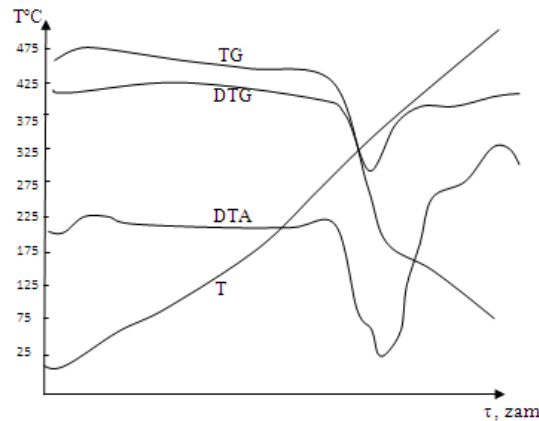
τ_{1/2} – yarımparçalanma müddəti.

Cədvəl 2-də təqdim olunan eksperimental nəticələrdən aydın olur ki, salisil turşusunun ABS əsaslı kompozisiyalara az miqdarda daxil edilməsi yekun materialın teplofiziki xassələrini yüksəldir. Belə ki, KM-nın tərkibində ST-nun miqdarının artması ilə nümunələrin termodestruksiya zamanı $\tau_{1/2}$ göstəricilərinin qiymətlərində, həmçinin $T_{10\%}$, $T_{20\%}$, və $T_{50\%}$ parametrlərinin qiymətlərində artma tendensiyası müşahidə olunur. Bu, salisil turşusu molekulunda aromatik halqada hidroksil və karboksil qruplarının varlığı ilə əalqədardır. Bu qruplar ABS polimer matrisinin termo- və termooksidləşdirici destruksiya zamanı ilkin mərhələdə aktiv radikal mərkəzlərin yaranma prosesini, sonra isə zəncirvari reallaşan destruksiya prosesini ləngidir və intensivliyini aşağı salaraq destruksiya prosesinin daha yüksək temperatur nahiyyəsində reallaşmasına səbəb olur. DTA və TQA ayrılırları KM₁ (şək.1) və KM₄ (şək.2) öz əksini tapmışdır.

Şək. 1. ABS KM-nın DTA və TQA ayrılırları



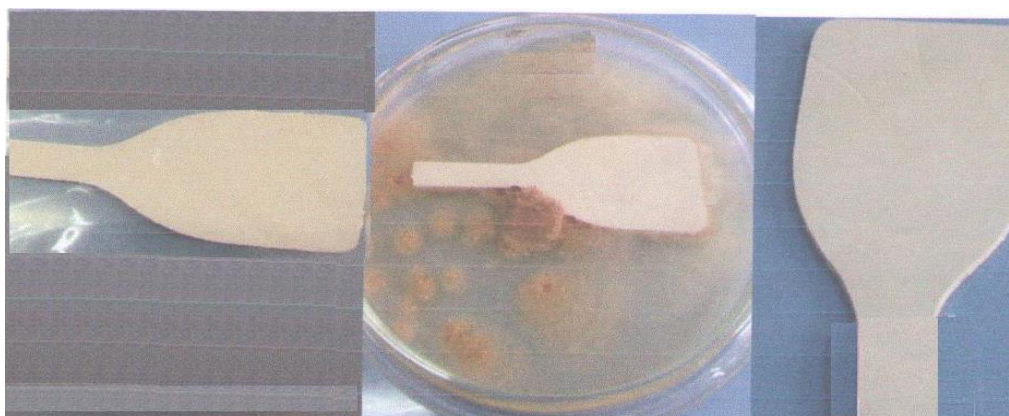
Şək.2. Antibakterial ABS KM-nın (ABS+0,8%) DTA və TQA ayrılırları



Antibakterial ABS əsaslı KN-nın bakterisid və funqisid xassələrinin tədqiqi.

Test kultura olaraq *Aspergillus niger*, *A.ochraseus*, *Penicillium cuclopium*, və *Penicillium chrysogenum* kimi mikromisətlərdən istifadə edilmişdir. Təqdim edilən 2 adda kompozisiya materialları 30 gün müddətinə qidalı mühitə (a qarlaşdırılmış səməni şirəsi) yerləşdirilərək üzərində göbələyin becərilməsi həyata keçirilmişdir. Aydın olmuşdur ki, yoxlanılan plastik materialların heç birində nə vizual, nə də mikroskopik görüntülərə görə (şək. 3) dəyişiklik baş verməmişdir ki, bu da onların göbələklərin təsirinə davamlı olmasının göstəricisi kimi qiymətləndirilə bilər.

Şəkl.3. Salisil turşusu əsası ABS KM (ABS KM +ST-0,36%)



Əkilməmişdən əvvəl

Əkildikdən 30 gün sonra

Nəticə.

Beləliklə, alınmış ABS əsaslı kompozisiya materiallarının antibakterial xassələrinin tədqiqi zamanı belə nəticəyə gəlmək olar ki, bu kompozisiya materialları bakterisid və eyni zamanda funqsid xassələrə malikdirlər. Bununla yanaşı qeyd etmək lazımdır ki, ST-nun cüzi miqdarda əlavə edilməsi ABS kompozisiyasının fiziki-mexaniki xassələrinə praktiki olaraq təsir etmir. Bu da kompozisiya materialını məlum tətbiq sahələrində istifadə etmək üçün çox əlverişlidir. Eyni zamanda ST öz quruluş xüsusiyyətlərinə görə termo- və termooksidləşdirici destruksiya zamanı radikal zəncirvari prosesləri ləngidir, inhibitor təsiri göstərir və nəticədə alınan KM-nın teplofiziki göstəriciləri nəzərə çarpan dərəcədə yaxşılaşır.

ƏDƏBİYYAT

1. Э.П.Донцова., О.А.Жарненкова., А.Г.Снежко., В.Б.Узденский. Полимерные материалы с антимикробными свойствами // Пластик, 2014, Т. 131, № 1-2, с. 30-35.
2. A.Munoz-Banilla., M.Fernandez-Garcia. Polimerik materials with antimicrobial activity // Progress Polymerr. Sci. 2012 V.37. p.281-339.
3. Н.Ш.Расулзаде., Г.М.Сафарова. Синтез и исследование потенциальных биологически активных олиго-алкиловых эфиров ацетилсалициловой кислоты / XXXVIII Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы в современной науке и пути их решения» № 5(38) / 2017, 1 часть. с. 76-78
4. N.Sh.Rasulzadeh., E.A.İbadov. //International Journal of Research Studies in Science, Engineering and Technology Volume 4, Issue 3, 2017, PP 1-3 I
5. А.Г.Азизов., З.Г. Асадов., Г.А.Ахмедова. Макромомеры. Баку, Элм- 2009, 386с.
6. О.К. Позднеев. Медицинская микробиология. Москва., 2001, 178с.

UOT 633:11:547.979.7

BƏRK BUĞDANIN (*T.DURUM DESF*) NÖVMÜXTƏLİFLİKLƏRİNİN QURAQLIQ VƏ DUZ STRESLƏRİNƏ DAVAMLILIĞI VƏ KEYFİYYƏT GÖSTƏRİCİLƏRİ

R.T.ƏLİYEV, Ş.İ.HACIYEVA, R.T.MİKAYİLOVA, G.Ə. MƏMMƏDOVA,
X.Ş. ABIŞOVA, E.S.HACIYEV

AMEA Genetik Ehtiyatlar İnstitutu, Azadlıq 155, AZ 1106, Bakı,
elcin_haciyev_1985@mail.ru

XÜLASƏ

Laboratoriya şəraitində stres amillərin fizioloji proseslərə, xüsusilə də xlorofil "a" və xlorofil "b"-nin depressiya dərəcəsinə təsiri, xlorofil (a+b)-nin miqdarı və a/b-nin nisbəti hesablanmış və bu diaqnostik metodla 51 bərk buğda növmüxtəlifliklərinin quraqlıq və duzluluq streslərinə davamlılıq dərəcələri və keyfiyyət göstəriciləri təyin edilmişdir. Hər iki stresə davamlılığına görə fərqlənən 8 nümunə seçilmişdir.

Açar sözlər: buğda, quraqlıq, duzluluq, xlorofil, kleykavina, şüşəvarilik.

ОЦЕНКА УСТОЙЧИВОСТИ К АБИОТИЧЕСКИМ СТРЕССОВЫМ ФАКТОРАМ (ЗАСОЛЕНИЕ, ЗАСУХОУСТОЙЧИВОСТЬ) И КАЧЕСТВЕННЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ЗЕРНА У РАЗНОВИДНОСТЕЙ ТВЕРДОЙ ПШЕНИЦЫ (*T.DURUM DESF.*)

РЕЗЮМЕ

В лабораторных условиях изучено действие стрессовых факторов на физиологические процессы, особенно степень депрессии хлорофилла «а» и «б». Также было определено содержание хлорофиллаа+б и их соотношение. С помощью этого диагностического метода определены засухо- и солеустойчивость у 51 разновидностей твердой пшеницы. Установлено что из них 8 разновидности являются устойчивыми ко всем стресс факторам.

Ключевые слова: пшеница, засуха, засоление, хлорофилл, клейковина, стекловидность.

EVALUATION OF HARD WHEAT (*T.DURUM DESF.*) BOTANICAL VARIETIES FOR RESISTANCE TO ABIOTIC STRESSES (SALT AND DROUGHT RESISTANCE) AND THEIR QUALITY LEVEL OF GRAINS

ABSTRACT

Physiological processes, especially the degree of depression in chlorophyll "a" and "b", to the stresses were studied in the laboratory conditions. It was also determined the chlorophyll ("a+b") content (substance) and calculated their ratio. By using this diagnostic method the resistance to drought and salinity stress conditions of 51 durum wheat accessions was evaluated. It was revealed, that among of studied material the 8 botanical varieties were resistant to both stress factors.

Key words: wheat, drought, salinity, chlorophyll, gluten, hardness/vitrescence

GİRİŞ

Bitkilər stres amillərə müqavimət göstərmək üçün müxtəlif müdafiə mexanizimlərinə malikdirlər. Bu müdafiə mexanizimləri stres genlərin ekspresiyasının dəyişilməsi ilə tənzimlənir. Quraqlıq stressi fotosintetik membranın pigment və zülalların tərkib və miqdarlarında, spektral xüsusiyyətlərində və xloroplastların fotokimyəvi fəallığında mühüm dəyişikliklərə səbəb olur. Quraqlığa davamlı genotiplər yüksək fotosintetik fəallıq saxlamaqla stresin təsirindən qoruna bilirlər [4]. Bitkilərin stresə adaptasiyası membranın zülal sistemi ilə bilavasitə əlaqədar olub stresə qarşı kəmiyyət və keyfiyyətə yenidən qurulma ilə cavab verir [1, 2, 3].

Hal-hazırda Azərbaycan MEA Genetik Ehtiyatlar İnstitutunda buğda növ və növmüxtəlifliklərinin toplanması, artırılması, genetik fondun biomüxtəlifliyinin mühafizəsi problemi ilə əlaqədar geniş tədqiqat işləri aparılır. Toplanmış 2158 buğda genotiplərinin biomorfoloji və təsərrüfat göstəriciləri hər tərəfli öyrənilir. Onların biotik və abiotik stres amillərə davamlılıq dərəcələri təyin edilir, faydalı xüsusiyyətlərə malik genotiplərin seleksiyada istifadəsi tövsiyyə olunur [6, 7, 8]. Bizim apardığımız tədqiqat işləri göstərilən problemin həllinin bir hissəsini təşkil edir.

Material və metodlar

Tədqiqat işi, 24 növmüxtəlifliklərini əhatə edən 51 bərk buğda (*T. durum* Desf) nümunələrinin üzərində aparılmışdır.

Buğda genotiplərinin duzluluq və quraqlıq streslərinə davamlılığı ilə xlorofilin miqdarı arasındakı əlaqəni öyrənmək məqsədilə tarla təcrübələrindən yarpaq nümunələri (yuxarıdan ikinci yarpaq) laboratoriyaya gətirilərək onlara duz və quraqlıq stressi verilmişdir. Bu məqsədlə sahədən gətirilmiş yarpaqlardan kiçik dairəciklər kəsilərək üç hissəyə ayrılmışdır. Hər təcrübə variantından sınaq şüşələrinə 5 dairəcik yerləşdirilmişdir. Birinci hissəyə su, digərinə isə 2%-li NaCl məhlulu, 3-cü hissəyə 20 atm. təzyiqli saxaroza məhlulu əlavə edilərək, 24°C temperaturda 1 gün saxlanılmışdır. Sonra dairəciklər məhluldan çıxarılaraq filtr kağızı ilə qurudulmuş və 10 ml-lik sınaq şüşəsinə keçirilərək üzərinə spirt əlavə edildikdən sonra bir neçə dəqiqə qaynadılmışdır (dairəciklərin rəngi ağarana qədər).

Soyuduqdan sonra sınaq şüşəsində spirtin həcmi 10 ml-ə çatdırılmış və xlorofilin miqdarı spektrofotometrə xlorofil "a" 665 nm, xlorofil "b" isə 649 nm dalğa uzunluğunda ölçülmüşdür. Duz və quraqlıq variantındakı pigment qatılığının su variantına nisbəti tapılmış və bu nisbət duza, quraqlığa davamlı formaların seçilməsi üçün bir ölçü meyarı kimi qəbul olunmuşdur. Alınmış nəticələr nə qədər yüksək olarsa, o nümunə bir o qədər davamlı forma kimi qəbul edilmişdir [6]. Bundan əlavə tədqiqat obyektı olan nümunələrin dənələrində fiziki göstəricilər-kleykavinanın miqdarı sedimentasiya və keyfiyyəti, sedimentasiya çöküntüsü təyin edilmişdir [7]. Dənin şüşəvariliyi, 1000 dənin kütləsi qəbul edilmiş metodlarla (DS-10842-64, 10840-64), kleykovinanın miqdarı və keyfiyyəti (DC-9406-60) əsasında öyrənilmiş, kleykovinanın keyfiyyəti onun müqaviməti və uzanma qabiliyyətinə görə qiymətləndirilmişdir (müqavimət KDƏ-1 cihazı vasitəsilə ölçülür). Sedimentasiya göstəricisi makrometod əsasında sirkə turşusu vasitəsi ilə təyin edilmişdir [8].

Nəticə və onların müzakirəsi

Bərk buğda nümunələrinin yarpaqlarındakı xlorofilin miqdarının öyrənilməsi üzrə tədqiqatların nəticələri 1 sayılı cədvəldə verilmişdir. 1 №-li cədvəldə göstərilən tədqiqat nəticələri quraqlıq və duz stressinə məruz qalmış buğda növmüxtəlifliklərinin yarpaqlarında xlorofil "a", "b" -ni, "a" və "b"-nin cəmini, "a"-nın "b"-yə nisbətini göstərir.

Pigmentlər fotosintez prosesində oksigen daşınmasında, oksidləşdirici və fotosintetik fosforlaşmada, bir sözlə bitki orqanizmində ümumi maddələr mübadiləsində iştirak edirlər. Məlumdur ki, xlorofillər (xüsusən "b" xlorofili) bitkinin xarici mühitin əlverişsiz amillərinə qarşı uyğunlaşmasında böyük rol oynayır. Uyğunlaşma zamanı xlorofil "a"-nın "b"-yə nisbətinin bir qədər azalması və ya çoxalması bitkidə gedən fizioloji proseslərdə ciddi sürətdə öz əksini tapır.

Bu faktorlardan istifadə edərək seleksiya prosesində istər başlanğıc materialın seçilməsində, istərsədə alınmış yeni hibrid, xətt və sortların qiymətləndirilməsində, perspektiv formaların aşkar edilməsində istifadə etmək mümkündür.

1 №-li cədvəldəki, xlorofil "a+b"-nin göstəricilərinə əsasən tədqiqat obyektı olan nümunələr içərisindən quraqlığa davamlı 3 nümunə, duza davamlı isə 18 nümunə seçilmişdir ki, onlar cədvəldə (-) işarəsi ilə göstərilmişdir.

Bərk buğda (T.durum Desf.) nümunələrinin yarpaqlarında xlorofilin miqdarının dəyişməsinə görə quraqlığa və duzluluğa davamlılığının göstəriciləri.

Cədvəl 1.

Kataloq №-si	Nümunənin adı	Xlorofilin miqdarı (vahid yarpaq sahəsində Mkgq-larla)						Ca+Cb və Ca/Cb göstəriciləri: (nəzarətə görə %-lə)			
		Nəzarət		Quraqlıq		Duzluluq		Quraqlıq		Duzluluq	
		a	b	a	b	a	b	a+b	a/b	a+b	a/b
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
St.	Qarabağ	6,78	2,42	7,17	2,41	8,84	3,0	104-	105-	128-	104-
St.	Bərəkətli	8,15	2,64	5,48	2,34	6,66	2,9	84=	87=	87=	74=
k-5	Leucomelan	6,57	2,83	5,33	2,24	7,78	3,0	80=	102-	115-	110-
k-7	Mutico-leucurum	10,7	4,27	9,81	3,76	10,1	3,7	80=	104-	90=	107-
k-10	Mutico hordeiforme	8,51	3,24	8,76	3,26	8,87	3,4	102-	102-	104-	98=
k-11	Hordeiforme	10,6	3,65	9,47	3,48	8,49	2,7	91=	94=	106-	79=
k-28	Mutico lybicum	7,02	2,58	6,15	3,22	7,34	2,4	97=	70=	102-	108-
k-40	Coerulescens	7,39	2,74	14,1	5,47	10,2	3,7	193-	104-	138-	105-
k-44	Mutico lybicum	7,38	2,07	7,94	2,40	8,36	2,7	109-	92=	117-	86=
k-50	Obscurum	7,68	2,84	7,68	2,84	7,57	2,9	98=	89=	99=	95=
k-51	Obscurum	9,92	2,79	9,19	3,35	8,55	3,3	98=	77=	71=	94=
k-52	Obscurum	5,63	1,53	5,15	1,45	6,05	1,8	92-	96=	110-	88=
k-63	Alboprovinciale	5,02	1,97	4,62	1,84	5,23	2,2	92=	98=	106-	93=
k-66	Reichenbachii	7,20	2,73	6,97	2,97	8,56	3,5	100-	89=	122-	91=
k-87	Melanopus	7,00	2,42	6,23	2,49	6,23	2,4	117-	112-	125-	121-
k-88	Apulicum	11,41	2,82	7,22	2,62	7,38	2,2	69=	68=	52=	80=
k-90	Hordeiforme	6,51	2,59	6,50	2,61	7,19	2,7	100-	98=	108-	106-
k-91	Niloticum	7,70	2,79	7,79	2,96	6,88	2,4	102-	95=	88=	103-
k-94	Leucomelan	4,57	1,90	4,58	2,00	5,19	2,2	101-	95=	113-	104-
k-128	Erythromelan	9,29	3,12	8,48	2,84	9,69	3,2	91=	100-	103-	103-
k-133	Niloticum	8,34	2,87	7,70	2,27	9,29	3,9	89=	116-	109-	106-
k-134	Murciense	8,42	2,98	7,29	3,50	8,60	3,6	146-	74=	113-	114-
k-135	Coerulescens	6,72	2,46	4,86	1,77	4,73	2,2	72=	100-	75=	80=
k-137	Hordeiforme	10,38	2,23	6,51	1,82	7,24	2,2	66=	74=	75=	70=
k-138	Hordeiforme	6,64	2,20	5,91	2,70	6,60	0,8	98=	70=	84=	265-
k-3	Leucurum	4,92	1,55	2,90	0,66	5,32	2,0	55=	141-	113-	82=
k-6	Mutico-leucurum	7,63	3,15	7,52	3,40	7,52	3,4	101-	91=	101-	91=
k-8	Hordeiforme	7,87	2,77	6,94	2,23	8,43	2,9	86=	109-	107-	99=
k-9	Hordeiforme	5,83	2,66	5,83	2,59	6,91	3,3	99=	102-	120-	95=
k-13	Mutico-hordeiforme	5,24	2,28	4,53	2,14	4,83	2,1	88=	92=	92=	99=
k-23	Murciense	6,76	2,51	4,66	1,79	7,40	2,9	69=	96=	111-	92=
k-29	Hordeiforme	7,98	3,08	7,55	2,90	8,33	3,2	94=	100-	104-	100-
k-42	Coerulescens	6,23	2,54	5,58	2,44	7,44	3,1	91=	93=	120-	97=
k-43	Mutico-coerulescens	2,31	1,43	3,32	1,41	3,86	1,7	126-	145-	149-	139-
k-45	Mutico-lybicum	6,45	2,41	6,52	3,24	6,52	3,2	110-	75=	110-	75=
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
k-48	Niloticum	1,88	1,91	4,74	1,95	5,44	2,2	98=	95=	112-	98=
k-54	Obscurum	5,84	2,37	5,33	2,26	6,86	2,7	99=	106-	116-	104-
k-56	Albo-obscurum	6,66	2,29	6,24	2,19	7,63	2,9	94=	97=	117-	90=
k-64	Albo-provinciale	8,07	2,81	7,01	2,66	7,70	3,0	88=	92=	98=	89=
k-73	Lybicum	6,41	1,89	6,51	2,08	6,87	2,3	103-	92=	109-	89=
k-19	Murciense	4,71	2,13	3,90	1,71	5,47	2,3	82=	103-	113-	108-

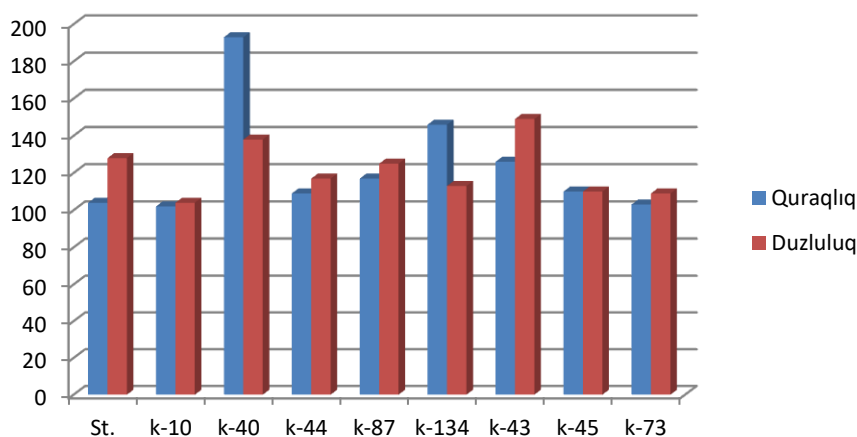
Şərti işarələr:- Davamlılar. = Orta davamlılar. = Zəif davamlılar.

Seçilmiş sortnünunələr içərisində xloroplastların yüksək fotokimyəvi fəallığına görə cədvəldə 40 kataloqunda göstərilən *Coerulescens* nünunəsini göstərmək olar. Bu nünunədə xlorofil "a" nəzarət variantında 7.39 Mkq, quraqlıq variantında həmin vahid 14.13, duz variantında isə 10.21 Mkq olmuşdur. Xlorofil "b"-nin göstəricilərinə nəzər salsaq, nəzarətdə 2.74, quraqlıqda 5.47, duz variantında isə 3.77 Mkq olmuşdur. Göstərilən nəticələrə əsasən bu nünunədə xlorofil (a+b)-nin nəzarətə görə faiz göstəricisi 193, duz variantında isə 138 olmuş və bu nünunənin yarpaqlarının yüksək fotokimyəvi fəallığı olduğu üçün həmin nünunə davamlı nünunə kimi seçilmişdir.

Məlumdur ki, bitkilərin quraqlığa, istiliyə və duza davamlılığının qiymətləndirilməsində yarpaqlardakı xlorofil "a"-nın "b"-yə nisbəti müəyyən əhəmiyyətə malikdir. Xlorofil "a"-nın xüsusən də "b"-nin miqdarının artması onların günəş işığının müəyyən uzunluqlu dalğalarından enerji udma imkanlarını genişləndirir. Tədqiqat obyektı olan nünunələr içərisindən quraqlıq və duz stresindən sonra xlorofil "a"-nın "b"-yə olan yüksək nisbəti 7 nünunədə: Standart Qarabağda; kataloq 5-də olan *leucomelan*; k-7-də *mutico-leucurum*-da; k-40-da olan *coerulescens*; k-87-də olan *melanopus*; k-133-də *niloticum*; k-43-də olan *mutico-coerulencens*; k-54-də olan *obscurum*-u göstərmək olar.

Hər iki stresə (quraqlıq, duz) davamlı 9 nünunə ayrılmışdır: Standart Qarabağ; kataloq 10-da göstərilən *mutico-hordeiforme*; k-40-da olan *coerulescens*; k-44-də *mutico-lubicum*; k-87-də *melanopus*; k-134-də *murciense*; k-43-də *mutico-coerulencens*; k-45-də *mutico-lybicum*-u, k-73-də *lybicum*-u göstərmək olar. (Cədvəl 1, Şəkil).

Şəkil 1. İki stresə quraqlıq, duz davamlı nünunələr: St Qarabağ. k-10-*Mutico hordeiforme*, k-40- *Coerulescens*, k-44-*Mutico lybicum*, k-87-*Melanopus*, k-134-*Murciense*, k-43-*Mutico coerulescens*, k-45-*Mutico lybicum*, k-73-*Lybicum*



Keyfiyyətli buğda ilk növbədə zülal, kleykovina və sedimentatsiya göstəricisinə malik olmalıdır. Tədqiqat obyektı olan nünunələrin dənələrində fiziki göstəricilər, kleykovinanın miqdarı və keyfiyyəti, sedimentasiya çöküntüsü təyin edilmişdir. Şüşəvarilik və 1000 dənin kütləsinə görə alınan nəticələr, qənaətbəxş olmuşdur. Öyrənilən 51 nünunədən 30-da 1000 dənin kütləsi 50 qr-dan çox (v. *coerulescens* 55.2qr, v. *mutico-lubicum* 54.0 qr v. *muciense* 52.1 qr və s.) olmuşdur. Şüşəvarilik əsasən 77-99% arasında dəyişmişdir. 17 nünunədə kleykovinanın miqdarı 35%-dən yuxarı (v. *lybicum* kleykovinanın miqdarı 40%, KDƏ 100; v. *niloticum* 43,5%, KDƏ-95; v. *leucomelan* 36,8%, KDƏ-85; v. *hordeiforme* 37%, KDƏ-95və s.) olmuşdur. Araşdırmalara əsasən yüksək fiziki göstəricilərə malik olan genotip seçilmiş, standart kimi götürülmüş Qarabağ sortunun göstəricilərinin nəticələri ilə birlikdə cədvəl 2-də verilmişdir.

Bərk buğda nümunələrinin yerli və intraduksiya olunmuş növmüxtəlifliklərinin yüksək göstəricilərinə görə seçilmiş nümunələri

Cədvəl 2.

Kataloq №	Nümunənin adı	Fiziki göstəricilər		Kleykovinanın miqdarı və keyfiyyəti			
		Şüşəvarilik %-lə	1000 dənin kütləsi qr-la	Dartılma sm	Miqdar %-lə	KDƏ	Sedimentasiya ml
St	Qarabağ	77	50.8	7	24.0	100	17
10	Obscurum	98	49.0	10	38.1	100	16
40	Ceurulescens	99	55.2	7	36.3	100	14
44	Mutico lybicum	81	52.8	7	26.5	97.5	14
87	Melanopus	78	48.8	9	30.0	105	9
134	Murciense	84	52.1	6	20.0	110	14
43	Mutico-coerulencens	93	50.0	10	33.3	110	16
45	Mutico-lubicum	82	54.0	8	20.0	120	13

Öyrənilən buğda genotiplərinin əlamətləri seleksiya proqramlarına daxil edilərək, yüksək məhsuldar nümunələrə nail olmaq üçün seleksiyaçılara kömək məqsədi daşıyır.

Beləliklə, yarpaqların plastid aparatında baş verən dəyişmələrə əsaslanaraq müəyyən edilmişdir ki, öyrənilən bərk buğda nümunələrindən Standart Qarabağ; kataloq 10-da göstərilən *mutico-hordeiforme*; k-40-da olan *coerulencens*; k-44-də *mutico-lubicum*; k-87-də *melanopus*; k-134-də *muciense*; k-43-də *mutico-coerulencens*; k-45-də *mutico-lubicum* hər iki steresə davamlı nümunələrdir və onlardan davamlılıq istiqamətində aparılan seleksiya proseslərində donor kimi istifadə etmək olar.

ƏDƏBİYYAT SİYAHISI

1. R.T.Əliyev. Bitkilərin stres amillərə davamlılığının fizioloji metodlarla diaqnostikası. Genetik Ehtiyatlar İnstitutunun elmi əsərləri, Bakı, I cild, s. 504-512, 2009
2. Əliyev R.T., Axundova E.M., Hacıyeva Ş.İ. Buğdanın müxtəlif genotiplərinin quraqlıq stresinə davamlılığının fizioloji göstəricilərə görə qiymətləndirilməsi. Azərbaycan Aqrar elmi. № 1-3, s.86-88, 2007
3. Cavadova L.H., Hacıyeva Ş.İ. və b. Müxtəlif buğda sortlarının abiotik streslərə davamlılığının qiymətləndirilməsi. Pədoqoji Universitet xəbərləti. Təbiət elmləri seriyası. Bakı № 3, s.38-40, 2008
4. Əliyev R.T., Hacıyeva Ş.İ. və b. Müxtəlif buğda genotiplərinin əlverişsiz mühit şəraitinə davamlılığının qiymətləndirilməsi. Genetik Ehtiyatlar İnstitutunun elmi əsərləri. I cild, s.40-46, 2009
5. Б.Б.Гиясидинов, Б.А.Солиева, Х.А.Абдуллаев, Х.Х.Каримов. Интенсивность фотосинтеза в зависимости от расположения листьев на кусте тонковолокнистого хлопчат-ника / Достижения современной физиологии растений: теоретические и прикладные аспекты. Душанбе, с.21-22, 2008 (B.B.Qiyasiddinov, B. A.Saliyeva, X.A.Abdullayev, X.X.Karimov. Intensivnost fotosinteza v zavisimosti ot raspologeniya listyev na kuste tonkovoloknistovo xlapchatnika / Dostijeniya sovremennoy fiziologii rasteniy teoreticheskiye i prikladnaye aspekti. Duşanbe, str. 21-22, 2008,)
6. Э.А. Гончарова. Оценка устойчивости к разным стрессам плодово-ягодных и овощных культур. В. кн. «Диагностика устойчивости растений к стрессовым воздействиям (методические указания)». Л., с.46-62, 1988 (E.A.Qançarovaş Otsenka ustoıçivosti k raznum stressam plodovo-yaqodnix u ovoşnix kultur. V. Kn. Diagnostika ustoıçivosti rasteniy k stressovim vozdeystiviyam (metodiçeskiye ukazaniye). L., str.46-62, 1988)
7. В. П. Данильченко, Л.Р. Торжинская. Оценка качества зерна в хозяйствах и на хлебоприемных предприятиях: Киев: Урожай, С. 82-83, 1990 (V.P.Donilçenko, L.R.Torjinskaya. Otsenka kaçestva zerna v xozyaystvax i na xlebopriyemnix predpriyatiyax: Kiyev:Urajay, str.82-83, 1990)
8. В.Н.Васхнил, И.И.Созинов, и.д.Методы Оценки технологических качеств зерна. Москва с.72-73, 1971 (V.N.Vasxnil, İ.İ.Sozinov, i.d., Metodi otsenki texnoloqıçeskix kaçestv zerna. Moskva str. 72-73, 1971)

UOT: 547.458.81

SYNTHESIS AND OPTICAL CHARACTERIZATION OF COCR-LDHS USING DIFFERENT CONCENTRATED BASE SOLUTIONS ($C_{\text{NaOH}} = 10\text{M}$ AND 20M)

Ofeliya O. BALAYEVA^{1*}, Abdulsaid A. AZIZOV¹,
Mustafa B. MURADOV², Goncha M. EYVAZOVA²

¹Department of Chemistry, Baku State University
Baku, AZERBAIJAN

²Department of Physics, Baku State University
Baku, AZERBAIJAN
ofeliya1989@inbox.ru

ABSTRACT

Cobalt chromium based layered double hydroxides (CoCr-LDHs) were synthesized using different concentrated NaOH solution ($C=10\text{M}$ and 20M). X-ray powder diffraction (XRD), Ultraviolet-visible (UV-Vis) and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy were used to characterize the physicochemical properties of obtained solid materials. It was found that the concentration of alkaline solution has a strong influence on the crystal structure and optical properties of layered structures.

Keywords: CoCr-LDHs; extremely concentrated base solutions, optical properties.

MÜXTƏLİF QATILIQLI ($C_{\text{NaOH}} = 10\text{M}$ VƏ 20M) QƏLƏVİ MƏHLULUNDAN İSTİFADƏ ETMƏKLƏ COCR-LİH-LƏRİNİN ALINMASI VƏ OPTİK XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI

XÜLASƏ

Kobalt və xrom əsasında laylı ikili hidroksidlər (CoCr-LİH) müxtəlif qatılıqlı NaOH ($C=10\text{M}$ və 20M) məhlullarından istifadə edilməklə sintez olunmuşdur. Alınmış nümunələrin fiziki-kimyəvi xassələri Rentgen difrakto-metri (RD), Ultrabənövşəyi-görünən (UB-Gör) və İnfraqırmızı (İQ) spektroskopiya ilə tədqiq olunmuşdur. Məlum olmuşdur ki, qələvi məhlulun qatılığı alınmış laylı birləşmələrin kristal quruluşuna və optiki xassələrinə güclü təsir göstərir.

Açar sözlər: CoCr-LİH; həddən artıq qatı qələvi məhlulu; optiki xassələr.

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СОСР- СДГ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ С РАЗЛИЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ($C_{\text{NaOH}} = 10 \text{ M}$ И 20 M)

РЕЗЮМЕ

Слоистые двойные гидроксиды на основе хрома и кобальта (CoCr-СДГ) были синтезированы с использованием щелочных растворов с различной концентрации NaOH ($C = 10\text{M}$ и 20M). Для характеристики физико-химических свойств полученных твердых материалов были использованы рентгеновская порошковая дифракция (XRD), ультрафиолетовая (УФ) и инфракрасная (ИК) спектроскопия. Было установлено, что концентрация щелочного раствора оказывает сильное влияние на кристаллическую структуру и оптические свойства слоистых структур.

Ключевые слова: CoCr-СДГ; концентрированные щелочного растворы, оптические свойства

Introduction

Layered double hydroxides (LDHs) have received considerable attention due to their specific layered structure [1]. These promising materials have a wide potential applications in catalysts [2, 3], ion-exchange and adsorption by their high anion- and cation- exchange capacities [4-6], pharmaceuticals [7-9], biochemistry [10, 11], photochemistry [12], electrochemistry [13], etc. The CoCr-LDH is one of the layered hydrotalcite material displays excellent electro-

catalytic activities and long-term stability for OER in 0.1 M KOH solution [13]. The OER activity of CoCr-LDH is among the best of Co-based materials. Especially, the current density at high potential region achieved by CoCr LDH surpasses that of commercial RuO₂ catalyst [13]. Different compositions of CoCr-LDH were electrochemically deposited and their supercapacitor properties in three- and two-electrode (asymmetric, with reduced graphene-oxide (RGO)) configurations have been examined [14]. It turned out that the asymmetric capacitor consisting of CoCr-LDH and RGO electrodes exhibited excellent power density. The electrodeposited amorphous CoCr-LDHs were found to be electrochemically active in 1 M KOH, exhibiting Faradaic capacitance of as high as 250 Fg⁻¹ [14]. But there are extremely few works in synthesis, physicochemical characterization depending on the precipitation concentration and application of CoCr-LDH. In this paper we report first time the synthesis of Co-Cr LDH applying extreme condition and characterization.

2. Experimental

2.1. Reagents, materials, methods and characterization

Analytical grade chemicals of Co(NO₃)₂·6H₂O, Cr(NO₃)₃·9H₂O and NaOH were used without further purification. For the preparation of Co₃Cr- layered double hydroxides (Co₃Cr-LDHs) 3:1 ratios of Co(NO₃)₂·6H₂O and Cr(NO₃)₃·9H₂O were separately dissolved in distilled water and mixed these two solutions. 10 M (and 20M) of NaOH solution were added dropwise to the mixed and heated at 80-90°C for 7 days. The obtained suspensions were continuously washed with distilled water and dried at ambient condition at room temperature.

The optical properties of the obtained samples were characterized by Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer (Varian 36000) using KBr and Ultraviolet spectrometer (UV-Vis) (Specord 250).

3. Results and discussion

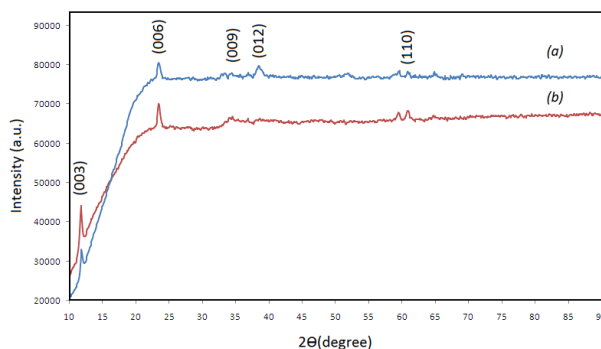
3.1. Structural properties

The XRD patterns of CoCr-LDHs obtained using 10M and 20M of NaOH are shown in Fig. 1. Both samples show 5 reflections along (003), (006), (012) and (110) planes which correspond to the JCPDS Standard Card no. 38-0487 [15]. The observed diffraction patterns indicate promising results which all peaks correspond to LDH structures. There are no phase impurity or additional peaks corresponding to α - and β - Co(OH)₂ detected by XRD. [16]. The XRD pattern of CoCr-LDH_{10M} shows high-intensity peaks while this intensity decreased for CoCr-LDH_{20M} sample (Fig.1).

We have observed that, the LDH compounds containing two metal ions with similar ionic radii crystallize better using high concentrated base solution. In our practice this crystallization manifested itself more clearly with 10M of NaOH solution. The intensity of diffraction peaks, lamellae distance in a structure and the average particle size has also been increased with 10 M of NaOH solution. The average particle size has been calculated by Debye-Scherrer equation:

$$D = \frac{\alpha\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (5)$$

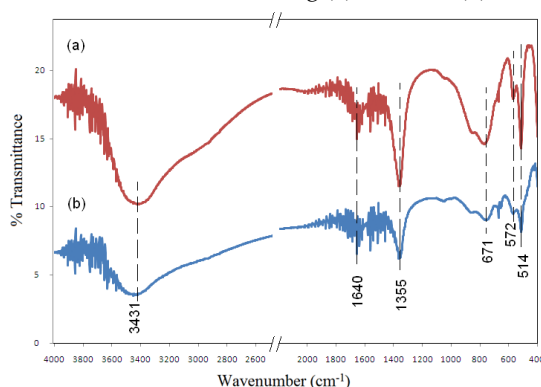
Where, D- is the particle diameter, α - is the Scherrer constant (0.9), λ - the X-ray wavelength (1.5418 Å), and β - is the line broadening at half the maximum intensity (FWHM).

Fig.1. XRD pattern of CoCr-LDH obtained using a) 20M and b) 10M of NaOH solution.**Table 1.** Structural parameters for CoCr-LDH obtained using 10M and 20M of NaOH solution, determined by XRD patterns.

Parameters (nm)	CoCr-LDH _(10M)	CoCr-LDH _(20M)
D (particle size)	16.69	11.13
No. of layers in one particle	~6	~4
(003)- plane peak position (2θ)	11.7	11.8

3.2. Optical properties

The optical characterization of CoCr-LDHs has been carried out by FTIR and UV-Vis spectroscopy at room temperature. Similar infrared bands are observed from FTIR spectra of CoCr-LDH obtained different concentrated NaOH solution. The signals at 3431 cm^{-1} and 1640 cm^{-1} describe O-H stretching band and bending vibration of interlayer water molecules, respectively. The band at 1355 cm^{-1} showing interlayer NO_3^- anions [10] is more intensive for CoCr-LDH_{10M} sample. The strong absorption band at 1000 cm^{-1} for CoCr-LDH_{20M} can be assigned as hydrogen-bonded OH absorption of a hydroxy function has shifted to high frequency for CoCr-LDH_{10M} and CoCr-LDH_{20M} and observed with very low intensity. Co-O, Cr-O, O-Co-O and, or O-Cr-O and Co-O-Cr lattice vibrations are observed in low value of frequencies at 671 cm^{-1} , 572 cm^{-1} , 514 cm^{-1} and confirmed the formation of metal hydroxydes and LDH structures.

Fig.2. FTIR spectra of CoCr-LDH obtained using (a) 10M and (b) 20M of NaOH solution.

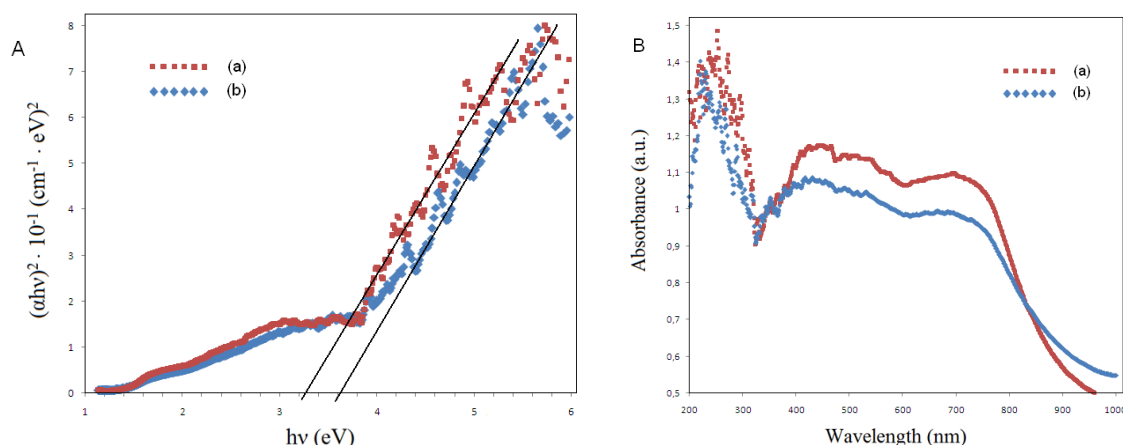
Optical properties of CoCr-LDH₁₀ and CoCr-LDH₂₀ compounds have also been studied at room temperature (25°C) by UV-Vis spectroscopy. Fig.3A and Table 2. shows three optical band gaps of layered structured samples while the high-value band gaps (3.27 eV for CoCr-LDH_{10M} and 3.61 eV for CoCr-LDH_{20M}) are attributed to the presence of NO_3^- groups in the LDH interlayer galleries [17]. The high-value band gap of CoCr-LDH_{10M} sample is lower than CoCr-LDH_{20M} which is explained by quantum confinement effect, consistent with the theoretical argument

made by Brus [18, 19]. This result is in good agreement with XRD results and particle sizes described in Table 1. The average particle size were estimated 16.69nm and 11.13nm for CoCr-LDH obtained using 10M and 20M of NaOH solution, respectively.

Table 2. Optical band-gap results of CoCr-LDH determined by UV-Vis.

Samples	E_{g1} (eV)	E_{g2} (eV)	E_{g3} (eV)
CoCr-LDH _{10M}	3.27	2.36	1.91
CoCr-LDH _{20M}	3.61	2.12	1.84

Fig.3. A) Variation of $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ and B) Absorbance spectra of CoCr-LDH obtained using (a) 10M and (b) 20M of NaOH solution.



4. Conclusions

In this paper we reported the synthesis of Co-Cr LDH using different concentrated NaOH ($C=10\text{M}$ and 20M) solution. We have observed that, the LDH compounds containing two metal ions with similar ionic radii crystallize better using high concentrated base solution. The intensity of diffraction peaks, lamellae distance in a structure and the average particle size has also been increased with 10 M of NaOH. The average particle size were estimated 16.69nm and 11.13nm for CoCr-LDH obtained using 10M and 20M of NaOH solution, respectively, which is in good agreement with UV-Vis. Three optical band gaps were observed for layered structured samples while the high-value band gaps (3.27 eV for CoCr-LDH_{10M} and 3.61eV for CoCr-LDH_{20M}) are attributed to the presence of NO_3^- groups in the LDH interlayer galleries.

Acknowledgements

This work was carried out at Baku State University (BSU) (Azerbaijan), department of Chemistry, sub-department of High Molecular Compounds Chemistry. This work was supported by the “BSU 50+50” University grant Foundation.

REFERENCES

- [1] Bukhtiyarova M.V., (2019). A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides. *Journal of Solid State Chemistry*, 269, 494-506.
- [2] Sipos P., Pálkó I., (2018). As-prepared and intercalated layered double hydroxides of the hydrocalumite type as efficient catalysts in various reactions. *Catalysis Today*, 306, 32-41.
- [3] Álvarez M.G., Plíšková M., Segarra M.A., Medina F., Figueras F., (2012). Synthesis of glycerol carbonates by transesterification of glycerol in a continuous system using supported hydrotalcites as catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 113-114, 212-220.

- [4] Lazaridis N.K., (2003). Sorption removal of anions and cations in single batch systems by uncalcined and calcined Mg-Al- CO_3 hydrotalcite. *Water, Air, & Soil Pollution*, 146, 127-139.
- [5] Liang X., Hou W., Xu J., (2009). Sorption of Pb(II) on Mg-Fe layered double hydroxide. *Chinese Journal of Chemistry* 27(10), 1981-1988.
- [6] Li F., Duan X., (2006). Applications of Layered Double Hydroxides. *Structure and Bonding*, 119, 193-223.
- [7] Li B., He J., Evans D.G., Duan X., (2004). Inorganic layered double hydroxides as a drug delivery system – intercalation and in vitro release of fenbufen. *Applied Clay Science*, 27, 199-207.
- [8] Del Arco M., Cebadera E., Gutierrez S., Martin C., Montero M.J., Rives V., Rocha J., Sevilla M.A., (2004). Mg, Al layered double hydroxides with intercalated indomethacin: synthesis, characterization, and pharmacological study. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 93, 1649-1658.
- [9] Nakayama H., Takeshita K., Tsuhako M., (2003). Preparation of 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid-intercalated layered double hydroxide and its physicochemical properties. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 92, 2419-2426.
- [10] Aisawa S., Takahashi S., Ogasawara W., Umetsu Y., Narita E., (2001). Direct intercalation of amino acids into layered double hydroxides by coprecipitation. *Journal of Solid State Chemistry*, 162, 52-62.
- [11] Nakayama H., Wada N., Tsuhako M., (2004). Intercalation of amino acids and peptides into Mg-Al layered double hydroxide by reconstruction method. *International Journal of Pharmaceutics*, 269, 469-478.
- [12] Xue J., Chen T., Meng Y., Zhou X., Pan G., Ni Zh., Xia Sh., (2019). Efficient detoxication of heterocyclics by layered double hydroxides contained different cobalt components as photocatalysts based on controllable application of active free radicals. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 371, 33-43.
- [13] Dong C., Yuan X., Wang X., Liu X., Dong W., Wang R., Duanc Y., Huang F., (2016). Rational design of cobalt-chromium layered double hydroxide as a highly efficient electrocatalyst for water oxidation. *Journal of Materials Chemistry A*, 4, 11292-11298.
- [14] Kiran S.K., Padmini M., Das H.T., Elumalai P., (2017). Performance of asymmetric supercapacitor using CoCr-layered double hydroxide and reduced graphene-oxide. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 21, 927-938.
- [15] Asiabi H., Yamini Y., Shamsayei M., (2018). Using cobalt/chromium layered double hydroxide nano-sheets as a novel packed in-tube solid phase microextraction sorbent for facile extraction of acidic pesticides from water samples. *New Journal of Chemistry*, 42, 9935-9944.
- [16] Balayeva O.O., Azizov A.A., Muradov M.B., Maharramov A.M., Amiraslanov I.R., (2018). Synthesis, modification and optical characterization of Co-Cr Layered Double Hydroxide. *Journal of Materials and Applications*, 7(2), 90-95.
- [17] Chai H., Xu X., Lin Y., Evans D.G., Li D., (2009). Synthesis and UV absorption properties of 2,3-dihydroxynaphthalene-6-sulfonate anion-intercalated Zn-Al layered double hydroxides. *Polymer Degradation and Stability*, 94, 744-749.
- [18] Brus L.E., (1984). Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: the size dependence of the lowest excited electronic state. *Journal of Chemical Physics*, 80, 4403-4409.
- [19] Balayeva O.O., Azizov A.A., Muradov M.B., Maharramov A.M., Eyvazova G.M., et al., (2017). Synthesis and physicochemical characterization of $\text{Cu}_x\text{S-Ni}_y\text{S}_z/\text{FNBR}$ and $\text{CuS-Ni}_y\text{S}_z/\text{FNBR}$ nanocomposites from b-NiS/FNBR by ion exchange method: (x=1; 1.8); (y=1; 3); (z=1; 4). *Materials Chemistry and Physics*, 201, 42-49.

UOT 547.022, 547.7, 547.8

THE INTERACTION OF 3-(3,5-DI-*tert*-BUTYL-4-HYDROXYPHENYL)-1-PHENYLPROP-2-EN-1-ONE WITH N-NUCLEOPHILES

AYTEN R.ASGAROVA

Baku State University, AZ 1148, Z.Khalilov str. 23,

Baku, AZERBAIJAN

rayten507@mail.ru

ABSTRACT

Using condensation of acetophenone with 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzaldehyde, in the presence of methanol in acidic media 6-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-1-phenylprop-2-en-1-on was synthesized. By the interaction of 6-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-4-phenylpyrimidine-2(1H)-thione, that is important derivative of sterically-hindered phenols, with thiocarbamide, semicarbazide and thiosemicarbazide in ethanol solution under microwave irradiation various five- and six-membered heterocyclic chalcone derivatives were obtained at first time. The antimicrob and antifungisid properties of some of synthesized compounds was checked up in comparison with widely used ethanol, furacilin and nitrofungin. . The samples has intensive antimicrobial properties. Some compounds show destructive action on *Candida albicans* in 1:200 dilution for 10 minutes. Structures of synthesized 6-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxy-phenyl)-4-phenyl-pyrimidine-2-(1H)-thione, 5-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-3-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-carboxamide and 5-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-3-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-carbotioamide confirmed by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy.

Keywords: chalcone, nucleophilic addition, sterically-hindered phenols.

3-(3,5-DI-*üçlü*-BUTİL-4-HİDROKSİFENİL)-1-FENİLPROP-2-EN-1-ONUN N-NUKLEOFİLLƏRLƏ QARŞILIQLI TƏSİRİ

XÜLASƏ

Asetofenonun 3,5-di-*üçlü*-butil-4-hidroksibenzaldehyd ilə metanol iştirakında turş mühitdə reaksiyasından 6-(3,5-di-*üçlü*-butil-4-hidroksifenil)-1-fenilprop-2-en-1-on alınmışdır. Fəza-çətin fenolların əhəmiyyət kəsb edən törəməsi olan, 6-(3,5-di-*üçlü*-butil-4-hidroksifenil)-4-fenilpirimidin-2(1H)-tionun tiokarbamid, semikarbazid və tiosemikarbazidlə qarşılıqlı təsirindən ilk dəfə olaraq xalkonların müxtəlif altı və beşüzvlü heterotsiklik törəmələri alınmışdır. Sintez olunmuş birləşmələrin bəzilərinin antimikrob və antifunqisid xassələri geniş istifadə olunan etanol, furasilin və nitrofunqin ilə müqayisədə tədqiq edilmişdir. Nümunələr yüksək antimikrob xasəyə malik olduğu aşkarlanmışdır. Bəzi nümunələr isə *Candida albicans* göbələyinə qarşı destruktiv təsiri 1:200 durulaşma nisbətində 10 dəqiqə ərzində əldə edilmişdir. Alınmış 6-(3,5-di-*üçlü*-butil-4-hidroksi-fenil)-4-fenil-pirimidin-2-(1H)-tion, 5-(3,5-di-*üçlü*-butil-4-hidroksifenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1H-pirazol-karboksamid və 5-(3,5-di-*üçlü*-butil-4-hidroksi-fenil)-3-fenil-4,5-dihidro-1H-pirazol-karbotioamidin quruluşları ^1H və ^{13}C NMR spektroskopiyası vasitəsilə təsdiq olunmuşdur.

Açar sözlər: xalkon, nukleofil birləşmə, fəza-çətin fenol.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3-(3,5-ди-ТРЕТ-БУТИЛ-4-ГИДРОКСИ-ФЕНИЛ)-1-ФЕНИЛПРОП-2-ЕН-1-ОНА С N-НУКЛЕОФИЛАМИ

РЕЗЮМЕ

Путем взаимодействия 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзальдегида с ацетофеноном в присутствии метанола в кислой среде был синтезирован 6-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)-4-фенилпириимидин-2(1H)-тион. Впервые, взаимодействием 6-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)-4-фенил-пириимидин-2(1H)-тиона, который является практически-значимым производным пространственно-затрудненных фенолов, с тиокарбамидом, семикарбазидом и тиосемикарбазидом получены различные шести и пятичленные гетероциклические производные халконов. Некоторые из полученных производных протестированы на степень антимикробной и антифунгицидной активности. Выявлено, что образцы обладают высокой степенью антимикробной активности. А некоторые соединения в течение 10 минут демонстрируют деструктивное действие

против грибов *Candida albicans* при разбавлении 1:200. Структуры полученных -(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)-4-фенил-пиримидин-2-(1H)-тиона, 5-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)-3-фенил-4,5-дигидро-1H-пиразол-карбоксамид и 5-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)-3-фенил-4,5-дигидро-1H-пиразол-карботиамида подтверждены методами ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии.

Ключевые слова: халкон, нуклеофильное присоединение, пространственно-затрудненный фенол.

Introduction

Chalcones, that are α,β -unsaturated ketones, have wide range of synthetic opportunities, that provided by the presence of two reactive electrophilic centers. Reactions of chalcones with various C,N,S- nucleophiles allow for obtaining of various carbo- and heterocyclic compounds, that are potential biologically active compounds. As a rule, in these reactions the Michael's nucleophilic addition of nucleophile to chalcone takes place first. β -adducts, that are capable to suffer various transformations, forming different character structures. Chalcone derivatives show anti-inflamator [1], cardiovascular [2], anticancer [3], анти-HIV [4] activity. Also functionalized products are perspective substrates for future synthesis. It must be noted, that by variation of conditions of process it's possible to synthesize various products selectively.

Research method and research

Spectra NMR ^1H , ^{13}C recorded on Bruker-300 (300 MHz) of system AVANCE (solvent DMSO- d_6). Thin layer chromatography was carried out on Silufol.

(E)-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-1-phenylprop-2-en-1-on (1). This compound was synthesized by reflux of 3,5-di-tert-butyl-benzaldehyde (4.3 mmol) with acetophenone (4.3 mmol) in methanol (10 ml) in the presence of catalytic amount of sulfuric acid for three hours. Then, reaction mixture cooled. After procedures, yellow crystals precipitated, washed with distilled water and dried in dessicator. Yield 67%.

6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-4-phenylpyrimidin-2(1H)-thion (2). (E/Z)-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-1-phenylprop-2-en-1-on (1) (1 mmol) was added to thiocarbamide (0.2 mmol) and mixed with catalytic amount of three-fluorine-acetic acid. Reaction mixture stirred in microwave for 2 min. Yellow crystals were precipitated. Yield 62.5%; m.p. 128°C.

5-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-3-phenyl-3,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamide (3): 0.14 g of semicarbazide hydrochloride and 10 ml of ethanol were added to 0.4 g of chalcone (1). After stirring and reflux for 3 hours colorless crystals precipitated. They were filtered, washed with excess of ethyl alcohol and water. Procedures were repeated several times. Yield 56%; m.p. 252°C.

^1H NMR (DMSO- d_6 , δ , ppm): 1.38 (s, 18H, 6CH₃); 3.05 (dd, 1H, CH₂, $^3J_{\text{H-H}}=12.9$); 3.75 (dd, 1H, CH₂, $^3J_{\text{H-H}}=5.7$); 5.35 (dd, 1H, CH₂, $^3J_{\text{H-H}}=6.9$); 6.51 (s, 2H, NH₂); 6.87 (s, 1H, OH_{ar}); 6.96 (s, 2H, 2Ar-H); 7.41-7.83 (m, 5H, 5Ar-H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6 , δ , ppm): 30.79 (6CH₃), 34.94 (2C_{tert}), 43.00 (CH₂), 60.32 (CH), 121.79 (2CH_{arom}), 126.90 (2CH_{arom}), 129.39 (2CH_{arom}), 130.02 (CH_{arom}), 132.18 (C_{ar}), 134.96 (C_{ar}), 139.67 (C_{ar}), 151.13 (N=C_{tert}), 153.23 (O-C_{ar}) 155.56 (NC=O).

5-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-3-phenyl-3,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carbotioamide (4): 0.27 g of thiosemicarbazide and 20 ml of ethanol were added to 1 g of chalcone (1). 4 drops of sulfuric acid also were added to mixture. After stirring and reflux for 2 hours colorless

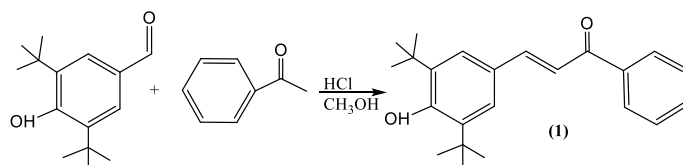
crystals precipitated. They were filtered, washed and recrystallized from ethyl alcohol. Procedures were repeated several times. Yield 32 %; m.p. 255°C.

^1H NMR (DMSO- d_6 , δ , ppm): 1.37 (s, 18H, 6CH₃); 3.21 (dd, 1H, CH₂); 3.84 (dd, 1H, CH₂), 5.88 (d, 1H, CH, $^3J_{\text{H-H}} = 10.5$); 6.87 (s, 1H, OH_{ar}); 6.98 (s, 2H, 2Ar-H); 7.40-8.00 (m, 7H, 5Ar-H+NH₂); 12.05 (s, 1H, NH).

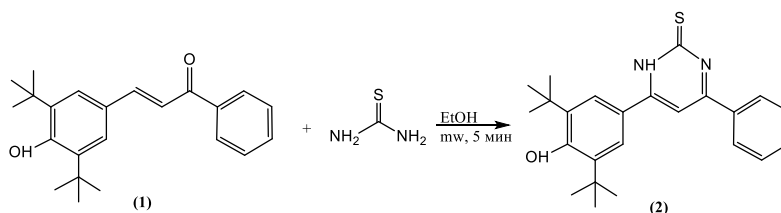
^{13}C NMR (DMSO- d_6 , δ , ppm): 30.81 (6CH₃), 34.93 (2C_{tert}), 42.86 (CH₂), 63.30 (CH), 122.35 (2CH_{arom}), 127.56 (2CH_{arom}), 129.19 (2CH_{arom}), 130.97 (CH_{arom}), 131.46 (C_{ar}), 133.86 (C_{ar}), 139.35 (2C_{ar}).

Discussion of research method and its results

By the known method [5] using condensation of acetophenone with 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzaldehyde, in the presence of methanol in acidic media, we synthesized 3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-1-phenylprop-2-en-1-one (1).

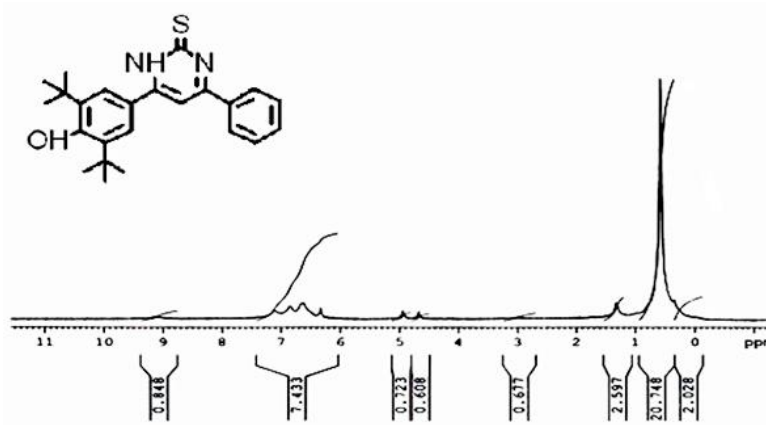


Continuing the investigations of chalcone derivatives, containing sterically – hindered phenol fragment, we carried out the direct synthesis by using 3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-1-phenylprop-2-en-1-one. First area is the interaction of 3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-1-phenylprop-2-en-1-one with thiocarbamide in ethanol solution under microwave irradiation. The reaction undergo in direction of forming thion 2.



Structure of synthesized compound (2) 6-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-4-phenylpyrimidine-2(1H)-thione (2) was confirmed by nuclear magnetic resonance (Pic.1).

Pic. 1. ^1H NMR spectrum of compound (2).



As we see from ^1H NMR spectra, signals on 0.61 ppm, 4.67 ppm, 4.98 ppm and 9.71 ppm absolutely fully characterize the protons of *tert*-butyl groups, OH-, CH- and NH-groups respectively. Although, the multiplet of 6.31-7.28 ppm characterizes seven protons of aromatic ring.

The same interaction of chalcone (1) with thiosemicarbazide and carbazide undergo on direction of obtaining of heterocyclic compounds (3-4).

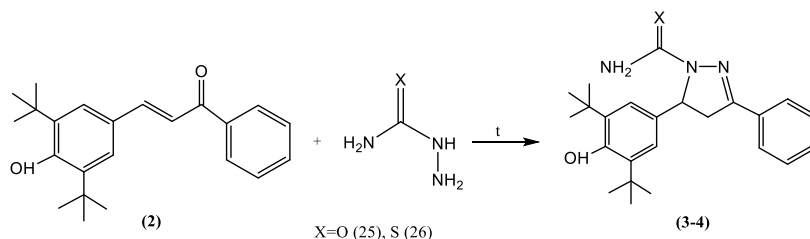
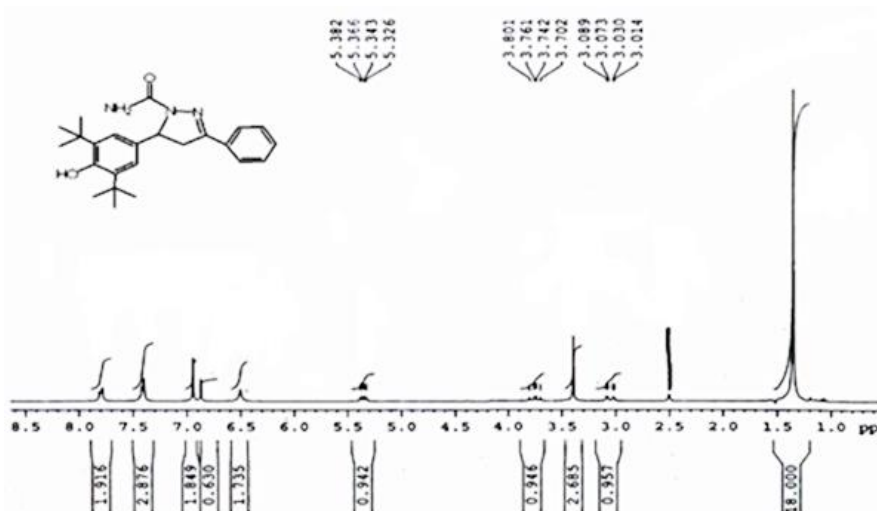


Table 1. Some physical-chemical characteristics of compounds (2-4) .

No	Molecular formula	Molecular weight, Mr	m.p. °C	Yield, %	R _f
2	C ₂₄ H ₂₈ N ₃ OS	392.56	128	62.5	0.70
3	C ₂₄ H ₃₁ N ₃ O ₂	393.53	252	56	0.66
4	C ₂₄ H ₃₁ N ₃ OS	409.59	255	32	0.76

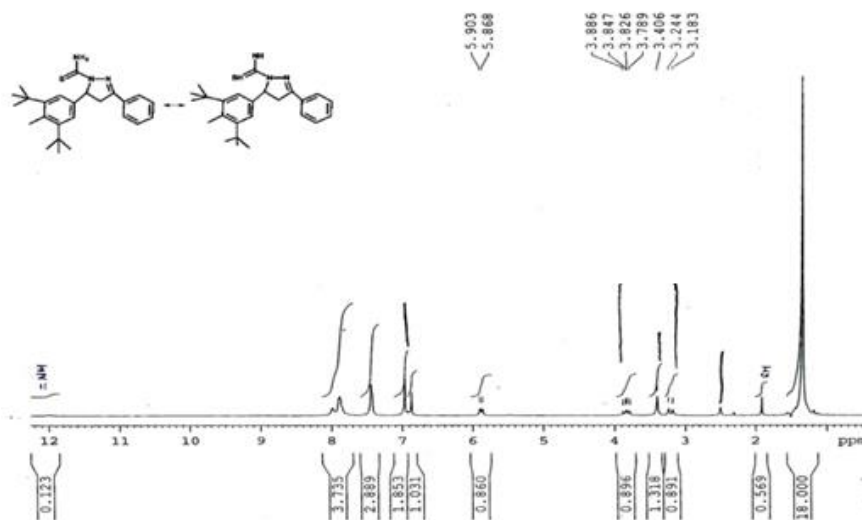
Structures of synthesized 5-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-3-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-carboxamide (3) and 5-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-3-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-carbotioamide (4) confirmed by methods of ^1H and ^{13}C NMR spectroscopies.

Pic. 2. ^1H NMR spectrum of compound (3).

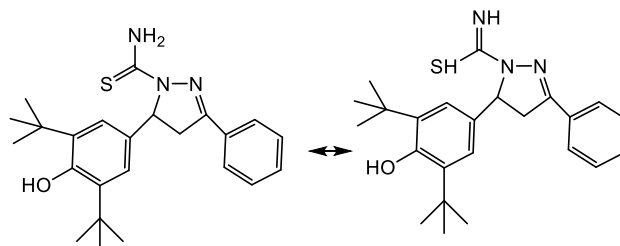


The reason of displacement of signals of aminogroups to stronger area of spectrum (6.51 ppm) may be related by the presence of water in deuterium solvent (DMSO).

As we see the signals fully identify structure of synthesized compound (3): singlet on 1.38 ppm corresponds to 18 protons of six methyl groups of *tert*-butyl fragment, dublets at 3.05 ppm is for proton of first CH₂, at 3.75 ppm of proton of second CH₂ and at 5.35 ppm of proton of third CH₂-groups, singlets at 6.51 ppm correspond to protons of aminogroup, at 6.87 ppm of proton of aromatic hydroxyl and at 6.96 ppm of two protons of aromatic ring, and at last multiplet signal at 7.41-7.83 ppm characterizes five protons of aromatic ring.

Pic. 1. ¹H NMR spectrum of compound (4)

Also, comparing proton spectra of synthesized derivatives (3) and (4) we established that, protons of NH₂-group of (3) appear as singlet on 6.51 ppm, but same proton signals for (4) displaced to weaker area of magnetic field (7.82 ppm), that can be the result of various electron density distribution depending on the nature (electronegativity) of involved atom. We would also like to emphasize that proton distribution of chalcone derivative (4) show that in NMR analyzed sample contain tautomeric forms of compound.



We supposed that by the reason of presence various types of functional groups and heterocyclic fragments, synthesized new compounds are potential vectors of physiological properties. For confirming this assumption we have studied antibacterial and antifungal activities of synthesized compounds (3) and (4). From these samples we prepared 1% solutions in DMSO and after that diluted each sample in ratio: 1:100, 1:200, 1:400, 1:800 (I, II, III, IV).

Antimicrob action of these compounds investigated in comparison with widely used ethanol, furacilin and nitrofungin. As test-culture the gramm-positive – (*St.aureus*), *Pseudomonas aeruginosa*, the gramm-negative - (*E.coli*). fungies - *Cand.albicans* were chosen. For bacteria growth agar-agar, for fungi growth *Saburo* were used. Bacteria crops held out in thermostate for 24 hours at 37°C, a fungi crops for 48 часов at 28°C.

In time for experimental, 1 drop of emulsion, contained 500 mln. microbial parts in 1 ml, was added in each test tube (in each individual dilution). From each test tube, the sows realized every 10-20 minutes in time for 1 hour. The results of antimicrobial and antifungisid investigations of compounds (3) and (4) presented in table. 3. As we see, the sample (3) has more intensive antimicrobial properties. This compound show destruction action on *Candida albicans* in 1:200 dilution for 10 minutes, instead of solvent DMSO begin to act only after 40 minutes in dilution 1:200.

Table 2. Antimicrobial action of synthesized compounds

Test-cultures	Exposition time (min)	Investigated compounds							
		3				4			
		I	II	III	IV	I	II	III	IV
<i>St.aureus</i>	10	-	+	+	+	-	+	+	+
	20	-	+	+	+	-	+	+	+
	40	-	+	+	+	-	-	+	+
	60	-	-	+	+	-	-	+	+
<i>Ps.aeruginoza</i>	10	-	+	+	+	+	+	+	+
	20	-	+	+	+	-	+	+	+
	40	-	+	+	+	-	-	+	+
	60	-	-	+	+	-	-	+	+
<i>E.coli</i>	10	-	+	+	+	-	+	+	+
	20	-	+	+	+	-	+	+	+
	40	-	+	+	+	-	-	+	+
	60	-	-	+	+	-	-	+	+
<i>Cand.albican</i>	10	-	-	+	+	-	-	+	+
	20	-	-	+	+	-	-	+	+
	40	-	-	+	+	-	-	+	+
	60	-	-	+	+	-	-	+	+

The legend: I (1:1000), II (1:2000), III (1:4000), IV (1:8000) dilution, "+" destruction completed, "-" destruction incompleting

Table 3. Antimicrobial action of controled compounds

Test-culture	Exposition time (min)	Investigated compounds															
		DMSO				Ethanol				Nitrofungin				фурацилин			
		1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
<i>St.aureus</i>	10	-	+	+	+	-	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+
	20	-	+	+	+	-	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+
	40	-	+	+	+	-	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+
	60	-	+	+	+	-	+	+	+	-	-	+	+	+	+	+	+
<i>Ps.aeruginoza</i>	10	-	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+
	20	-	+	+	+	-	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+
	40	-	+	+	+	-	+	+	+	-	+	+	+	-	+	+	+
	60	-	+	+	+	-	+	+	+	-	-	+	+	-	+	+	+
<i>E.coli</i>	10	-	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	+	-	+	+	+
	20	-	-	+	+	-	+	+	+	-	-	-	+	-	+	+	+
	40	-	-	+	+	-	+	+	+	-	-	-	+	-	+	+	+
	60	-	-	+	+	-	+	+	+	-	-	-	+	-	+	+	+
<i>Cand.albicans</i>	10	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	20	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	40	-	-	+	+	-	-	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+
	60	-	-	+	+	-	-	+	+	-	+	+	+	+	-	+	+

The legend: I (1:1000), II (1:2000), III (1:4000), IV (1:8000) dilution, "+" destruction completed, "-" destruction incompleting

REFERENCES

1. Dhar R., Kimseng R., Chokchaisiri R., Hiransai P. Utaipan T. Suksamran A., Chunglok W., 2,4-dihydroxy-3',4',6'-trimethoxychalcone from chromolaena odorata possesses anti-inflammatory effects via inhibition of NH-kB and P38 MAPK in lipopolysaccharide-activated PAW, *Immunopharmacology and immunotoxicology*, vol. 40, No 1, p.43-51, 2018.
2. Malhotra V., Pathak S., Rajendra M., Mukerjee D., Shanker K. Substituted pyrazolidines and their cardiovascular activity, *Indian Journal of chemistry, Section B – Organic and medicinal chemistry*, Vol. 41, No 6, p.1310-1313, 2002.
3. Gondru R., Saini R., Vaarla K., Singh S., Sirazzu N., Bavantula R., Saxena A.K. Synthesis and characterization of chalcone-pyridinium hybrids as potential anti-cancer and anti-microbial agents, *chemistry select*, Vol. 3, No 5, p.1424-1431, 2018.
4. Ahsan S., Ahman I., Sara M. Anti-HIV cytotoxicity enzyme inhibition and molecular docking studies of quinoline based chalcones as potential non-nucleoside reverse transcriptase inhibitors (NNRT), *Bioorganic Chemistry*, Vol. No 65, p.175-182, 2016.
5. Katsumi I., Kondo H., Fuse Y., Yamashita K., Hidaka T., Hosoe K., Takeo K., Yamashita T., Watanabe K. Studies on styrene derivatives. II. Synthesis and antiinflammatory activity of 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxystyrenes, *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, Vol. 34, No 4, p.619-1627, 1986.

UOT: 547.587.11:615.212.4

ANTİBAKTERIAL TSİKLİK BİSİMİDLƏRİN BİOLOJİ AKTİV POLİMER ƏLAVƏLƏR KİMİ İSTİFADƏ OLUNMASI YOLLARININ TƏDQIQI

A.İ. ƏLİXANOVA

AMEA Polimer Materialları İnstitutu
AZ 5004 Sumqayıt şəh., S.Vurğun küç., 124
aygun81@mail.ru

XÜLASƏ

Təqdim olunan işdə Dils-Alder reaksiyası əsasında sintez edilən tsiklik bisimidlərdən bioloji aktiv əlavələr kimi istifadə olunmaqla akrilonitril-butadien-stirol (ABS) əsaslı bioloji aktiv kompozisiya materialları alınmış, onların fiziki-mexaniki və antibakterial xassələri tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, 0.5% miqdarında antibakterial əlavələr ABS əsaslı kompozisiya materiallarının fiziki-mexaniki xassələrinə təsir etmədiyi və ya çox az təsir etdiyi halda onlarda antibakterial xassələrinin yaranmasına səbəb olur. Alınmış yeni antibakterial kompozisiya materiallarının funqisid xassələr daşması onlardan göbələklərin təsirinə qarşı davamlı məmulatların hazırlanmasında istifadə olunmasına imkan verir.

Açar sözlər: antibakterial polimer əlavələri, antibakterial kompozisiya materialları, bisimidlər.

INVESTIGATION OF THE WAYS OF USING ANTIBACTERIAL CYCLIC BISIMIDES AS BIOLOGICALLY ACTIVE POLYMER ADDITIVES

ABSTRACT

In this work biologically active composition materials based on acrylonitrile butadiene styrene (ABC) have been obtained using synthesized cyclic bisimides on the Diels-Alder reaction as biologically active additives, their physical-mechanical and antibacterial properties have been studied. It was found that antibacterial additives in the amount of 0.5% did not affect the physical-mechanical properties of composition materials based on ABC or slightly influence on their formation of antibacterial properties. Carrying out of fungicidal properties of obtained new antibacterial composition materials allows them to be used for the production of resistant products from fungus.

Key words: antibacterial polymer additives, antibacterial composition materials, bisimides.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПУТИ ПРИМЕНЕНИЯ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ БИСИМИДОВ В КАЧЕСТВЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ДОБАВОК

РЕЗЮМЕ

В представленной работе биологически активные композиционные материалы на основе акрилонитрил-бутадиен-стирол (АБС) были получены с использованием циклических бисимидов синтезированных по реакции Дильса-Альдера, изучены их физико-механические и антибактериальные свойства. Было установлено, что антибактериальные добавки в количестве 0.5% не влияют на физико-механические свойства композиционных материалов на основе АБС или очень мало влияют на их антибактериальные свойства. Осуществление полученных новых антибактериальных композиционных материалов фунгицидными свойствами позволяет использовать при изготовлении изделий, устойчивых к воздействию грибов.

Ключевые слова: антибактериальные полимерные добавки, антибактериальные композиционные материалы, бисимиды.

Məlum olduğu kimi polimer materialları bir çox hallarda biokorroziyaya məruz qalırlar. Bu zaman onlar göbələklər tərəfindən zərər görürlər, bakteriyalar plastik məmulatların içərisində olan əlavələri mənimsəyərək onların keyfiyyətini aşağı salır. [1]. Bunun qarşısının alınması üçün polimer materiallarının içərisinə antibakterial əlavələr daxil edilir. Antimikrob

polimer materiallarının (AMP) hazırlanması texnologiyalarından biri polimer kompozisiya materialların (PKM) emalı əsasında onların içərisinə təbii və sintetik antimikrob əlavələrin (AMƏ) daxil edilməsidir. Hal-hazırda kifayət qədər antibakterial xassəli birləşmələr məlumdur. Lakin polimer əlavələri üçün termiki davamlılıq, digər komponentlərlə qarışa bilmək və s.kimi bir çox sərt şərtlər qoyulması onların tətbiq imkanlarını məhdudlaşdırır [2].

Mikroorqanizmlərin təsirinə ən çox məruz qalan polimer materiallarından biri də ABS (butadien-akrilonitril-stirol birgəpolimerləri) əsaslı kompozisiya materiallarıdır (KM). Mikroorqanizmlərin təsiri nəticədə ABS əsaslı polimer KM-nin rənginin dəyişməsi və ləkələrin əmələ gəlməsi müşahidə olunur.

ABS əsaslı KM üçün müxtəlif antibakterial əlavələrdən istifadə olunur ki, bunlardan biri də suda həll olmayan antimikrob polimer əlavələrdir. Bu tip əlavələr antibakterial plastiklər üzərindən çox gec yuyulur və regenerasiya oluna bilər [3].

Təqdim olunan işdə qarşıya qoyulan məqsəd tərəfimizdən sintez olunmuş tsiklik bisimidlərdən [4, 5] bioloji aktiv ABS əsaslı KM alınmasında əlavələr kimi istifadə edilməsi yollarının tədqiq olunmasıdır.

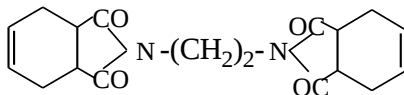
Təcrübi hissə

Başlangıç maddələr:

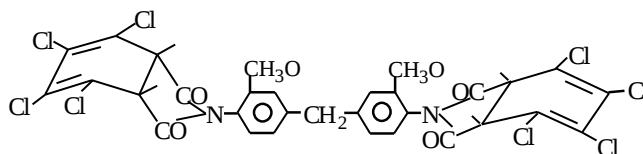
1.ABS kompozisiya materialı: Tərkibində 30% ABS birləşən polimeri (akrilonitril-butadien-stirol) və 70% kalsit mineralı (CaCO_3) olan KM-dır. $T_{\text{yum}}=180^\circ\text{C}$.

Antibakterial polimer əlavələri olaraq aşağıdakı bisimidlərdən istifadə edilmişdir:

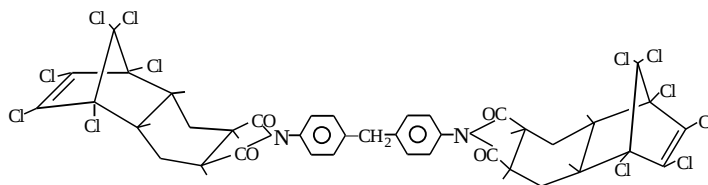
A. *Sis*-tsikloheks-4-en-1,2-dikarbon turşusunun (*sis*-4-THDT)N,N'-(2-aminoetil) bisimidi, T_{er} 146-147 °C (benzol), R_f 0.68.



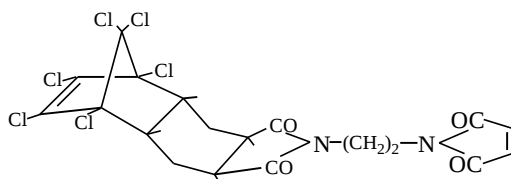
B. 2,3,4,5-tetraxlor-1,3-tsikloheksadien-5,6-dikarbon turşusunun N,N' (3,3'-dimetoksi-4,4'-difenilmetan) bisimidi, T_{er} 205 °C (benzol), R_f 0.61. İQ-spektr cm^{-1} : 1720, 1780 (C=O), 1602 (C=C), 650-710 (C-Cl).



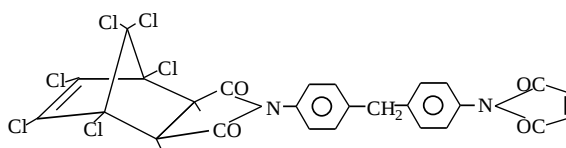
C. 2,3,4,5,11,11-heksaxlortritsiklo[6.2.1.0^{5,10}]undes-2-en-7,8-dikarbon turşusunun N,N'-(4,4'-difenilmetan) bisimidi, T_{er} 305 °C (heksan), R_f 0.44. İQ-spektr sm⁻¹: 1720, 1780 (C=O), 1603 (C=C), 660-750 (C-Cl).



- D. Endo, ekzo-1,2,3,4,11,11-heksaxlortritsiklo[6.2.1.0^{5,10}]undes-2-en-7,8-dikarbon turşusunun N-[2-maleinimido]etil bisimidi, $T_{\text{ör}} 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (xloroform), $R_f 0.67$. İQ-spektr sm^{-1} : 1717, 1780 (C=O), 1600 (C=C), 650-770 (C-Cl).



- E. 1,4,5,6,7,7-heksaxlorbitsiklo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dikarbon turşusunun N-[4-maleinimidobenzil] fenil bisimidi, $T_{\text{ör}} 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (benzol+heksan), $R_f 0.67$. İQ-spektr sm^{-1} : 1720, 1780 (C=O), 1600 (C=C), 660-740 (C-Cl).



Kompozisiya materiallarının hazırlanması və fiziki-mexaniki xassələrinin təyini: Poli-mer kompozisiyaların alınması üçün KM inqredientləri qarışdırılaraq $170\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperaturda ekstruderdən keçirilir. Daha sonra $10\text{--}14\text{ MPa}$ təzyiq altında presdə standart lövhə halına salınır.

Yuxarıda göstərilən birləşmələrdən (0,5%) əlavə olunmaqla aşağıdakı tərkibdə ABS əsaslı KM alınmışdır:

K_0 - ABS;

K_1 –ABS komp. + A (*Sis*-tsikloheks-4-en-1,2-dikarbon turşusunun (*sis*-4-THDT) N,N'-(2-aminoetil) bisimidi);

K_2 –ABS komp. + B (2,3,4,5-tetraxlor-1,3-tsikloheksadien-5,6-dikarbon turşusunun N,N' (3,3'-dimetoksi-4,4'-difenilmetan) bisimidi);

K_3 – ABS komp. + C (2,3,4,5,11,11-heksaxlortritsiklo[6.2.1.0^{5,10}]undes-2-en-7,8-dikarbon turşusunun N,N'-(4,4'-difenilmetan) bisimidi);

K_4 – ABS komp. + D (Endo, ekzo-1,2,3,4,11,11-heksaxlortritsiklo[6.2.1.0^{5,10}]undes-2-en-7,8-dikarbon turşusunun N-[2-maleinimido]etil bisimidi)

K_5 –ABS komp. + E (1,4,5,6,7,7-heksaxlorbitsiklo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dikarbon turşusunun N-[4-maleinimidobenzil] fenil bisimidi)

Alınmış KM-nın teplofiziki analizləri həyata keçirilmişdir. Nümunələr "Paulik-Paulik-Erdey" Q-1500D derivatoqrafında tədqiq olunmuşdur. Nümunənin çəkisi 100 mq, kanalların həssaslığı TG-100, DTA-250MV, DTG-1mV, T/V-500/5, hava axınında qızdırılma sürəti $5\text{ }^{\circ}\text{C/dəq.}$, etalon L-Al₂O₃ [6].

KM-nın istiliyə davamlılığı Vika üsulu ilə WPM, VEB Thüringer Industriewerk Rauens-tein markalı cihazda müəyyən edilmişdir.

Antibakterial KM üçün ərintinin axıcılıq göstəricisinin (ƏAG) təyini DÜİST 11645-73 standartına müvafiq olaraq CEAST MF50 markalı (İNSTRON, İtaliya) reometrində $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperaturda və 5 kq yükün təsiri altında həyata keçirilmişdir [7].

ABS əsaslı KM-nin antibakterial xassələrinin tədqiq edilməsi üçün test kultura olaraq *Aspergillus niger*, *A.ochraceus*, *Penicillium cuclopium*, *Cladosporium herbarium*, *Fusarium moniliforme* və *F.oxysporium* kimi mikromisetlərdən istifadə edilmişdir [8].

Nəticələrin müzakirəsi

ABS əsaslı KM-nin tərkibinə 0.5% antibakterial polimer əlavəsinin daxil edilməsi zamanı onların fiziki-mexaniki xassələrinin dəyişmədiyi və ya çox az dəyişdiyi müşahidə edilir. Nəticələr aşağıdakı cədvəldə (cədvəl 1) verilmişdir. Cədvəldən göründüyü kimi tərkibində 0.5% antibakterial salisil polimerləri saxlayan kompozisiya materiallarının fiziki-mexaniki xassələrini ABS-yə nisbətən çox az dəyişdiyi müşahidə olunur.

Cədvəl 1. ABS əsaslı antibakterial KM –nin fiziki-mexaniki göstəriciləri

Nümunələr	Mexaniki möhkəmlik		Nisbi uzanma		Termo-davamlılıq, Vika
	kg/mm^2	MPa	mm	%	°C
1-K ₀	29.55	38.11	10.25	40	105
2-K ₁	30.125	38.47	10	40	120
3-K ₂	31.67	39.12	10.75	43	122
4-K ₃	33.27	38.59	11	44	125
5-K ₄	33.45	38.98	12.25	49	205
6-K ₅	37.3	39.65	13.25	53	210

K-1.ABS; K-2. ABS+A; K-3. ABS +B ; K-4. ABS+C; K-5. ABS+D; K-6. ABS+E

Alınan KM-nin teplofiziki xassələri tədqiq edilmişdir. Nəticələr uyğun olaraq 2-ci cədvəldə öz əksini tapmışdır.

Cədvəl 2. ABS əsaslı antibakterial KM –nin DTA və TG göstəriciləri

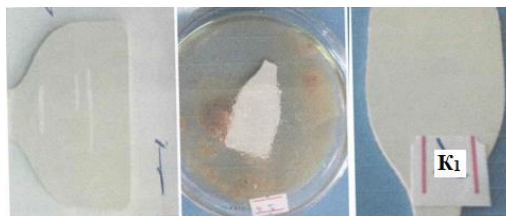
N	T°	Kütlə itkisi (%)					
		K ₀	K ₁	K ₂	K ₃	K ₄	K ₅
1	50	0	0	0	0	0	0
2	75	2	2	0	0	0	0
3	100	2	2	0	2	0	0
4	125	2	2	1	2	0	0
5	150	2	2	1	2	0	0
6	175	2	3	1	2	0	0
7	200	2	3	2	2	0	0
8	225	3	3	2	3	0	0
9	250	3	4	3	4	3	3
10	275	4	5	4	5	3	4
11	300	6	7	6	7	6	8
12	325	12	10	8	12	12	12
11	350	47	24	24	30	40	38
12	375	100	70	38	64	76	56
13	400	-	-	59	-	90	68

Bu nümunələrin termiki göstəriciləri, demək olar ki, eynidir. Bütün proseslərdə DTA ayrılərində xarici pik göstəriciləri (ekzopiklər) 225-250°C temperatur aralığında başlayır, 350°C temperaturda maksimum həddə çatır, 375-400°C temperatur aralığında başa çatır.

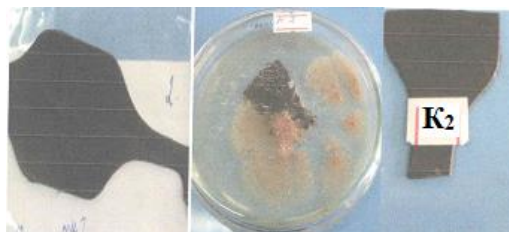
Alınmış kompozisiya materiallarının antibakterial xassələri tədqiq edilmişdir. Test kultura olaraq *Aspergillus niger*, *A.ochraceus*, *Penicillium cuclopium*, *Cladosporium herbarium*,

Fusarium moniliforme və *F.oxysporium* kimi mikromisetlərdən istifadə edilmişdir. Təqdim edilən kompozit materialları 30 gün müddətində qidalı mühitə (a qarlaşdırılmış səməni şirəsi) yerləşdirilərək üzərində göbələyin becərilməsi həyata keçirilmişdir. Müddət başa çatdıqdan sonra plastik material mikroskopik üsulla yoxlanmış və ilkin vəziyyətlə müqayisə edilmişdir (şəkil 1,2,3,4).

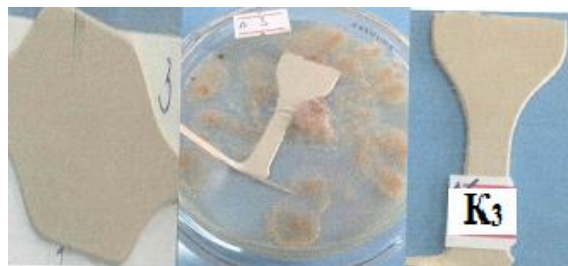
Şəkil 1. ABS + A (Sis-tsikloheks-4-en-1,2-dikarbon turşusunun N,N'-(2-aminoetil) bisimidi)



Şəkil 2. ABS + B (2,3,4,5-tetraxlor-1,3-tsikloheksadien-5,6-dikarbon turşusunun N,N'-(3,3'-dimetoksi-4,4'-difenilmetan) bisimidi)



Şəkil 3. ABS + C (2,3,4,5,11,11-heksaxlortritsiklo-[6.2.1.0^{5,10}]undes-2-en-7,8-dikarbon turşusunun N,N'-(4,4'-difenilmetan) bisimidi)



Şəkil 4. ABS təmiz



Aydın olmuşdur ki, yoxlanılan plastik materialların heç birində nə vizual, nə də mikroskopik görüntülərə (şəkil 1,2,3) görə dəyişiklik baş verməmişdir ki, bu da onların göbələklərin təsirinə davamlı olmasının göstəricisi kimi qiymətləndirilə bilər.

Müəllif məqalədə əməyi keçən, təcrübə nəticələrin yerinə yetirilməsi və müzakirəsində yaxından iştirak etmiş bütün əməkdaşlara, o cümlədən Mikrobiologiya İnstitutunun əməkdaşları b.e.d K.F. Baxşəliyeva, AMEA-nın m. ü., prof. P.Z. Muradov və AMEA PMİ-da lab. Müd., k.ü.e.d., prof. N.Ş.Rəsulzadəyə öz təşəkkürünü bildirir.

ƏDƏBİYYAT

1. Shtilman M.I. *Immobilization on Polymers*. Urech; Tokyo: VSP, 1993
2. Афиногенов Г.Е., Панарин Е.Ф. *Антимикробные полимеры*. Санкт-Петербург: Гиппократ, 1993
3. М.И.Штильман, М.Тzatzarakis, М.М.Лоттер, А.М.Тsakatsakis. *Полимерные фунгициды*, Высокомолекулярные соединения. Серия В. Том №8, с.1363-1376, 1999
4. Salakhov M.S., Umaeva V.S., Alikhanova A.I. *Synthesis of polychlorinated mono- and bisimides of cyclic dicarboxylic acids containing diene-dienophile fragments*, "Russian Journal of "Organic Chemistry", Vol. 50, No.2, p.211-218, 2014
5. Alikhanova A.I. *Synthesis of polyimides of polychlorinated cyclic dicarboxylic acids on the basis of diene-dienophilic bisimides on the Diels-Alder reaction*, Azerbaijan chemical journal, No.1, p.45-52, 2018
6. Paulik F., Paulik J., Erdey L. *Derivatography. A complex method in thermal analysis*, Talanta, No 13, p.1405-1430, 1966
7. Musaeva Ə.Y. *Polimerlər əsasında kompozisiya materiallarının alınması və tətbiqi*, Bakı, 2018
8. Позднеев О.К. *Медицинская микробиология*. М., 2001

UOT 547.538.141:547.539

(Z)-METİL-2-FENİL-2-(2-FENİLHİDRAZONO)ASETATIN ANTİMİKROB XASSƏLƏRİNİN TƏDQİQİ

Gülnar T. SÜLEYMANOVA

Bakı Dövlət Universiteti, Z.Xəlilov 23 ., Bakı, Azərbaycan

gumusqiz91.sg@gmail.com

XÜLASƏ

Katalitik olefinləşmə reaksiyası şəraitində CuCl katalizatorunun katalitik miqdarında sintez edilmiş dixlor-diazadienlərin müxtəlif törəmələrinin antimikrob xassələr göstərdiyi müəyyən edilmişdir. Bununla yanaşı sintez edilmiş dixlor-diazadienlər polifunksional birləşmələr olduğundan, onlar üzvi sintezdə əlverişli sintonlar hesab edilirlər. Dixlor-diazadienlərin spirt mühitində hidroliz reaksiyası nəticəsində (Z)-metil-2-fenil-2-(2-fenilhidrazo-no)asetat sintez edilmişdir. Bu birləşmələr fenilsirkə turşusu efininin hidrozo törəmələri olduğundan fizioloji aktiv xassələrə malikdir. Belə ki, qram müsbət mikroorqanizmlərdən, qızılı stafilokoklar (*St.aureus*), qram mənfilərdən bağırsaq çöpləri (*E.coli*), göbələklərdən isə *Candida* cinsindən olan *C.albicans* və steril olunmamış sudan götürülən *A-niger* götürülmüşdür qarşıantimikrob təsiri öyrənilmiş və təsir müddətləri və zonalarına görə ən yüksək aktiv-liyi *St.aureus* bakteriyasına qarşı göstərdiyi müəyyən edilmişdir.

Açar sözlər: dixlor-diazadien, fenilsirkə turşusunun törəmələri, antimikrob xassələr.

PACS numbers: 61.66.hq, 61.05.c

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИМИКРОБИАЛЬНЫХ СВОЙСТВ (Z)-МЕТИЛ-2-ФЕНИЛ-2-(2-ФЕНИЛГИДРАЗОНА) АЦЕТАТА

РЕЗЮМЕ

Было установлено, что различные производные дихлордизадиенов, которые были синтезированы реакцией каталитического олефинирования в присутствии каталитического количества CuCl, проявляют антимикробные свойства. Вследствие того, что синтезированные дихлордизадиены являются полифункциональными соединениями, они считаются благоприятным синтоном в органическом синтезе. Так, (Z)- метил 2-фенил-2-(2-фенилгидразон) ацетат синтезируют путем гидролиза в спиртовой среде соответствующего дихлордизадиена, полученного реакцией каталитического олефинирования. Вследствие того что эти соединения являются гидрозо производными эфира фенилуксусной кислоты, они обладают физиологически активными свойствами. Так, среди грамм-позитивных микроорганизмов был взят золотистый стафилококк (*St.aureus*), среди грамм-негативных- кишечная палочка (*E.coli*), а среди грибов были взяты *C.albicans* из семейства *Candida* и *A-niger* из нестерилизованной воды и была изучена антимикробная активность указанного соединения против данных микроорганизмов, на основе которого было выявлено что по времени взаимодействия и по зоне поражения наилучшая активность была против *St. Aureus*.

Ключевые слова: дихлордизадиен, производные фенилуксусной кислоты, антимикробные свойства.

RESEARCHING ANTIMICROBIAL PROPERTIES OF (Z) -METHYL-2-PHENYL-2-(2-PHENYLHYDRAZONE) ACETATE

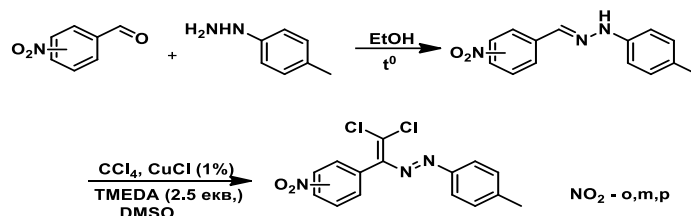
ABSTRACT

It was determined that various derivatives of dichlorodiazadienes, which have been obtained by catalytic olefination- reaction in the presence of catalytic amount of CuCl catalyst, demonstrate antimicrobial activity. Due to the fact that synthesized dichlorodiazadienes are polyfunctional compounds, it makes them a favorable syntone in organic synthesis. So, (Z)- methyl 2-phenyl-2-(2-phenylhydrazono) acetate is synthesized by hydrolysis in an alcohol medium of the corresponding dichlorodiazadiene obtained by a catalytic olefination reaction. Due to the fact that these compounds are hydrazo derivatives of ether of phenylacetic acid, they have physiologically active properties. Considering these fact, among gram-positive microorganisms, *Staphylococcus aureus* (*St.aureus*), among gram-negative *E. coli* (*E.coli*), and among fungi *C.albicans* from *Candida* kind and *A-niger* which were taken from unsterilized water were used for determination of the antimicrobial activity of high mentioned compound and it was found that by interaction time and affected area the best activity was against *St. Aureus*.

Key words: dichlorodiazadiene, derivatives of phenylacetic acid, antimicrobial properties.

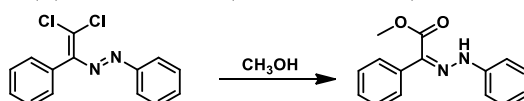
Katalitik olefinləşmə reaksiyası şəraitində sintez edilmiş dixlordiazadienlər öz sturukturuna görə unikal birləşmələrdir[1-9]. Belə ki, birləşmələrin tərkibində müxtəlif tipli funksional qruplar olduğundan onlar əlverişli sintonlar kimi istifadə edilirlər. Sintez edilmiş dixlordiazadien törəmələri (sxem 1) *A.baumanii*, *E.coli*, *K.pneumoniae*, *P.aeruginosa*, *S.aureus* bakteriyalarına qarşı yüksək aktivlik göstərmişdir.

Sxem 1. Dixlordiazadienlərin alınmasının ümumi sxemi



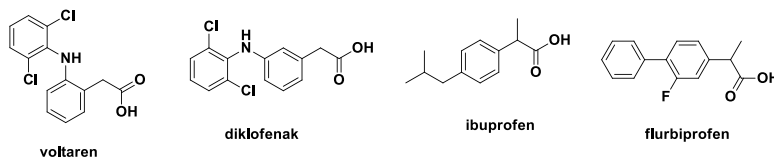
Bütün bunları nəzərə alaraq dixlordiazadienlərin spirt mühitində hidroliz reaksiyaları tədqiq edilmişdir. Hidroliz nəticəsində dixlordiazadienlərdən metil-2-fenil-2-(2-fenilhidrazono)asetat sintez edilmiş

Sxem 2. (Z)-metil 2-fenil-2-(2-fenilhidrazono)asetatin alınması



Qeyd etmək lazımdır ki, son illərdə istifadə olunan bir neçə dərman preparatları fenilsirkə turşusunun bəzi törəmələri əsasında sintez edilmişdir. Onlardan voltaren, diklofenak, ibuprofen və flurbiprofenlərdən soyuqdəyməyə qarşı qeyristeroid dərman preparatları kimi istifadə edilirlər.

Sxem 3. fenilsirkə turşusunun bəzi törəmələri



Sintez edilmiş birləşmənin antimikrob xassələrinin tədqiqi ardıcıl durulaşdırma üsulu ilə öyrənilmişdir. Bunun üçün yeni maddənin DMSO-da (dimetilsulfoksid) həll edib 1 mq/ml məhlul hazırlanıb aşağıdakı durulaşdırılmalar həyata keçirilmişdir. (1:1000, 1:100, 1:10)

Bu maddələrin antimikrob təsiri test-kultura kimi qram müsbət mikroorqanizmlərdən, qızılı stafilokoklar (*St.aureus*HTCC ® 25923), qram mənfilərdən bağırsaq çöpləri (*E.coli*HTCC ® 25922), göbələklərdən isə *Candida* cinsindən olan *C.albicans*® 90028, steril olunmamış sudan *A-nigergötürülmüşdür*.

Bakteriyaları becərmək üçün ƏPA (ətli-peptonlu aqar), göbələkləri becərmək üçün Saburo qidalı mühitindən istifadə edilmişdir.

Əkmələr 24 və 48 saatdan bir aparılmışdır, bakteriyalar üçün 37°C temperaturu termostatda 24 saat, göbələklər üçün 28°C temperaturu termostatda 48 saat saxlanılmışdır.

Təcrübələrdə sınaq şüşələrinin hər birinə (hər durulaşmaya) 1ml-də 500 milyon mikrob hissəciyi olan emulsiyadan 1 damla damızdırılmışdır. Hər bir sınaq şüşəsindən 24 və 48 saatdan sonra əkmə aparılmışdır. Sintez olunmuş yeni maddələrin və kontrolların antimikrob təsiri cədvəldə verilmişdir (cədvəl 1).

Cədvəl 1-dən göründüyü kimi yeni sintez olunmuş maddə antimikrob xassəyə malikdir, lakin müxtəlif mikroblara təsirinə görə fərqlənir. Bunların içərisində *St.aureus* bakteriyasına qarşı daha aktiv təsir göstərmişdir

Cədvəl 1. Sintez olunan birləşmənin antimikrob təsiri

bakteriya	<i>St.aureus</i>		<i>E.coli</i>		<i>A-niger</i>		<i>C.albicans</i>	
Təsir müddəti	24 saat	48 saat	24 saat	48 saa	24 saat	48 saa	24 saat	48 saat
	Təsir zonası	Təsir zonası	Təsir zonası	Təsir zonası	Təsir zonası	Təsir zonası	Təsir zonası	Təsir müddəti
1000 mkq	24 mm	36 mm	15 mm	-	12 mm	20 mm	-	-
100 mkq	18 mm	27 mm	10mm	-	10 mm	16 mm	-	-
10 mkq	12 mm	20 mm	8 mm	-	3 mm	5 mm	-	-

Yeni sintez olunan maddənin antimikrob təsiri- **şərti işarələr:** 1:1000, 1:100, 1:10 nisbətində durulaşmalardır: “-” işarəsi mikrobun təsirinin olmamasını göstərir.

Belə ki, bu maddə 1:1000 nisbətində *St.aureus* bakteriyasına qarşı aktiv təsir göstərir, *A-niger* göbələyinə qarşı isə nisbətən daha az təsir göstərmişdir. *E coli* bakteriyasının təsir göstərməyinə baxmayaraq vaxtdan asılı olmamışdır. *C.albicans* göbələyinə qarşı heç bir təsir göstərməmişdir.

Beləliklə, bakterisid və funqisid aktivliyinə görə mikrobioloji laboratoriyada öyrənilmiş (Z)-metil 2-fenil-2-(2-fenilhidrazono)asetat antimikrob maddə kimi tövsiyə oluna bilər.

ƏDƏBİYYATLAR

1. Nenajdenko, Valentine G.; Shastin, Alexey V. ; Gorbachev, Vladimir M.; Shorunov, Sergey V. ; Muzalevskiy, Vasilii M. ; Lukianova, Anna I. ; Dorovatovskii, Pavel V. ; / Copper-Catalyzed Transformation of Hydrazones into Halogenated Azabutadienes, Versatile Building Blocks for Organic Synthesis/ ACS Catalysis 2017 vol. 7# 1p. 205 - 209
2. A.M.Maharramov. et al/Synthesis of compounds of dichlorodiazabutadiene structure from benzoic aldehyde and some of its derivatives based on the catalytic olefination reaction/Chemical Problems Journal, 2018, №2, p-230-238.
3. Maharramov A.M. et al/ Synthesis and x-ray investigation of nitro, dichlorine derivatives of 1- (2,2-dichloro-1-phenylvinyl) -2-phenyldiazene by catalytic olefination reaction/ Physics, Chemistry and Biology of Journal of Low Dimensional Systems, BSU Publication, Journal of Low Dimensional Systems, v. 2 (1), 2018, p-37-44.
4. Shikhaliyev. N. G. . et al/ Synthesis of dihalogendiazadiene and farmazan derivatives in the catalytic olefinization reaction / Physics, Chemistry and Biology of Journal of Low Dimensional Systems, BSU Publication, Journal of Low Dimensional Systems, v. 2 (2), 2018, p-24-29
5. Shikhaliyev. N. Q. et al/ Tetrel, halogen and hydrogen bonds in bis(4-((E)-(2,2-dichloro-1- (4- substitutedphenyl) vinyl)diazanyl)phenyl)methane dyes /Dyes and Pigments, v. 150, March 2018, p. 377–381
6. A.M.Maharramov. et al/ Phicogen, halogen and hydrogen bonds in (E)-1-(2,2- dichloro-1-(2-nitrophenyl)vinyl)-2-(para-substituted phenyl)-diazenes /Dyes and Pigments v. 159, December 2018, p 135-141
7. Israyilova A. et al. Antimicrobial Screening of the Synthesized (Z)-3-(2- phenylhydrazono) benzofuran-2 (3H) against Gram positive and Gram negative Bacteria/ International Journal of Innovative Research in Science. Engineering and Technology. v.6, 8, August 2017. p.1111-1115 .
8. Maharramov A.M. et al/ Synthesis and study of the antimicrobial activity of (e) -1- (2,2-dichloro-1-phenylvinyl)-2-phenyldiazene/ P hysics, Chemistry and Biology of Low Dimensional Systems. BSU Publication, Journal of Low Dimensional Systems, v.1 (1), 2017. p.4-7
9. Suleymanova G.T. et al/ Researching antimicrobial properties of dichloro diazabutadiene synthesized based on 4-chlorobenzaldehyde/ P hysics, Chemistry and Biology of Low Dimensional Systems. BSU Publication, Journal of Low Dimensional Systems, v.3 (1), 2019. p.28-30

UOT 547.538.141:547.539

THE SYNTHESIS OF DIHALOGENDIAZADIENES ON THE BASIC OF REACTION OF BIS- (3-BROMOPHENYL) HYDRAZONE WITH POLYHALOGENMETHANES

N.E.AHMADOVA

Baku State University

nigarahmadova91@gmail.com

ABSTRACT

It has been investigated the interaction of bis-(3-bromophenyl)hydrazone in conditions of catalytic olefination obtained on the base of 2,3,5,6-tetrafluorine-terephthal aldehyde and N- substituted 3-bromophenylhydrazine. The presence of intramolecular non-covalent bonds in hydrazonewas established by X-ray investigations. The main role of non-covalent Br...Br (3.869 Å) interactions in crystal formation was confirmed. Obtaining of 1,4-bis-(2,2-dichlorovinyl)-2,3,5,6-tetrafluorine-benzene and 1,4-bis-(2,2-bromovinyl)-2,3,5,6-tetrafluorine-benzene that are vinyl derivatives both with (1E, 1'E)-2,2'-((perfluorine -1,4-phenylene)bis(2,2-dibromoethene-1,1-di-ye))bis(1-(3-bromophenyl)diazene and (1E,1'E)-2,2'-((perfluorine-1,4-phenylene)bis(2,2-dibromoethene-1,1-di-ye))bis(1-(3-bromophenyl)diazine that are main products was confirmed by NMR. Reaction mixture separated with Column chromatography and monocrystals of vinyl derivatives were precipitated. The formation of vinyl derivatives also re-confirmed by X-ray. Obtained of two products interaction of bis-(3-bromophenyl)hydrazone is the reason of passing competitive reactions.

Keywords: catalytic olefination reaction, phenylhydrazone, diazadiene, non-covalent bond.

PACS numbers: 61.66.hq, 61.05.c

BIS-(3-BROMFENİL)HIDRAZONUN POLİHALOGENMETANLARLA REAKSIYASI DİHALOGENDIAZADIENLƏRİN SİNTEZİ

XÜLASƏ

2,3,5,6-Tetraflüörtereftal aldehidi və N-əvəz olunmuş 3-bromfenilhidrazin əsasında sintez edilmiş bis-(3-bromfenil)hidrazonunun katalitik olefinləşmə reaksiyası şəraitində polihalogenmetanlarda CCl₄ CBr₄ ilə reaksiyaları tədqiq edilmişdir. Sintez edilmiş hidrazonda molekullararası qeyri kovalent halogen-halogen əlaqələrinin olması RQA tədqiqatları nəticəsində müəyyən edilmişdir. kristalın formalaşmasında molekullararası Br...Br (3.869 Å) qeyri kovalent qarşılıqlı əlaqələr əsas rolə malik olması təsdiq olunmuşdur. Bis-(3-bromofenil)hidrazon ilə aparılmış reaksiya zamanı alınan müvafiq reaksiya məhsulları olan (1E,1'E)-2,2'-((perflüor-1,4-fenilen) bis(2,2-dixloroeten-1,1-diil))bis(1-(3-bromfenil)diazen) və (1E,1'E)-2,2'- ((perflüor-1,4-fenilen)bis(2,2-dibrometen-1,1-diil))bis(1-(3-bromfenil)diazen) ilə yanaşı vinil törəmələrinin 1,4-bis-(2,2-dixlorovinil)-2,3,5,6-tetraflüorobenzol və 1,4-bis-(2,2-dibromovinil)-2,3,5,6-tetraflüorobenzol alındığı NMR metodu ilə müəyyən edilmişdir. Reaksiya qarışığı kalon xromatoqrafiyası vasitəsilə bir-birindən ayrılmış və vinil törəmələrinin monokristalları əldə edilmişdir. Vinil törəmələrinin alınması RQA metodu ilə bir daha təsdiqlənmişdir. Bis-(3-bromofenil)hidrazonu ilə aparılan reaksiya zamanı 2 reaksiya məhsullarının alınması eyni zamanda konkurent reaksiyaların getməsi ilə əlaqədardır.

Açar sözlər: Katalitik olefinləşmə reaksiyası, fenilhidrazon, diazadien, qeyri-kovalent əlaqə.

СИНТЕЗ ДИГАЛОГЕНДИАЗАДИЕНОВ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ БИС- (3-БРОМОФЕНИЛ) ГИДРАЗОНА С ПОЛИГАЛОГЕНМЕТАНАМИ

РЕЗЮМЕ

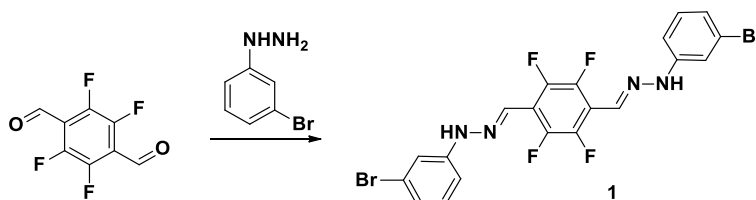
Исследована реакция бис-(3-бромфенил)гидразона, полученного на основе 2,3,5,6-тетрафтортерефталев-ного альдегида и N-замещенного 3-бромфенилгидразина, с полиполигалогенметанами CCl₄, CBr₄, проведенная в условиях реакции каталитического олефинирования. Методом РСА в синтезированном гидразоне установлено наличие нековалентных галоген-галогеновых взаимодействий. Подтверждена решающая роль межмолекулярных нековалентных Br...Br (3.869 Å) взаимодействий в формировании кристалла. Методом ЯМР, установлено, что в реакциях бис-(3-бромфенил)гидразона, наряду с такими продуктами реакции как (1E,1'E)-2,2'- ((перфтор-1,4-фенилен)бис(2,2-дихлоэтен-1,1-диил))бис(1-(3-бромфенил)диазен) и (1E,1'E)-2,2'- ((перфтор-1,4-фенилен)бис(2,2-дибромэтен-1,1-диил))бис(1-(3-бромфенил)диазен), образуются и винилпроизводные соединения -1,4-бис-

(2,2-дихлорвинил)-2,3,5,6-тетрафторбензол и 1,4-бис-(2,2-дибромвинил)-2,3,5,6-тетрафторбензол. Реакционная смесь разделена посредством колоночной хроматографии и получены кристаллы винилпроизводных соединений. Структура последних подтверждена методом РСА. Наличие двух типов продуктов в реакции с бис-(3-бромфенил)гидразоном, указывает на протекание двух конкурирующих реакций.

Ключевые слова: реакция каталитического олефинирования, фенилгидразон, диаздиен, нековалентные связи.

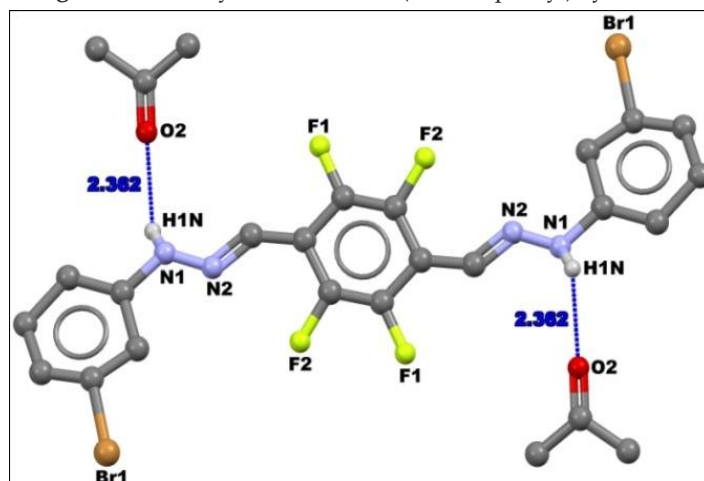
The reaction of N-substituted bis- (3-bromophenyl) hydrazone of 2,3,5,6-tetrafluoroterephthalic aldehyde under the conditions of catalytic olefinization reaction was investigated. The presence of fluorine and bromine atoms in the synthesized bis-phenylhydrazone, and the obtaining of bis-dichlorodiazabutadiene, containing fluorine, bromine and chlorine atoms under the conditions of olefinization reaction of the latter, allows us to conduct a comparative investigation of non-covalent interactions. Thus comparative study of $\text{Br}\cdots\text{F}$ and $\text{Br}\cdots\text{Br}$ non-covalent interactions in hydrazone and $\text{F}\cdots\text{F}$, $\text{Br}\cdots\text{Br}$, $\text{Br}\cdots\text{Cl}$, $\text{Cl}\cdots\text{F}$ and etc. non-covalent interactions in reaction product have great importance in terms of crystalline engineering [1-6]. First, the phenylhydrazone was synthesized. (Scheme 1.)

Scheme 1. Synthesis of bis- (3-bromophenyl) hydrazone



The monocrystal of synthesized hydrazone was grown in acetone, its structure was confirmed by the NMR and X-ray methods. Thus, during the analysis of ^1H NMR (DMSO-d_6 ; ϕ , m.h.) NH protons were observed in 11.0 ppm, and $\text{N}=\text{CH}$ proton - in 7.87 ppm region. The acetone signal was observed in 2.08 ppm region on the spectrum.

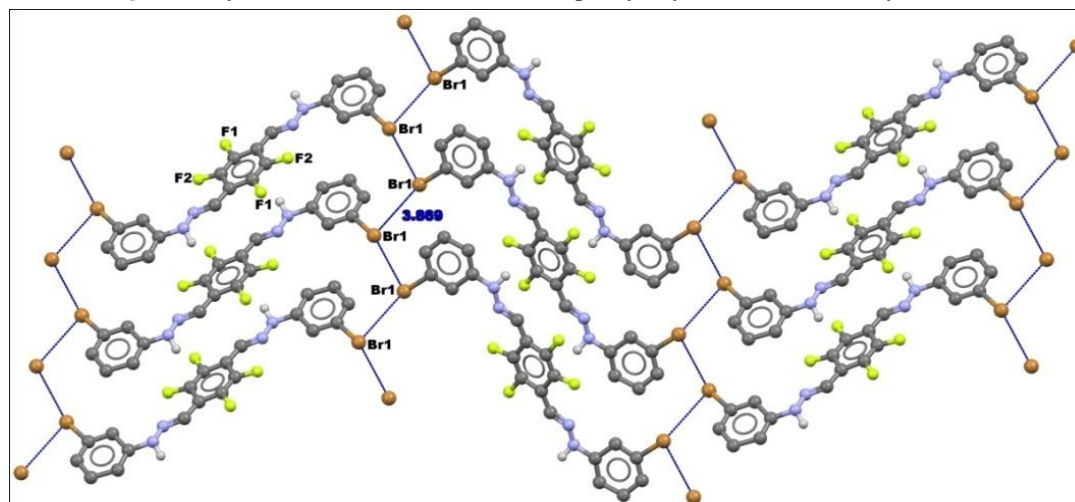
Figure 1. The X-ray structure of bis- (3-bromophenyl) hydrazone



Observation of acetone-specific signals in the ^1H NMR spectrum was due to the fact, that in the monocrystal of bis- (3-bromophenyl) hydrazone the acetone molecule, forms $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ hydrogen bond (2.362 Å) with the hydrogen atoms of the imine group participates in the formation of crystal, what was confirmed by the X-ray method. (Figure 1)

As a result of X-ray studies of intermolecular non-covalent halogen-halogen bonds in synthesized compound the presence of only $Br \cdots Br$ intermolecular non-covalent interactions ($3.869 \text{ \AA}$) in the crystal structure was confirmed and C-Br $\cdots$ Br angles were 176.67° and 170.08° respectively. Figure 2

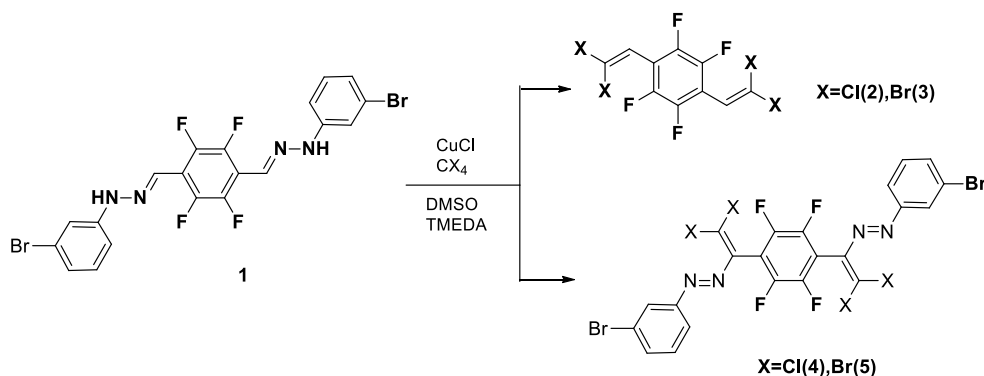
Figure 2. Crystalline structure of bis- (3-bromophenyl) hydrazone 1 with X-ray method.



As a result of NMR and X-ray studies of products obtained in reaction with bis- (3-bromophenyl) hydrazone, along with the expected reaction products, the obtaining of vinyl derivatives - 1,4-bis (2,2-dichlorovinyl) -2,3,5,6- tetrafluorobenzene and 1,4-bis- (2,2-dibromovinyl) - 2,3,5,6-tetrafluorobenzene was determined by the NMR method. Thus, when analyzing the ^1H NMR spectrum of the reaction mixture, ^1H signals of the aromatic nucleus in the hydrazine fragment of 1,4-bis (2,2-dichlorovinyl) -2,3,5,6-tetrafluorobenzene were found to be 7.25 (s, 2H) and 7.31-7.61 (m, 6 H) and along with it observation of the signal belonging to the vinyl proton (C = CH) in 6.65 m.h. region, as well as =CH signals in 113.9 and 115.0 m.h. in the ^{13}C NMR spectrum and the =CCl₂ signal - in 129.9 m.h. region indicates the obtaining of 1,4-bis (2,2-dichlorovinyl) -2,3,5,6-tetrafluorobenzene during the reaction.

In the reaction with CBr_4 , the signals belonging to 1,4-bis (2,2-dibromovinyl) -2,3,5,6-tetrafluorobenzene are C = CH proton signal was observed in the 7.23 (s, 2H) region, =CH signals - at 116.1 and 123.6 ppm region at ^{13}C NMR spectrum and = CBr₂ group signal was observed in 99.7 ppm region. This also confirms the obtaining of dihalogenvinyl derivatives along with dihalogendiazabutadienes as a result of the reaction.

Scheme 2. The reaction of bis- (3-bromophenyl) hydrazone 1 with polyhalogenmethanes



The reaction mixture was separated by column chromatography and monocrystals of vinyl derivatives were formed. The obtaining of vinyl derivatives has been confirmed by the X-ray method. Figure 2

Figure 2. The molecular structure of 1,4-bis (2,2-halogenvinyl) -2,3,5,6-tetrafluorobenzene

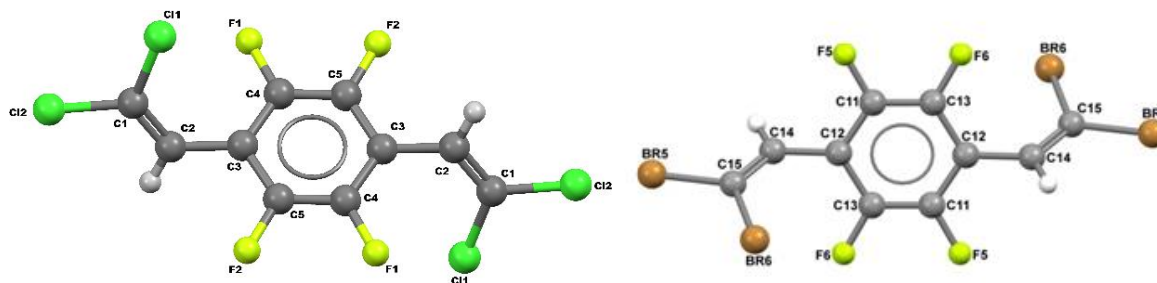
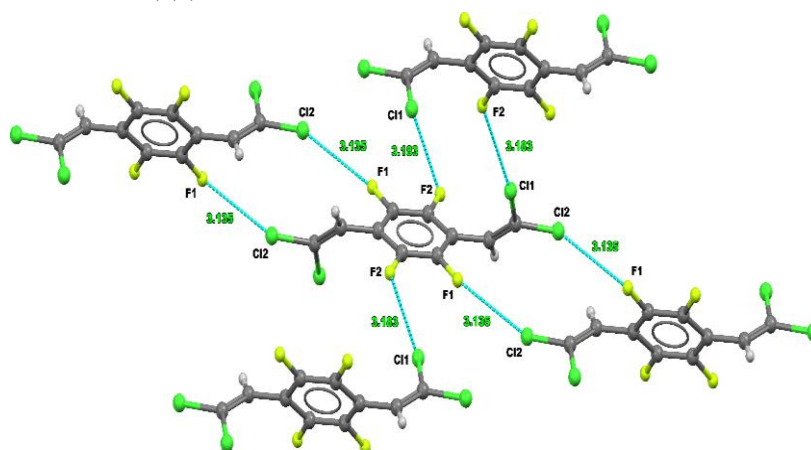


Fig. 3. F ••• Cl non-covalent interactions in 1,4-bis (2,2-halogenvinyl) -2,3,5,6-tetrafluorobenzene is shown with dotted lines.



It must be noted that in reaction with N-nonsubstitutedhydrazones 1,4-bis (2,2-dichlorovinyl)-2,3,5,6-tetrafluorobenzene and 1,4-bis- (2,2-dibromovinyl) -2,3,5,6-tetrafluorobenzene were obtained [7-10]. The obtaining of two reaction products as a result of reaction with bis- (3-bromophenyl) hydrazone at the same time is related to concurrent reactions.

EXPERIMENTAL

The NMR ^1H and ^{13}C spectra were recorded on the spectrometer Bruker Advance 400 (operating frequency are 400.1 Mhs and 100.6 Mhs) in CDCl_3 and DMSO-d_6 . SiMe_4 has been used as an internal standard. TLC was carried out on Silhouette plate UB-254, for the exposed spots the acidic KMnO_4 solution and UV lamp rays were used. Column chromatography was performed on silicagel of Merck company (63-200).

The general synthesis of bis-hydrazones:

Ethanol (20-50 ml) and 0.820 g CH_3COONa (10 mmol) were added to bis (4-hydrazinphenyl) methane (5 mmol) in the three-neck round bottom flask, combined with reflux refrigerator, dropping funnel and thermometer. 10 mmol of aldehyde is added through the dropping funnel and the reaction mixture is heated by mixing. When the temperature reaches 78°C , the mixture is boiled for 5-10 minutes. Then the reaction mixture is cooled to room temperature and 50 ml of water is added to it. The temperature reaches 60°C with intensive mixing and then heating is stopped. The reaction mixture cooled to room temperature, and filtered. If necessary, the residue

of the product is washed by water. The resulting hydrazone is dried at room temperature (15-20 hours). The NMR ^1H and ^{13}C spectrum are compatible with literary data.

The general synthesis of bis (4-((E)-(2,2-dichloro-1-phenylvinyl) diazenyl) phenyl) methanes

10-12 ml of dimethylsulfoxide (DMSO) is added to 1 mmol starting bis (4 - (E)-(2,2-dichloro-1-phenylvinyl)diazenyl)phenyl) methanes in the flask, followed by tetramethylethylenediamine (TMEDA) (581 mg; 1.25 mol / eqv.) Then CuCl (6 mg; 3 mol%) is added. Finally, CCl_4 (7-10 mol / eq., 2.7-3 g) is added. Magnetic mixer is put into operation. The reaction was checked with TLC. Typically, the reaction ends in 1.5-3 hours. The reaction mixture is transferred to a separatory funnel. 50-60 ml of water is added. Extracted with methylene chloride (3 * 15 ml). After washing of organic phase with water (3 * 50 ml), washed once with saturated NaCl solution (1*50 ml). Dried with Na_2SO_4 (MgSO_4), filtered and dichloromethane was removed by rotor evaporation in the vacuum. The residue (eluent is dichloromethane / hexane 1: 1) is repurified by column chromatography. Fractions containing the main reaction product, distinguished by thin-layer chromatography (TLC), were collected and re-evaporated in the rotor and the output was calculated.

2,2'-((Perfluor-1,4-phenyl)bis(methanylidene)bis(1-(3-bromophenyl)hydrazine) (1)

Obtained from the reaction of tetrafluorophthalic aldehyde with 3-bromophenylhydrazine in the presence of ethyl alcohol. Yield 87% Spectrum NMR ^1H ($\text{DMSO}-d_6$; $\odot$, m.d.): 11.08 (s, 2H, NH), 7.87 (s, 2H, N=CH), 7.20-6.97 (m, 8H, Ar). ^{13}C NMR (CDCl_3), $\odot$: 149.31; 142.94; 143.82; 131.67; 123.28; 120.91; 114.59; 112.35; 111.30.

1,4-Bis (2,2-dichlorovinyl) -2,3,5,6-tetrafluorobenzene (2)

Color crystals, T_{melt} 94-95 °C ^1H NMR (CDCl_3), δ : 6.65 (s, 2 H, C=CH). ^{13}C NMR (CDCl_3), δ : 113.9 (CAr-CH); 115.0 (CAr-CH); 129.9 (=CCl₂); 142.2-142.4 (m, 2 CFAr); 144.7-144.9 (m, 2 CFAr). ^{19}F NMR (CDCl_3), δ : -138.7 (s, CF).

1,4-Bis (2,2-dibromovinyl) -2,3,5,6-tetrafluorobenzene (3)

^1H NMR (CDCl_3), δ : 7.23 (s, 2H, C=CH). ^{13}C NMR (CDCl_3), δ : 99.7(=CBr₂); 116.1(CAr-CH); 123.6 (CAr-CH); 141.7-142.0 (m, 2 CFAr); 144.2-144.5 (m, 2 CFAr). ^{19}F NMR (CDCl_3), δ : -138.8 (s, CF).

2,2'-((Perfluoro-1,4-phenylene)bis(2,2-dichloroethene-1,1-diyl))bis(1-(3-bromophenyl) diazene) (4)

Obtained from the reaction of (2E, 2'E) -2,2' - ((perfluor-1,4-phenylene)bis (methanylidene) bis (1-(3-bromophenyl)hydrazine) with CCl_4 in the presence of TMEDA, CuCl and DMSO as base. Orange crystals. Yield (55%) ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 7.14-7.23 (m, 4H, Ar); 7.81-7.89 (m, 4H, Ar). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): 110.30, 115.10, 116.14, 116.44, 125.69, 125.82, 149.24, 162.33

2,2'-((Perfluoro-1,4-phenylene)bis(2,2-dibromethene-1,1-diyl))bis(1-(3-bromophenyl) diazene) (5)

Obtained from the reaction of (2E, 2'E) -2,2' - ((perfluor-1,4-phenylene)bis (methanylidene) bis (1-(3-bromophenyl)hydrazine) with CBr_4 in the presence of TMEDA, CuCl and DMSO as base. Orange crystals. Output (55%)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 7.14-7.23 (m, 4H, Ar); 7.81-7.89 (m, 4H, Ar). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): 110.30, 115.10, 116.14, 116.44, 125.69, 125.82, 149.24, 162.33

REFERENCE

1. Non-covalent Interactions: Theory and Experiment by P. Hobza, K. Müller-Dethlefs, Royal Society of Chemistry, 2010.
2. Specific Intermolecular Interactions of Organic Compounds, by Alexei K. Baev, Springer, 2012.
3. Specific Intermolecular Interactions of Nitrogenated and Bioorganic Compounds, by A. K. Baev, Springer, 2014.
4. Metrangolo P., Resnati G. Halogen Bonding: Fundamentals and Applications (Structure and Bonding); Springer: Heidelberg, 2010.
5. Scheiner S. The Phicogen Bond: Its Relation to Hydrogen, Halogen, and Other Noncovalent Bonds //Acc. Chem. Res. 2013, 46, 280-288.
6. Muzalevsky V.M., Maharramov A.M., Balenkova E.S., A.V. Shastin, P.V. Dorovatovsky, Y.Z. Zubavichu, V.N. Khrustalev, V.G. Nenaydenko. Synthesis of dienes with a tetrafluorophenylene bridge based on the catalytic olefinization reaction. New promising monomers for constructing of molecular architectures with halogen-halogen interactions // Izvestiya Akademii nauk. Chemical series 2016, vol.65, № 6, c. 1541-1544.
7. Shastin A.V., Korotchenko V.N., Nenaydenko V.G., Balenkova E.S. New reaction of the formation of a double carbon-carbon bond: the synthesis of 2,2-dichlorostyrenes // Izv. An. Ser. chem, 1999, № 11, C. 2210-2211
8. Shastin A.V., Korotchenko V.N., Nenajdenko V.G., Balenkova E. S.. A Novel Synthetic Approach to Dichlorostyrenes // Tetrahedron, 2000, V. 56, P. 6557-6563
9. Nenaydenko, V.G., Shastin, A.V., Korotchenko V.N., Balenkova E.S. Transformation of Aromatic Aldehydes into Dichloralkenes, Izv. An. Ser. Chem2001, № 6, C. 1003-1006.
10. Nenaydenko V.G., Shastin A.V., Muzalevsky V.M., Balenkova. E.S. New method for the synthesis of aliphatic dichloralkenes // Izv. An. Ser. chem, 2004, №11, C. 2538-2540.
11. Shastin A. V., Korotchenko V. N., Nenajdenko V. G., Balenkova E. S.. «A Novel Synthesis of β,β -Dibromostyrenes» // Synthesis 2001, 2081-2084
12. V.M. Muzalevsky, A.M. Maharramov, N.G. Shikhaliyev, S.J. Heydarova, M.A. Mamedova, E.S. Balenkova, A.V. Shastin, V.G. Nenaydenko. Synthesis of bisheterocyclic compounds with a phenylene bridge based on 1,4- and 1,3-bis (2-chloro-2-cyanovinyl) benzenes // Chemistry of heterocyclic compounds. 2013. № 6. c. 973 – 979

INSTRUCTIONS FOR AUTHORS

1. "The Baku Engineering University Journal-Chemistry and Biology" accepts original unpublished articles and reviews in the research field of the author.
 2. Articles are accepted in English.
 3. File format should be compatible with **Microsoft Word** and must be sent to the electronic mail (journal@beu.edu.az) of the Journal. The submitted article should follow the following format:
 - Article title, author's name and surname
 - The name of workplace
 - Mail address
 - Abstract and key words
 4. The title of the article should be in each of the three languages of the abstract and should be centred on the page and in bold capitals before each summary.
 5. **The abstract** should be written in **9 point** type size, between **100** and **150** words. The abstract should be written in the language of the text and in two more languages given above. The abstracts of the article written in each of the three languages should correspond to one another. The keywords should be written in two more languages besides the language of the article and should be at least three words.
 6. **UDC** and **PACS** index should be used in the article.
 7. The article must consist of the followings:
 - Introduction
 - Research method and research
 - Discussion of research method and its results
 - In case the reference is in Russian it must be given in the Latin alphabet with the original language shown in brackets.
 8. **Figures, pictures, graphics and tables** must be of publishing quality and inside the text. Figures, pictures and graphics should be captioned underneath, tables should be captioned above.
 9. **References** should be given in square brackets in the text and listed according to the order inside the text at the end of the article. In order to cite the same reference twice or more, the appropriate pages should be given while keeping the numerical order. For example: [7, p.15].
- Information about each of the given references should be full, clear and accurate. The bibliographic description of the reference should be cited according to its type (monograph, textbook, scientific research paper and etc.) While citing to scientific research articles, materials of symposiums, conferences and other popular scientific events, the name of the article, lecture or paper should be given.
- Samples:**
- a) **Article:** Demukhamedova S.D., Aliyeva İ.N., Godjayev N.M.. *Spatial and electronic structure af monomerrik and dimeric conapeetes of carnosine üith zinc*, Journal of structural Chemistry, Vol.51, No.5, p.824-832, 2010
 - b) **Book:** Christie ohn Geankoplis. *Transport Processes and Separation Process Principles*. Fourth Edition, Prentice Hall, p.386-398, 2002
 - c) **Conference paper:** Sadychov F.S., Aydın C., Ahmedov A.İ.. Appligation of Information – Commu-nication Technologies in Science and education. II International Conference."Higher Twist Effects In Photon- Proton Collisions", *Bakı, 01-03 Noyabr, 2007, ss 384-391*
References should be in 9-point type size.
10. The margins sizes of the page: - Top 2.8 cm. bottom 2.8 cm. left 2.5 cm, right 2.5 cm. The article main text should be written in Palatino Linotype 11 point type size single-spaced. Paragraph spacing should be 6 point.
 11. The maximum number of pages for an article should not exceed 15 pages
 12. The decision to publish a given article is made through the following procedures:
 - The article is sent to at least to experts.
 - The article is sent back to the author to make amendments upon the recommendations of referees.
 - After author makes amendments upon the recommendations of referees the article can be sent for the publication by the Editorial Board of the journal.

YAZI VƏ NƏŞR QAYDALARI

1. "Journal of Baku Engineering University-Kimya və Biologiya"- əvvəllər nəşr olunmamış orijinal əsərləri və müəllifin tədqiqat sahəsi üzrə yazılmış icmal məqalələri qəbul edir.
2. Məqalələr İngilis dilində qəbul edilir.
3. Yazılar **Microsoft Word** yazı proqramında, (**journal@beu.edu.az**) ünvanına göndərməlidir. Göndərilən məqalələrdə aşağıdakılara nəzərə alınmalıdır:
 - Məqalənin başlığı, müəllifin adı, soyadı,
 - İş yeri,
 - Elektron ünvanı,
 - Xülasə və açar sözlər.
4. **Məqalədə başlıq hər xülasədən əvvəl** ortada, qara və böyük hərflə xülasələrin yazıldığı hər üç dildə olmalıdır.
5. **Xülasə** 100-150 söz aralığında olmaqla, 9 punto yazı tipi böyüklüyündə, məqalənin yazıldığı dildə və bundan əlavə yuxarıda göstərilən iki dildə olmalıdır. Məqalənin hər üç dildə yazılmış xülasəsi bir-birinin eyni olmalıdır. Açar sözlər uyğun xülasələrin sonunda onun yazıldığı dildə verilməklə ən azı üç sözdən ibarət olmalıdır.
6. Məqalədə UOT və PACS kodları göstərməlidir.
7. Məqalə aşağıdakılardan ibarət olmalıdır:
 - Giriş,
 - Tədqiqat metodu
 - Tədqiqat işinin müzakirəsi və onun nəticələri,
 - İstinad ədəbiyyatı rus dilində olduğu halda orijinal dili mötərzə içərisində göstərməklə yalnız Latın əlifbası ilə verilməlidir.
8. **Şəkil, rəsm, grafik və cədvəllər** çapda düzgün, aydın çıxacaq vəziyyətdə və mətn içərisində olmalıdır. Şəkil, rəsm və grafiklərin yazıları onların altında yazılmalıdır. Cədvəllərdə başlıq cədvəlin üstündə yazılmalıdır.
9. **Mənbələr** mətn içərisində kvadrat mötərizə daxilində göstərilməklə məqalənin sonunda mətn daxilindəki sıra ilə düzülməlidir. Eyni mənbəyə iki və daha çox istinad edildikdə əvvəlki sıra sayı saxlanmaqla müvafiq səhifələr göstərməlidir. Məsələn: [7,səh.15].

Ədəbiyyat siyahısında verilən hər bir istinad haqqında məlumat tam və dəqiq olmalıdır. İstinad olunan mənbənin biblioqrafik təsviri onun növündən (monoqrafiya, dərslik, elmi məqalə və s.) asılı olaraq verilməlidir. Elmi məqalələrə, simpozium, konfrans, və digər nüfuzlu elmi tədbirlərin materiallarına və ya tezislərinə istinad edərkən məqalənin, məruzənin və ya tezisnin adı göstərməlidir.

Nümunələr:

- a) **Məqalə:** Demukhamedova S.D., Aliyeva İ.N., Godjayev N.M.. *Spatial and electronic structure of monomeric and dimeric complexes of carnosine with zinc*, Journal of structural Chemistry, Vol.51, No.5, p.824-832, 2010
- b) **Kitab:** Christie ohn Geankoplis. *Transport Processes and Separation Process Principles*. Fourth Edition, Prentice Hall, 2002
- c) **Konfrans:** Sadychov F.S., Aydın C., Ahmedov A.İ.. Appligation of Information-Communication Technologies in Science and education. II International Conference. "Higher Twist Effects In Photon- Proton Collisions", Baki, 01-03 Noyabr, 2007, ss 384-391

Mənbələr 9 punto yazı tipi böyüklüyündə olmalıdır.

10. **Səhifə ölçüləri:** üstədən 2.8 sm, altından 2.8 sm, soldan 2.5 sm və sağdan 2.5 sm olmalıdır. Mətn 11 punto yazı tipi böyüklüyündə, **Palatino Linotype** yazı tipi ilə və tək simvol aralığında yazılmalıdır. Paraqraflar arasında 6 punto yazı tipi aralığında məsafə olmalıdır.
11. Orijinal tədqiqat əsərlərinin tam mətni bir qayda olaraq 15 səhifədən artıq olmamalıdır.
12. Məqalənin nəşrə təqdimi aşağıdakı qaydada aparılır:
 - Hər məqalə ən azı iki ekspertə göndərilir.
 - Ekspertlərin tövsiyələrini nəzərə almaq üçün məqalə müəllifə göndərilir.
 - Məqalə, ekspertlərin tənqidi qeydləri müəllif tərəfindən nəzərə alındıqdan sonra Jurnalın Redaksiya Heyəti tərəfindən çapa təqdim oluna bilər.

YAZIM KURALLARI

1. "Journal of Baku Engineering University- Kimya ve Bioloji" önceler yayımlanmamış orijinal çalışmaları ve yazarın kendi araştırma alanın-da yazılmış derleme makaleleri kabul etmektedir.
2. Makaleler İngilizce kabul edilir.
3. Makaleler Microsoft Word yazı programında, (journal@beu.edu.az) adresine gönderilmelidir. Gönderilen makalelerde şunlar dikkate alınmalıdır:
 - Makalenin başlığı, yazarın adı, soyadı,
 - İş yeri,
 - E-posta adresi,
 - Özet ve anahtar kelimeler.
4. **Özet** 100-150 kelime arasında olup 9 font büyüklüğünde, makalenin yazıldığı dilde ve yukarıda belirtilen iki dilde olmalıdır. Makalenin her üç dilde yazılmış özeti birbirinin aynı olmalıdır. Anahtar kelimeler uygun özeti sonunda onun yazıldığı dilde verilmekle en az üç sözcükten oluşmalıdır.
5. Makalede UOT ve PACS tipli kodlar gösterilmelidir.
6. Makale şunlardan oluşmalıdır:
 - Giriş,
 - Araştırma yöntemi
 - Araştırma
 - Tartışma ve sonuçlar,
 - İstinat Edebiyatı Rusça olduğu halde orjinal dili parantez içerisinde göstermekle yalnız Latin alfabesi ile verilmelidir.
7. **Şekil, Resim, Grafik ve Tablolar** baskıda düzgün çıkacak nitelikte ve metin içerisinde olmalıdır. Şekil, Resim ve grafiklerin yazıları onların alt 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,seh.15].

Referans verilen her bir kaynağın künyesi tam ve kesin olmalıdır. Referans gösterilen kaynağın türü de eserin türüne (monografi, derslik, ilmi makale vs.) uygun olarak verilmelidir. İlmî makalelere, sempozyum, ve konferanslara müracaat ederken makalenin, bildirinin veya bildiri özetlerinin adı da gösterilmelidir.

Örnekler:

- a) **Makale:** Demukhamedova S.D., Aliyeva İ.N., Godjayev N.M.. *Spatial and Electronic Structure of Monomeric and Dimeric Conapeetes of Carnosine Üith Zinc*, Journal of Structural Chemistry, Vol.51, No.5, p.824-832, 2010
- b) **Kitap:** Christie ohn Geankoplis. *Transport Processes and Separation Process Principles*. Fourth Edition, Prentice Hall, p.386-398, 2002
- c) **Kongre:** Sadychov F.S., Aydın C., Ahmedov A.İ. Appligation of Information-Communication Technologies in Science and education. II International Conference. *"Higher Twist Effects In Photon- Proton Collisions"*, Baki, 01-03 Noyabr, 2007, ss 384-391

Kaynakların büyüklüğü 9 punto olmalıdır.

9. **Sayfa ölçüleri**; üst: 2.8 cm, alt: 2.8 cm, sol: 2.5 cm, sağ: 2.5 cm şeklinde olmalıdır. Metin 11 punto büyüklükte **Palatino Linotype** fontu ile ve tek aralıkta yazılmalıdır. Paragraflar arasında 6 puntoluk yazı mesafesinde olmalıdır.
10. Orijinal araştırma eserlerinin tam metni 15 sayfadan fazla olmamalıdır.
11. Makaleler dergi editör kurulunun kararı ile yayımlanır. Editörler makaleyi düzeltme için yazara geri gönderebilir.
12. Makalenin yayına sunuşu aşağıdaki şekilde yapılır:
 - Her makale en az iki uzmana gönderilir.
 - Uzmanların tavsiyelerini dikkate almak için makale yazara gönderilir.
 - Makale, uzmanların eleştirel notları yazar tarafından dikkate alındıktan sonra Derginin Yayın Kurulu tarafından yayına sunulabilir.
13. Azerbaycan dışından gönderilen ve yayımlanacak olan makaleler için,(derginin kendilerine gönderilmesi zamanı posta karşılığı) 30 ABD Doları veya karşılığı TL, T.C. Ziraat Bankası/Üsküdar-İstanbul 0403 0050 5917 No'lu hesaba yatırılmalı ve makbuzu üniversitemize faksılmalıdır.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

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

Например:

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

Список цитированной литературы набирается шрифтом 9 punto.

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