

ISSN 2521-6317

Volume 4
Number 1
2020

Journal of Baku Engineering University

CHEMISTRY *and*
BIOLOGY

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

An International Journal

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

Founder
Havar Mammadov

Editor-in-chief
Elchin Suleymanov

Co - Editors
Ramil Rzayev
Hasanaga Mayilov

Editorial advisory board

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

International Advisory board

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

Executive Editors
Shafag Alizade

Assistant Editors
Gulnara Akhverdiyeva
Rana Abbasli

Design
Ilham Aliyev

Contact address

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

Copyright © Baku Engineering University

ISSN 2521-6317

ISSN 2521-6317



Journal of Baku Engineering University

**CHEMISTRY AND
BIOLOGY**

Baku - AZERBAIJAN

Journal of Baku Engineering University

CHEMISTRY AND BIOLOGY

2020. Volume 4, Number 1

CONTENTS

4-(DIMETILAMINO)BENZALDEHİD ƏSASINDA (E)-4-(2,2-DİKLOR-1-((4-NİTROFENİL)DİAZENİL)VINİL)-N,N-DİMETİLANİLİNİN SİNTEZİ VƏ BƏZİ ÇEVİRİLMƏ REAKSİYALARI <i>Babazadə Ə. Əliyev</i>	3
SIMPLE SPECTROPHOTOMETRIC METHOD FOR THE DETERMINATION OF SILVER (I) USING 2,2', 3,4-TETRAHYDROXY-3'-SULFO-5'-NITROAZOBENZENE IN WATER SAMPLES <i>Polad r. Mammadov</i>	9
ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ <i>Ш.Г. Мамедов</i>	17
(MET)AKRİL TURŞULARININ MÜRƏKKƏB EFİRLƏRİNİN SİNTEZİNİN PERSPEKTİVLƏRİ VƏ MÜASİR VƏZİYYƏTİ <i>Quliyeva İ.M.</i>	23
FES-IN_2S_3-PBS KVAZİÜÇLÜ SİSTEMİNİN $\text{Fe}_{1,5}\text{PB}_{5,5}\text{IN}_{10}\text{S}_{22}$-PBS VƏ $\text{Fe}_{1,5}\text{PB}_{5,5}\text{IN}_{10}\text{S}_{22}$-$\text{PBIN}_2\text{S}_4$ KƏSİKLƏRİ ÜZRƏ TƏDQIQI <i>Ü.A. Həsənova</i>	31
СИНТЕЗ БИЦИКЛИЧЕСКИХ ЭФИРОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА ОСНОВЕ НОРБОРЕНА <i>Ф.С. Керимова</i>	36
TƏBİİ NEFT TURŞULARININ ETANOLAMİN KOMPLEKSLƏRİNİN KÖPÜKƏMƏLƏGƏTİRMƏ QABİLİYYƏTİNƏ SƏTHİ AKTİV MADDƏLƏRİN TƏSİRİNİN TƏDQIQI <i>T.A. Məmmədova, M.Ə. Qurbanova</i>	43
CRYSTAL STRUCTURE AND HIRSHFELD SURFACE ANALYSIS OF (E)-1-(1-(4-BROMOPHENYL)-2,2-DICHLOROVINY)-2-(4-METHOXYPHENYL) DIAZENE <i>Khanimn. Baghirova</i>	48
YUMŞAQ BUĞDA (<i>Triticum aestivum</i> L.) NÜMUNƏLƏRİNDƏ FOTOSİNTETİK AKTİVLİK <i>İbrahimova Z.Ş., Həsənova G.İ.</i>	54
INVESTIGATING THE EFFECTS OF ORGANIC COMPOUNDS ON BEAN SEEDS AS STIMULANT IN LABORATORY CONDITIONS <i>R.A. Asadova</i>	59
ECOLOGICAL - PHYTOCENOLOGICAL FEATURES AND PROTECTION OF VEGETATION OF THE SHIRVAN NATIONAL PARK <i>Humira Huseynova</i>	66

UOT 547.538.141: 547.539PACS NUMBERS: 61.66.HQ, 61.05.C

4-(DIMETILAMINO)BENZALDEHİD ƏSASINDA (E)-4-(2,2-DİKLOR-1-((4-NİTROFENİL)DİAZENİL)VINİL)-N,N-DİMETİLANİLİNİN SİNTEZİ VƏ BƏZİ ÇEVRİLMƏ REAKSİYALARI

BABAZADƏ Ə. ƏLİYAR

Üzvi kimya kafedrası,

Bakı Dövlət Universiteti,

Z. Xəlilov 23 küç., Bakı, Azərbaycan

gumusqiz91.sg@gmail.com

XÜLASƏ

Son dövrlər polifunksional fizioloji aktiv birləşmələrin sintezi öz aktuallığı ilə üzvi sintetiklərin diqqət mərkəzindədir. Bu sintezlərdə əsasən məlum fizioloji aktiv birləşmələrin polifunksional törəmələrinin sintezinin həyata keçirilməsi nəticəsində yeni fizioloji aktiv xassələrin meydana gəlməsi müəyyən edilmişdir. Dərman preparatı kimi istifadə olunan fenilsirkə turşusu törəmələrinin funksionallaşdırılması olduqca aktual məsələdir. Bütün bunları nəzərə alaraq (E)-4-(2,2-diklor-1-((4-nitrofenil) diazenil)vinil)-N,N-dimetilanilin maddəsinin spirt mühitində hidrolizindən (E)-metil-2-(3-(dimetilamino)fenil)-2-(2-(4-nitrofenil)hidrazon)asetatın E/Z izomerləri sintez edilmişdir.

Açar sözlər: katalitik olefinləşmə reaksiyası, diklorodiazadien, fenilsirkə efirinin törəmələri.

СИНТЕЗ (E) -4- (2,2-ДИКЛОП-1 - ((4-НИТРОФЕНИЛ) ДИАЗЕНИЛ) -N,N-ДИМЕТИЛАЦИИ НА ОСНОВЕ 4- (ДИМЕТИЛАМИНО) БЕНЗАЛЬДЕГИДА И ИХ НЕКОТОРЫХ КОНВЕРСИОННЫХ РЕАКЦИЙ

РЕЗЮМЕ

В последнее время синтез полифункциональных физиологически активных соединений с точки зрения актуальности находится в центре внимания органических синтетиков. В этих синтезах в результате осуществления синтеза полифункциональных производных уже известных физиологически активных соединений были выявлены новые физиологически активные свойства. Функционализация производных фенилуксусной кислоты, применяющихся в качестве лекарственных препаратов является вполне актуальной проблемой. Учитывая все сказанное, нами были синтезированы E/Z изомеры (E)-метил-2-(3-(диметиламино)фенил)-2-(2-(4-нитрофенил)гидразон)ацетата на основе реакции гидролиза (E)-4-(2,2-дихлор-1-((4-нитрофенил) диазенил)винил)-N,N-диметиланилина в среде спирта.

Ключевые слова: реакция каталитического oleфинирования, дихлордизадиен, производные фенилуксусной кислоты.

SYNTHESIS OF (E) -4- (2,2-DICHLOR-1 - ((4-NITROFENIL) DIAZENIL) -N,N-DIMETILATION BASED ON 4- (DIMETILAMINO) BENZALDEHID AND THEIR SOME CONVERSION REACTIONS

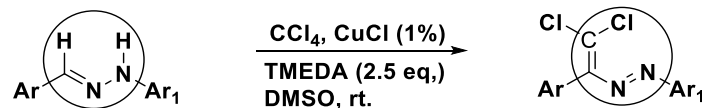
ABSTRACT

Recently, the synthesis of polyfunctional physiologically active compounds from the point of view of relevance is in the focus of attention of organic synthetics. In these syntheses, as a result of the synthesis of polyfunctional derivatives of already known physiologically active compounds, new physiologically active properties were revealed. The functionalization of phenylacetic acid derivatives used as drugs is a very urgent problem. Considering all the above, we synthesized the E / Z isomers of (E) -methyl 2- (3- (dimethylamino) phenyl) -2- (2- (4-nitrophenyl) hydrazone) acetate based on the hydrolysis of (E) -4- (2,2-dichloro-1 - ((4-nitrophenyl) diazenyl) vinyl) -N, N-dimethylaniline in alcohol.

Key words: catalytic olefination reaction, dichlorodiazadiene, phenylacetic acid derivatives.

Bildiyimiz kimi üzvi sintezdə divinil qrupu olan, diaza qrup saxlayan birləşmələrin sintezi onların boyaq maddələri kimi tətbiqinə imkan yaradır. Bu sahədə əvvəlki tədqiqatlarımızda

uğurlu nəticələr əldə olunmuşdur [1-3]. Belə ki, benzoy aldehydinin müvafiq törəmələrinin fenilhidrazinlərlə reaksiyasından fenilhidrazonlar sintez edilmiş, sonunculardan isə katalitik olefinləşmə reaksiyası şəraitində, CuCl-un katalitik miqdarında, CCl₄-lə reaksiyasından müvafiq dioxlordiazadienlər sintez edilmişdir [4-6].

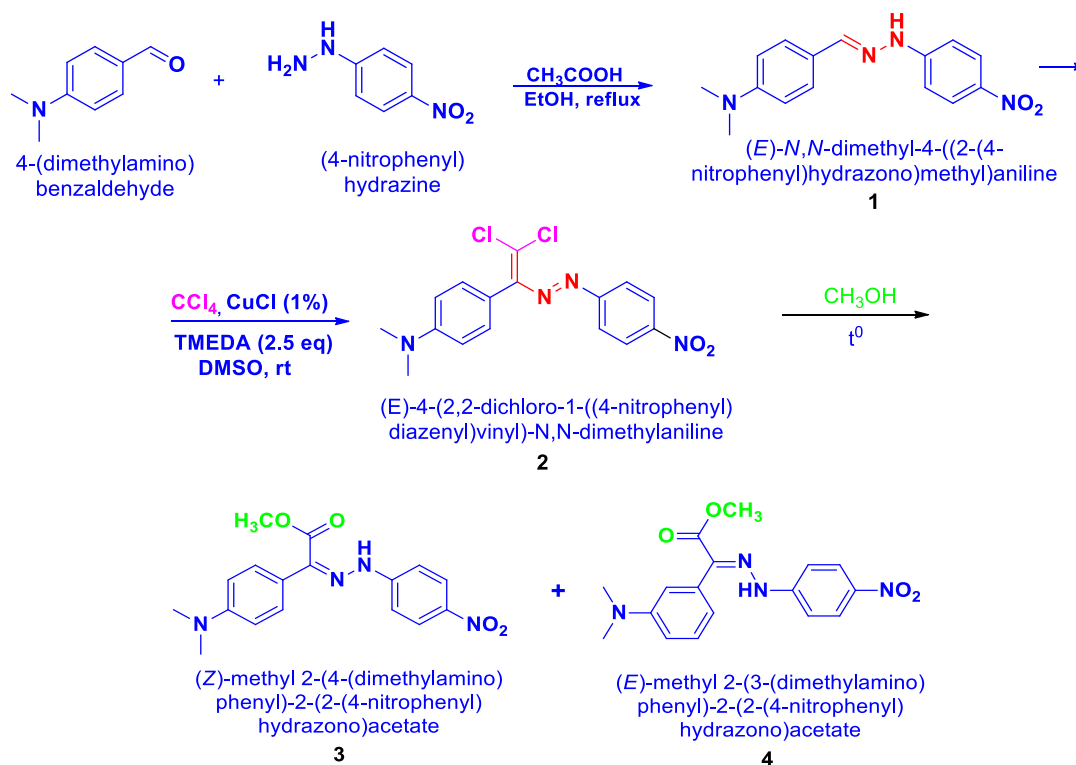


Sxem 1. Dioxlordiazadienlərin fenilhidrazonlardan alınmasının ümumi sxemi.

Sintez edilmiş dioxlordiazadienlərin tərkibində aromatik həlqənin, halogen atomlarının olması onlarda fizioloji aktivliyin olmasına ilkin ehtimallar verir. Bu səbəbdən də onların bakteriyalar, göbələrə qarşı aktivliyini öyrənmək məqsədi ilə ilkin tədqiqatlar aparılmış və müsbət nəticələr əldə edilmişdir [7-10].

Eyni zamanda polifunksional birləşmələr olan dioxlordiazadienlər çox saylı tətbiq sahəsinə malik olması ilə yanaşı üzvi sintezdə əlverişli sintonlar kimi də tətbiqi tərəfimizdən araşdırılmışdır. birləşmələrdən heterotsiklik birləşmələrin, triazolların, fenilsirkə turşusunun törəmələrinin və digər birləşmələrin alınması tərəfimizdən öyrənilmişdir [11,12]. Bu birləşmələr yüksək fizioloji aktivliyə malik olması da müəyyən edilmişdir [13].

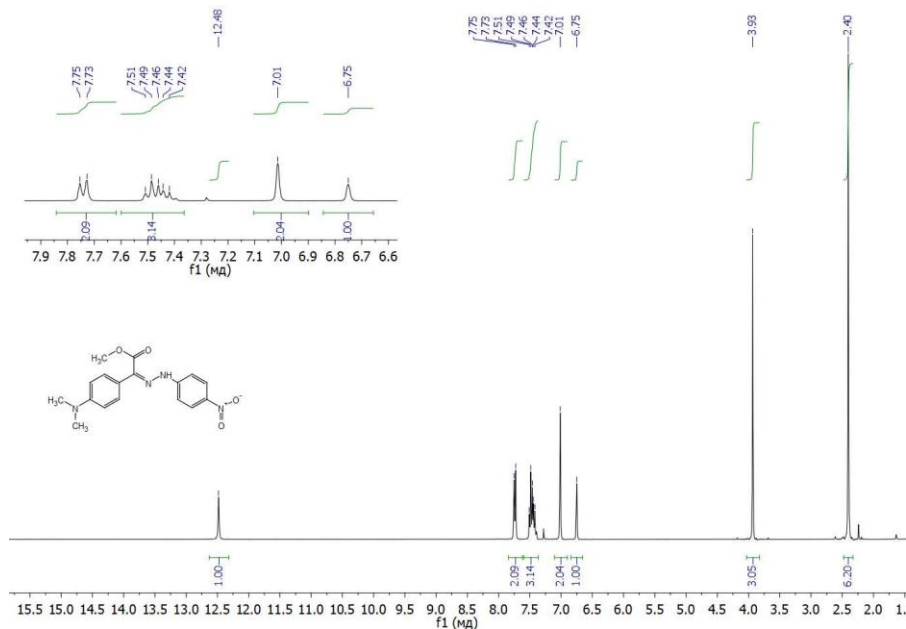
Bütün bunları nəzərə alaraq 4-dimetilamino benzaldehyd 4-nitrofenilhidrazin ilə reaksiyasından (E) -N, N-dimetil-4 - ((2- (4-nitrofenil) hidrazono) metil) anilin sintez edilmiş, katalitik olefinləşmə reaksiyası şəraitində (E)-4-(2,2-dixlor-1-((4-nitrofenil) diazenil)vinil)-N,N-dimetilanilin alınmışdır. Sintez edilmiş dioxlordiazadienlərin üzvi sintezdə əlverişli sintonlar olduğunu nəzərə alaraq sonuncunun spirt mühitində hidrolizi aparılmış və fenilsirkə turşusunun törəmələri sintez edilmişdir.



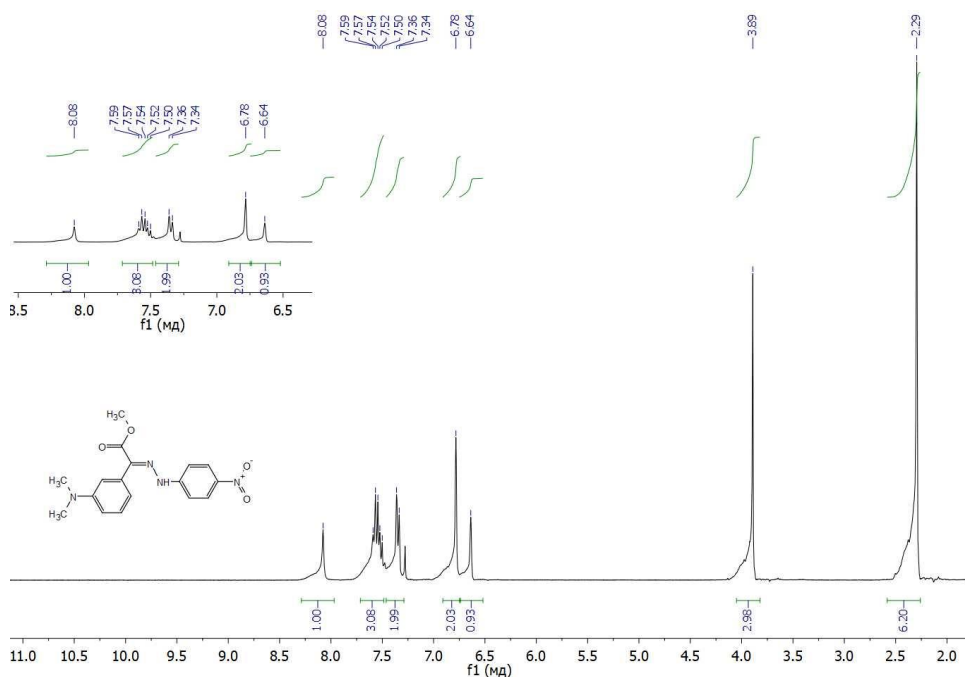
Sxem 2. (E)-4-(2,2-dixlor-1-((4-nitrofenil) diazenil)vinil)-N,N-dimetilanilin alması və onun bəzi çevrilmə reaksiyası

Sintez edilmiş meti- 2-(4-(dimetilamino)fenil)-2-(2-(4-nitrofenil)hidrazon)asetatın E və Z izomerlərinin ayrılması kalonka xromatoqrafiyası metodu ilə həyata keçirilmişdir və sonda E və Z izomerləri 1.5 : 1 nisbətində alınmışdır.

Sintez edilmiş birləşmələrinin quruluşları NMR metodu ilə müəyyən edilmişdir.



spektr 1. (Z)-metil 2-(4-(dimetilamino)fenil)-2-(2-(4-nitrofenil)hidrazon)asetatın ¹H spektri



spektr 2. (E)- metil 2-(4-(dimetilamino)fenil)-2-(2-(4-nitrofenil)hidrazon)asetatın ¹H spektri

Ədəbiyyatlardan E izomerinin digərinə nisbətən həmişə daha yüksək çıxımla alınması məlumdur. Verilən reaksiyada isə tam əksi müşahidə olunmuşdur. Səbəb isə Z izomerində efir qrupunun oksigen atomu ilə imin qrupunun H ilə güclü hidrogen rabitəsi yaratmasıdır. Bu rabitənin yaranmasının əsas göstəricisi Z izomerində imin qrupunun hidrogen atomu ¹H spektrində 12.38 Hz sahəsində, E izomerində isə NH qrupu 8.08 Hz-də müşahidə olunmasıdır.

Beləliklə, dərman preparatı kimi istifadə olunan fenilsirkə turşusu törəmələrinin funksionallaşdırılması nəticəsində (E)-4-(2,2-dixlor-1-((4-nitrofenil)diazenil)vinil)-N,N-dimetilanilin maddəsinin spirt mühitində hidrolizindən (E)-metil-2-(3-(dimetilamino)fenil)-2-(2-(4-nitrofenil)hidrazon)asetatın E/Z izomerləri sintez edilmişdir.

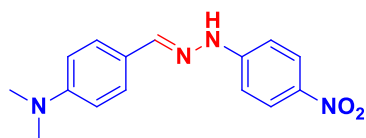
TƏCRÜBİ HİSSƏ

¹H və ¹³C spektrləri Bruker Avance 300 (iş tezliyi uyğun olaraq 300 Mhz spektrometridə CDCl₃ və DMSO-da da qeydə alınmışdır. Daxili standart kimi SiMe₄ istifadə edilmişdir. NTX Silufol lövhəsində UB-254 aparılmış, əmələ gəlmiş ləkələrin aydın görünməsi üçün isə turşulaşdırılmış KMnO₄ məhlulundan və UB lampası şüalarının istifadə edilmişdir. Kolonka xromatoqrafiyası Merk firmasının (63-200) silikogelində aparılmışdır. Elemental analiz analizi Carlo Erba 1108-də analizator Carlo Erba 1108-də aparılmışdır.

3.1 Hidrazonun sintezinin ümumi metodikası:

Üçboğazlı yumrudibli kolbaya əlavə edilmiş (5 mmol) fenilhidrazin üzərinə etanol (20-50 ml) və 0.820 q CH₃COONa (10 mmol) əlavə edilir. Kolba əks soyuducu, damcı qığı və termometrlə birləşdirilir. Damcı qığı vasitəsilə 5 mmol aldehid əlavə olunur və reaksiya qarışığı qarışdırılaraq qızdırılır. Temperatur 78°C-yə çatdıqda qarışıq 5-10 dəqiqə qaynadılır. Daha sonra reaksiya qarışığı otaq temperaturuna qədər soyudulduqdan sonra onun üzərinə 50 ml su əlavə edilir. İntensiv qarışdırmaqla temperatur yenidən 60°C-yə çatdırılır və qızdırılma dayandırılır. Otaq temperaturuna qədər soyudulmuş reaksiya qarışığı filtrdən keçirilir. Lazım gələrsə məhsulun qalığı su ilə yuyulur. Alınmış hidrazon otaq temperaturunda qurudulur (15-20 saat). NMR ¹H və ¹³C spektrləri ədəbiyyat göstəriciləri ilə uyğunluq təşkil edir.

1.(E)-N,N-dimetil-4-((2-(4-nitrofenil)hidrazon)metil)aniline.4-(dimetilamino)



benzaldehydin (4-nitrofenil)hidrazinlə reaksiyasından alınmışdır.

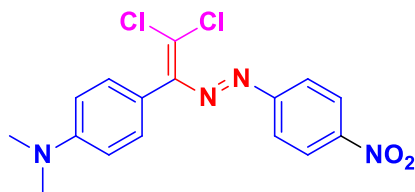
Çəhrayı rəngli bərk maddə (87%); T_{ər} = 195 °C. Analitik hesablanmış C₁₅H₁₆N₄O₂ (M = 284,31): C, 63.37; H, 5.67; N, 19.71; ; tapılıb C, 63.35; H, 5.70; N, 19.68. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ

11.04 (s, 1H), 8.10 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 7.94 (s, 1H), 7.68 – 7.47 (m, 2H), 7.09 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 6.74 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 2.96 (s, 6H). ¹³C NMR (75 MHz, DMSO) δ 151.52, 151.26, 143.64, 137.91, 128.30, 126.70, 122.53, 112.35, 111.15, 99.98

((2,2-dixlor-1-fenilvinil)diazenil)fenil)metanın sintezinin ümumi metodikası

Kolbaya 1 mmol başlanğıc hidrazon, üzərinə 10-12 ml DMSO, daha sonra (290 mq; 1,25 mol/ekv) TMEDA əlavə edilir. Bundan sonra CuCl (6 mq; 3 mol %) əlavə edilir. Sonuncu olaraq CCl₄ (4-5 mol/ekv; 1.5 q) əlavə edilir. Maqnit qarışdırıcı işə salınır. Reaksiyanı NTX ilə yoxlayırıq. Adətən reaksiya 1,5-3 saata başa çatır. Reaksiya qarışığı ayırıcı qıfı keçirilir. 50-60 ml su əlavə edirik. Metilen xlorid (3*15 ml) ilə ekstraksiya edilir. Üzvi faza (3*50 ml) su ilə yuyulduqdan sonra bir dəfə də doymuş NaCl (1*50 ml) məhlulu ilə yuyulur. Na₂SO₄ (MgSO₄) ilə qurudulur, filtrdən keçirilir və vakuumda rotor buxarlandırıcı ilə dixlormetan qovulur. Qalıq (elüent dixlormetan/heksanın 1:5) kalonka xromatoqrafiya üsulu ilə yenidən təmizlənir. Nazik təbəqəli xromatoqrafiya ilə ayırd edilmiş əsas reaksiya məhsulu olan fraksiyalar toplanaraq yenidən rotorda buxarlandırılmış və çıxım hesablanmışdır.

2. (E)-4-(2,2-dixlor-1-((4-nitrofenil)diazenil)vinil)-N,N-dimetilanilin. (E)-N,N-dimetil-4-((2-(4-nitrofenil)hidrazon)metil)aniline CCl₄-lə reaksiyasından alınmışdır. Sarı rəngli bərk maddə çıxım 50%; T_{er} = 87°C.

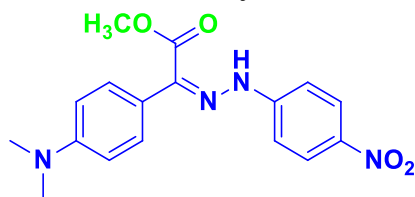


Analitik hesablanmış C₁₆H₁₄Cl₂N₄O₂ (M = 364, 05) C, 52.62; H, 3.86; Cl, 19.41; N, 15.34; O, 8.76 tapılıb: C, 52.65; H, 3.82; Cl, 19.39; N, 15.37 %. ¹H NMR (300 MHz, Chloroform-d) δ 8.31 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.91 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.07 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 6.75 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 3.03 (s, 6H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 144.77, 143.77, 135.73, 130.95, 124.60, 123.74, 121.53, 119.82, 111.35, 110.09, 18.80.

(Z)-etil 2-fenil-2-(2-fenilhidrazon)asetatların sintezinin ümumi metodikası

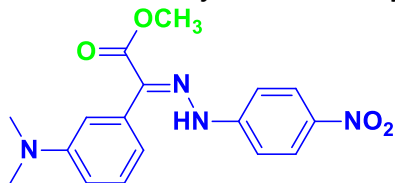
10mg 1.1-dixlor diazadien götürülür və 30ml etanol məhlulunda 2 saat müddətində maqnit qarışdırıcı vasitəsi ilə temperaturda qarışdırılır. Təyin olunmuş müddət bittikdən sonra məhlul rotorla qovulur. Kalonka xromotoqrafiyası vasitəsi ilə reaksiya məhsulları ayrı ayrılıqda seçilir. Bunun üçün istifadə edilmiş elüentlər dimetilxlorid və n-heksan (1:1), dimetilxlorid və etanolur. Nazik təbəqəli xromotoqrafiya ilə ayırd edilən əsas reaksiya məhsulu olan fraksiyalar toplanaraq yenidən rotorda buxarlandırılır və çıxım hesablanır.

3. (Z)-methyl-2-(4-(dimethylamino)phenyl)-2-(2-(4-nitrophenyl)hidrazono)acetate(E)-1-



(2,2-dixlor-1-fenilvinil)-2-fenildiazenin CH₃OH ilə reaksiyasından alınmışdır. Sarı rəngli bərk maddədir, Çıxım 30%, Sarı rəngli bərk maddədir, Çıxım 35%, T_{er} = 123°C. Analitik hesablanmış C₁₆H₁₆N₂O₂ (M = 268,12) C, 71.62; H, 6.01; N, 10.44; tapılıb C, 71.65; H, 6.05; N, 10.40; ¹H NMR (300 MHz, Chloroform-d) δ 12.45 (s, 1H, NH), 7.72 – 7.62 (m, 2H, arom), 7.48 – 7.25 (m, 3H, arom), 7.31 – 7.11 (m, 4H, arom), 3.90 (d, J = 1.0 Hz, 3H, CH₃), 2.35 (s, 3H, CH₃). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 158.63, 135.28, 126.55, 124.30, 123.05, 122.32, 121.92, 108.69, 46.11, 17.21

4. (E)-methyl 2-(3-(dimethylamino)phenyl)-2-(2-(4-nitrophenyl)hidrazono)asetat



(E)-1-(2,2-dixlor-1-fenilvinil)-2-fenildiazenin CH₃OH ilə reaksiyasından alınmışdır. Sarı rəngli bərk maddədir, Çıxım 30%, T_{er} = 154°C Analitik hesablanmış C₁₆H₁₆N₂O₂ (M = 268,12) C, 71.62; H, 6.01; N, 10.44; tapılıb C, 71.69; H, 6.02; N, 10.42. ¹H NMR (300 MHz, Chloroform-d) δ 8.11 (s, 1H, NH), 7.55 (dt, J = 10.6, 5.7 Hz, 3H, arom), 7.36 (d, J = 6.7 Hz, 2H, arom), 7.08 (q, J = 8.5 Hz, 4H, arom), 3.88 (s, 3H, CH₃), 2.31 (s, 3H, OCH₃). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 161.41, 134.67, 129.89, 128.23, 126.29, 126.23, 126.01, 125.93, 125.51, 110.47, 48.77, 17.13.

ƏDƏBİYYAT

1. Maharramov, A.M., Shikhaliyev, N.Q., Suleymanova, G.T., Gurbanov, A.V., Babayeva, G.V., Mammadova, G.Z., ... & Pombeiro, A.J. (2018). Pnicogen, halogen and hydrogen bonds in (E)-1-(2, 2-dichloro-1-(2-nitrophenyl) vinyl)-2-(para-substituted phenyl)-diazenes. *Dyes and Pigments*, 159, 135-141.
2. Shikhaliyev, N.Q., Ahmadova, N.E., Gurbanov, A.V., Maharramov, A.M., Mammadova, G.Z., Nenajdenko, V.G., ... & Pombeiro, A.J. (2018). Tetrel, halogen and hydrogen bonds in bis (4-((E)-(2, 2-dichloro-1-(4-substitutedphenyl) vinyl) diazenyl) phenyl) methane dyes. *Dyes and Pigments*, 150, 377-381.
3. Shikhaliyev, N.Q., Kuznetsov, M.L., Maharramov, A.M., Gurbanov, A.V., Ahmadova, N.E., Nenajdenko, V.G., ... & Pombeiro, A.J. (2019). Noncovalent interactions in the design of bis-azo dyes. *CrystEngComm*, 21(34), 5032-5038.
4. Maharramov, A.M., Suleymanova, G.T., Babayeva, G.V., Ibragimova, Sh.A., Niyazova, A.A., Shikhaliyev, N.G., Musayev, F.N., Nenajdenko, N.G. (2018). Synthesis of compounds of dichlorodiazabutadiene structure from benzoic aldehyde and some of its derivatives on the basis of the catalytic olefination reaction, *Journal of Chemical Problems*, 2(16), 230-238
5. Maharramov, A.M., Suleymanova, G.T., Babayeva, G.V., Niyazova, A.A., Mamedov, I.G., Hasanova, U.A., Shikhaliyev, N.G., Nenajdenko, N.G. (2018). 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 Low Dimensional Systems. BSU Publication Journal of Low Dimensional Systems*, 2(1), 37-44.
6. A.M.Maharramov, N.G.Shikhaliyev, G.T.Suleymanova, Kh.N.Bagirova, U.F.Asgerova, Kh.A.Garazadeh, G.V.Babayeva, N.E.Ahmedova, V.G.Nenajdenko. *Physics, Chemistry and Biology of Low Dimensional Systems. BSU Publication Journal of Low Dimensional Systems*, v 2 (2), 2018, s 24-29
7. Shikhaliyev, N.G., Suleymanova, G.T., Israyilova, A.A., Ganbarov, Kh.G., Babayeva, G.V., Garazadeh, Kh.A., Mammadova, G.Z., Nenajdenko, V.G. (2019). Synthesis, characterization and antibacterial studies of dichlorodiazadienes. *Arkivoc*, 2019, part VI, 64-73.
8. Kh.N.Bagirova, D.S.Gafarova, G.V.Babayeva, S.H.Mukhtarova, N.F.Mikayilova, L.R.Huseynova, N.G.Shikhaliyev, *Physics, Chemistry and Biology of Low Dimensional Systems. BSU Publication Journal of Low Dimensional Systems*, (2019) v 3 (1), p28-30
9. Aygun Israyilova, Sevinj Mukhtarova, Ulviyya Asgerova, Khudaverdi Ganbarov, Abel Maharramov, (2017) *International Journal of Innovative Research in Science. Engineering and Technology*. Vol.6, Issue 8, August. p.1111-1115A.
10. M. Maharramov, U.F.Asgerova, N.E. Akhmedova, S.Kh. Mukhtarova, Kh.A.Garazadeh, (2017), Synthesis and study of the antimicrobial activity of (e) -1- (2,2-dichloro-1-phenylvinyl)-2-phenyldiazene, *Physics, Chemistry and Biology of Low Dimensional Systems. BSU Publication Journal of Low Dimensional Systems*, v 1 (1), 2017. p.4-7
11. Nenajdenko, V.G., Shastin, A.V., Gorbachev, V.M., Shorunov, S.V., Muzalevskiy, V.M., Lukianova, A.I., Khrustalev, V.N. (2016). Copper-Catalyzed Transformation of Hydrazones into Halogenated Azabutadienes, Versatile Building Blocks for Organic Synthesis. *ACS Catalysis*, 7(1), 205-209.
12. Gülnar T Süleymanova, Metil 2-fenil-2-(2-fenilhidrazon)asetatın (E)/(Z) izomerlərinin sintezi, *Azerbaijan National Academy of Sciences Ganja Branch "Scientific News"*, 2019, №3, (77), p 64
13. Gülnar T.Süleymanova, (Z)-metil-2-fenil-2-(2-fenilhidrazono)asetatın antimikrob xassələrinin tədqiqi, *Journal of Baku Engineering University*, V 2, Number 2, 2018, s 120-122

UDC 543.4:542.61:546.851

SIMPLE SPECTROPHOTOMETRIC METHOD FOR THE DETERMINATION OF SILVER (I) USING 2,2', 3,4-TETRAHYDROXY-3'-SULFO-5'-NITROAZOBENZENE IN WATER SAMPLES

POLAD R. MAMMADOV

Baku State University

poladazer@gmail.com

ABSTRACT

A simple, highly selective and non-extractive spectrophotometric method for the determination of trace amounts silver(I) has been developed. In the water media 2,2', 3,4-tetrahydroxy-3'-sulfo-5'-nitroazobenzene(R) reacts with silver to give reddish brown chelate with a molar ratio 1:2(Ag: R) The reaction is instantaneous and the maximum absorption was obtained at 490 nm and remains stable for 24 h. The average molar absorptivity and Sandell's sensitivity were found to be $2.3 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ and 5.0 mkg cm^{-2} of silver(I), respectively. Linear calibration graphs were obtained for 0,384-4,612 mkg ml⁻¹ of silver(I). A large excess of over 30 cations, anions and complexing agents do not interfere in the determination. The method is highly selective for silver(I) and was successfully applied a number of water samples. The method has high precision and accuracy ($s = \pm 0.01$ for 0.5 mkg l^{-1}). Therefore, this method may be use for monitoring to establish trace level of silver(I) in difficult matrices water samples.

Keywords: spectrophotometry; silver; 2,2', 3,4-tetrahydroxy-3'-sulfo-5'-nitroazobenzene; determination; water.

SADƏ SPEKTROFOTOMETRİK METODLA GÜMÜŞÜN (I) 2,2', 3,4-TETRAHİDROKSI-3'-SULFO-5'- NİTROAZOBENZOL İLƏ SU NÜMUNƏLƏRİNDƏ TƏYİNİ

XÜLASƏ

Gümüşün (I) iz miqdarını təyin etmək üçün sadə yüksək seçici və eksraksiyasız spektrofotometrik metod hazırlanmışdır. Sulu mühitdə 2,2', 3,4-tetrahidroksi-3'-sulfo-5'-nitroazobenzol (R) gümüşlə reaksiyaya daxil olaraq 1: 2 (Ag: R) nisbətində qırmızı-qəhvəyi rəngli xelat əmələ gətirir. Reaksiya ani olur, maksimum udulma 490nm dalğa uzunluğunda müşahidə edilir və 24 saat sabit qalır. Molyar udma əmsalı və Sandell həssaslığı müvafiq olaraq $2.3 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ sm}^{-1}$ və 5.0 mkg sm^{-2} olduğu müəyyən edilbdir. Dərəcəli qrafikdə xəttilik 0.384-4.612 mkg/ml Ag(I) intervalda müşahidə olunur. Böyükmiqdarda 30-dan çox kation, anion və kompleksagentlər təyinatı mane olmur. Metod gümüş (I) üçün çox seçicidir və bir sıra su nümunələrində uğurla tətbiq edilmişdir. Metod yüksək dəqiqlik və düzgünlüyə malikdir (0.5 mkg/l üçün $s = \pm 0.01$). Buna görə də bu metodu mürəkkəb tərkibli su nümunələrində gümüşün (I) iz miqdarının təyini və monitorinqi üçün istifadə etmək olar.

Açar sözlər: spektrofotometriya; gümüş; 2,2', 3,4-tetrahidroksi-3'-sulfo-5'-nitroazobenzol; təyinat; su.

ПРОСТЫЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЕБРА (I) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ 2,2', 3,4-ТЕТРАГИДРОКСИ-3'-СУЛЬФО-5'-НИТРОАЗОБЕНЗОЛА В ВОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ

РЕЗЮМЕ

Для определения следовых количеств серебра (I) был разработан простой спектрофотометрический метод с высокой селективностью и без экстракции. В водной среде 2,2', 3,4-тетрагидрокси-3'-сульфо-5'-нитроазобензол (R) реагирует с серебром с образованием красно-коричневого хелата с составом 1: 2 (Ag:R). Реакция протекает мгновенно с максимальным поглощением при длине волны 490 нм и остается постоянной в течении 24 часа. Было определено, что молярный коэффициент поглощения и чувствительность Sandell составляет $2,3 \times 10^4 \text{ л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$ и $5,0 \text{ мкг см}^{-2}$ соответственно. Линейность на градировочном графике наблюдается в интервале Ag (I) 0,384-4,612 мкг / мл. Более 30 катионов, анионов и комплексообразователей не мешают определению. Этот метод является высокоселективным для серебра (I) и был успеш-

но применен в ряде пробы воды. Метод обладает высокой точностью и правильностью ($s = \pm 0,01$ для 0,5 мкг/л). Следовательно, этот метод может быть использован для определения и контроля следовых количеств серебра (I) в сложных пробах воды.

Ключевые слова: спектрофотометрия; серебро; 2,2', 3,4-тетрагидрокси-3'-сульфо-5'-нитроазобензол; таунат; вода.

Introduction

Silver is a useful element in many respects, other than in currency and as an investment medium, silver is used in solar panels, water filtration, jewellery, ornaments, high-value tableware and utensils, in electrical contacts and conductors, in specialized mirrors, window coatings, in catalysis of chemical reactions, as a colorant in stained glass and in specialised confectionery[1]. Thus, separation, preconcentration and determination of silver ion is of increasing interest.

Although many sophisticated techniques, such as electrothermal AAS [2-3], flame AAS[4-5], graphite furnace AAS[6], liquid chromatography[7], electrophoresis[8] are available for the determination of silver at trace levels in numerous complex materials, factors such as the low cost of the instrument, easy handling, portable, lack of any requirement for consumables and almost no maintenance, have caused spectrophotometry to remain a popular technique, particularly in laboratories of developing countries with limited budgets.

The aim of the present study is to develop a simpler direct spectrophotometric method for the trace determination of silver(I) with media 2,2', 3,4-tetrahydroxy-3'-sulfo-5'-nitroazobenzene(R) in aqueous solutions. The method described here has recorded for the first time the non-extractive direct spectrophotometric determination of silver(I) in aqueous media without the recourse of any "clean-up" step. This method is far more selective, non-extractive, simple and rapid than all of the existing spectrophotometric methods [9-14]. This method is very reliable and a concentration in the mkg ml^{-1} range in an aqueous medium at room temperature can be measured in a very simple and rapid way.

EXPERIMENTAL SECTION

Instrumentation

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

Chemicals and Reagents

All of the chemicals used were of analytical reagent grade or the highest purity available. Distilled deionized water, which is non-absorbent under ultraviolet radiation, was used throughout. Glass vessels were cleaned by soaking in acidified solution of KMnO_4 or $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ followed by washing with concentrated HNO_3 and rinsed several times with deionized water. Stock solutions and environmental water samples (1000 ml each) were kept in polypropylene bottles containing 1ml of concentrated HNO_3 . More rigorous contamination control was applied when the silver(I) levels in the specimens were low.

2,2', 3,4-tetrahydroxy-3'-sulfo-5'-nitroazobenzene

The reagent was synthesized according to the known method [15]. The solution was prepared by dissolving the requisite amount of media 2,2', 3,4-tetrahydroxy-3'-sulfo-5'-nitroazobenzene in a known volume of absolute ethanol. More dilute solutions of the reagent were prepared as required.

Standard silver solution (1×10^{-2} M)

A stock solution 1×10^{-2} M, 100 ml of silver (I) was prepared by dissolving 0.1575 g of silver nitrate in 100 ml of distilled deionized water and added 0.1 ml con. HNO_3 . The working standard of silver solution was prepared by suitable dilutions of this stock solution.

EDTA solution

A 100-mL stock solution of EDTA (0.01%) was prepared by dissolving 10 mg of A.C.S. grade ($\geq 90\%$) ethylenediaminetetraacetic acid, disodium salt dehydrate in (100-ml) deionized water.

Tartrate solution

A 100ml stock solution of tartrate (0.01%) was prepared by dissolving 10 mg of A.C.S. grade (99%) potassium sodium tartrate tetrahydrate in (100ml) deionized water.

Dilute ammonium hydroxide solution

All solutions of ammonium hydroxide was prepared by diluting some ml concentration NH_4OH (28-30% A.C.S. grade) to 100 l with deionized water. The solution was stored in a glass bottle.

Other solutions

Solutions of a large number of inorganic ions and complexing agents were prepared from their analytical grade or equivalent grade, water soluble salts. In the case of insoluble substances, special dissolution methods were adopted.

General Procedure

To 0.1-1.0 ml of a slightly acidic solution containing 2×10^{-3} M of silver(I) in a 25-ml volumetric flask was mixed with 1.0-4.0 ml (preferably 2.0 ml) of 1×10^{-3} M 2,2', 3,4-tetrahydroxy-3'-sulfo-5'-nitroazobenzene solution (preferably 2.0 ml). The mixture was diluted up to the mark with pH solution to attain the necessary acidity, acetate ammonia buffer solutions (pH 3-11) and fiksanal H_2SO_4 (pH 0-2) were used. After 5 minutes the absorbance was measured at 490 nm against a corresponding reagent blank. The silver(I) content in an unknown sample was determined using a concurrently prepared calibration graph.

Results and discussions

Absorption spectra

The absorption spectra of reddish brown color of the silver - TSNA system in presence of pH 8 solution were recorded using Lambda-40 double-beam UV/VIS spectrophotometer. The absorption spectra of the silver - TSNA is a symmetric curve with maximum absorbance at 490 nm and an average molar absorptivity of $2.3 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. The reagent blank having maximum absorbance wavelength at 380 nm. In all instances, measurements were made at 490 nm against a corresponding reagent blank. The reaction mechanism of the present method is as reported earlier.

Effect of acidity

Of the various pH 0-10 of the solution studied, pH 7-9 was found to be the optimal for the silver - TSNAB system. The maximum and constant absorbance of the silver - TSNAB system was obtained in the presence of pH 8 at room temperature (25 ± 5)°C. The absorbance of the reagent solution and the silver - TSNAB system depends on the medium pH; therefore, the absorption spectra are studied relative to a blank experiment (TSNAB).

Effect of time

The reaction is fast. Constant maximum absorbance was obtained just after 5 min of the dilution to volume at room temperature (25 ± 5 °C), and remained strictly unaltered for 24 h.

Effect of temperature

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

Effect of the reagent concentration

Different molar excesses of TSNAB were added to a fixed metal-ion concentration and the absorbance was measured according to the standard procedure. It was observed that a 1 mkg ml^{-1} of silver metal (optical path length 1 cm), the reagent molar ratios of 1:10 to 1:50 produced a constant absorbance of Ag - TSNAB system. A greater excess of the reagent was not studied. For all subsequent measurements, 2 ml of $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ TSNAB reagent was added.

Stoichiometry. The component ratio in the complexes was found using the isomolar series method, the relative yield method by Starik and Barbanel', and the equilibrium shift method. All the methods showed that the component ratio was 1:2 in the silver - TSNAB system. The number of protons displaced upon complexation was determined by the Astakhov method, and the indicated component ratio in the complexes was confirmed.

Analytical performance of the method**Calibration curve**

The effect of silver(I) concentration was studied over $0.01\text{--}100 \text{ mkg l}^{-1}$, distributed in four different sets ($0.01\text{--}0.1$, $0.1\text{--}1$, $1\text{--}10$, $10\text{--}100 \text{ mkg l}^{-1}$) for convenience of the measurement. The absorbance was linear for $0.384\text{--}4.612 \text{ mkg l}^{-1}$ of silver(I) in aqueous media. From the slope of the calibration graph, the average molar absorption coefficient was found to be $2.3 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ in aqueous media. Of the four calibration graphs, the one showing the limit of the linearity range and the selected analytical parameters obtained with the optimization experiments are summarized in Table 1.

*Simple Spectrophotometric Method for the Determination of Silver (I) USING 2,2',
3,4-TETRAHYDROXY-3'-SULFO-5'-NITROAZOBENZENE*

Table 1. Selected analytical parameters obtained by optimization experiments.		
Parameters	Studied range	Selected value
Wavelength / $\lambda_{\max}$ (nm)	200-800	490
pH	0 - 11	8
Time / h	1 - 24h	5 - 10 min
Temperature / °C	0 - 80°C	25±5°C
Molar absorption coefficient / $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	1.5×10^4 - 5.8×10^4	2.3×10^4
Linear range / mkg l^{-1}	0.001-100	0,384-4,612
Detection limit / mkg l^{-1}	0.01-100	0.01
Sandell's sensitivity / mkg cm^{-2}	0.1 - 10	5
Relative Standard	-	0 -2

Effect of foreign ions

The effect of over 30 cations, anions and complexing agents on the determination of only 1 mkg ml^{-1} of silver was studied. The criterion for interference was an absorbance value varying by more than 5% from the expected value for silver(I) alone. The foreign ions whose tolerance limit has been studied, their tolerance ratios are mentioned in Table 2.

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

Species x	Tolerance ratio [Species (x) /Ag (w/w)]	Reference[10]	Species x	Tolerance ratio [Species (x) /Ag (w/w)]	Reference[10]
Na(I)	150	100	Au(III)	45	25
K(I)	150	10	Ga(III)	135	100
Mg(II)	165	100	La(III)	120	100
Ca(II)	60	20	Ta(IV)	130	100
Cr(III)	250	200	Ni(II)	165	100
Fe(III)	45	25	Pb(II)	120	100
Cu(II)	80	50	Cl^-	100	20
Cd(II)	100	50	HCO_3^-	162	100
Hg(II)	95	50	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	145	100
Mo(II)	125	100	EDTA	1200	1000
Co(III)	130	100	tartarat	1300	1000
Zn(II)	55	10	CH_3COO^-	1200	1000
Be(III)	120	50	Sr(II)	35	20
Sn(IV)	40	10	phosphate	135	100
Mn(II)	150	100	cyanide	135	50
V(V)	30	10	Al(III)	45	10

Precision and accuracy

The precision of the present method was evaluated by determining different concentrations of silver(I) (each analyzed at least five times). The relative standard deviation ($n = 5$) was 2%–0%, for 0,384-4,612 mkg of Ag(I) in 25 ml, indicating that this method is highly precise and reproducible. The detection limit (3s of the blank) and Sandell's sensitivity (concentration for

0.001 absorbance unit) for Ag(I) were found to be 1 mkq ml^{-1} , 5 mkq cm^{-2} , respectively. The reliability of our Ag-chelate procedure was tested by recovery studies. Regression analysis of Beer's law plots at 490 nm revealed a good correlation ($R_2 = 0.999$). The results for silver recovery were in good agreement with added values. The average percentage recovery obtained for the addition of silver spike to some oil water samples were quantitative. Hence, the precision and accuracy of the method were found to be excellent.

Applications

The present method was successfully applied to the determination of silver(I) in series of synthetic mixtures of various compositions and also in a number of drink water samples.

Determination of silver(I) in synthetic mixtures

Several synthetic mixtures of varying compositions containing silver(I)(II) and diverse ions of known concentrations were determined by the present method using EDTA as a masking agent and the results were found to be highly reproducible. The results are shown in Table 3. The accurate recoveries were achieved in all solutions.

Table 3. Determination of silver(I)(II) in synthetic mixtures.

	Composition of mixture (mkq/ml)	Silver(I) (mkq/ml)		Recovery $\pm$ s^b (%)
		Added	Found	
A	Ag^+	1.5	1.48	97 ± 0.3
		2.0	1.98	98 ± 0.2
B	As in A + Ca^{2+} (25) + Fe^{3+} (25)	1.5	1.52	102 ± 0.3
		2.0	2.04	104 ± 0.2
C	As in B + Sr^{2+} (25) + Co^{3+} (25)	1.5	1.51	101 ± 0.2
		2.0	2.02	102 ± 0.2
D	As in C + Cr^{3+} (25) + Ba^{2+} (25)	1.5	0.52	102 ± 0.4
		2.0	1.03	103 ± 0.2
E	As in D + Cu^{2+} (25) + Na^+ (25)	1.5	1.49	98 ± 0.2
		2.0	1.02	102 ± 0.1

Determination of silver(I) in drink and tap water samples

Each drink and tap water samples (1000 ml) was mixed with 10 ml of concentrated HNO_3 and 2ml of concentrated H_2SO_4 in a 2000 ml distillation flask. The sample was digested in the presence of an excess potassium permanganate solution following a method recommended by Greenberg et al. [16]. The solution was then cooled and neutralized with dilute NH_4OH solution. The resulting solution was then filtered and quantitatively transferred into 50 ml calibrated flask and made up to the mark with deionized water. An aliquot (1-2 ml) of this solution pre-concentrated drink water was pipetted into a 25 ml calibrated flask and the silver(I) content was determined as described under the general procedure using EDTA or tartrate as a masking agent. Analyzed drink and tap water samples were taken from markets of Baku city and Baku State University (BSU), respectively. The results of analyses of environmental water samples from various sources for silver(I) are given in Table 4.

Table 4 .Determination of silver(I)(II) in some drink water samples.

Sample	Silver(I) (mkq/ml)		Recovery $\pm$ s(%)	Sr(%)
	Added	Found		
BonAqua	10	10.2	102 $\pm$ 0.4	0.15
	25	28	103 $\pm$ 0.2	0.18
	50	48	97 $\pm$ 0.3	0.20
	100	98	98 $\pm$ 0.2	0.28
Sirab	10	10.3	103 $\pm$ 0.2	0.16
	25	26	101 $\pm$ 0.2	0.29
	50	52	102 $\pm$ 0.3	0.33
	100	104	104 $\pm$ 0.2	0.17
Badamli	10	9.7	97 $\pm$ 0.3	0.21
	25	27	102 $\pm$ 0.2	0.23
	50	51	101 $\pm$ 0.2	0.15
	100	102	102 $\pm$ 0.2	0.16
Tap water (BSU)	10	9.9	98 $\pm$ 0.2	0.22
	25	26	101 $\pm$ 0.2	0.18
	50	55	105 $\pm$ 0.2	0.25
	100	103	103 $\pm$ 0.2	0.28

Conclusion

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

REFERENCES

1. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Аналитическая химия серебра, Наука, с. 263, 1973
2. M.Rahman, S. Kaneco, M.Amin ,T. Suzuki, K.Ohta. *Determination of silver in environmental samples by tungsten wire preconcentration method-electrothermal atomic absorption spectrometry*, Talanta. No62. p.1047-1050, 2004.
3. J. L. Manzoori, H. Abdolmohammad-Zadeh, and M. Amjadi. *Ultra-trace determination of silver in water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry after preconcentration with a ligand-less cloud point extraction methodology*, Journal of Hazardous Materials, Vol.144, No.2, p.458–463, 2007
4. G. Chakrapani, P.L. Mahanta, D.S.R. Murty, B. Gomathy. *Preconcentration of traces of gold, silver and palladium on activated carbon and its determination in geological samples by flame AAS after wet ashing*, Talanta, Vol. 53, No.6, p.1139–1147, 2001
5. A.Tunceli, AR.Turker. *Flame atomic absorption spectrometric determination of silver after preconcentration on Amberlite XAD-16 resin from thiocyanate solution*, Talanta, Vol.51, No.5, p. 889-894, 2000
6. M. Resano, M. Aramend'ya, E. Garc'ya-Ruiz, C. Crespo and M. A. Belarra. *Solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry for the direct determination of silver at trace and ultratrace levels*, Analytica Chimica Acta, Vol.57, No.1, p.142– 149, 2006
7. L. Wang, Q. Hu, G. Yang, J. Yin, Z. Yuan. *Online solid phase extraction reverse phase liquid chromatographic determination of lead, cadmium, silver and mercury in water*, FenxiHuaxue(in Chinese), No.32, p.421–427, 2004,
8. M. Aguilar, A. Farran, M. Martinez. *Determination of gold (I) and silver (I) cyanide in ores by capillary zone electrophoresis*, J. Chromatogr, 635, 127–131. 1993
9. Hu. Shui-Chieh, Qu Chang-Ling, Wu Shui-Sheng. *Spectrophotometric determination of silver with 2-(3,5-dibromo-2-pyridylazo)-5-diethyl-aminophenol in the presence of anionic surfactant*, Talanta, Vol.29, No.2, p.85– 88, 1982
10. A.Jamaluddin, N.Syeda. *A Rapid Spectrophotometric Method for the Determination of Trace Level Silver Using 1, 5-diphenylthiocarbazone in Aqueous Micellar Solutions*, International Research Journal of Pure & Applied Chemistry, Vol.4, No.4, p.468– 485, 2014

11. G.M. Mastoi, A.A. Khaskheli, I.A. Ansari, M.Y. Khuhawar. *Kinetic spectrophotometric determination of silver(I) by the catalytic effect on the oxidation of chromotropic acid by bromate*, Paks. J. Chem. Soc., No 19, p.273–278, 1997
12. M. R. Sofija, D. NM.Snezana, B.Aleksandar. *Analytical application of the reaction system methylene blue B-K₂S₂O₈ for the spectrophotometric kinetic determination of silver in citric buffer media*, Hemijskaindustrija, Vo.68, No.4, p.429-434, 2014
13. G.M. Mastoi, A.A. Khaskheli, I.A. Ansari, M.Y. Khuhawar. *Kinetic spectrophotometric determination of silver(I) by the catalytic effect on the oxidation of chromotropic acid by bromate*, Paks. J. Chem. Soc. , Vo. 19, p.273-278, 1997
14. V.K. Reddy, A. Chennaiah, P.R. Reddy, T.S. Reddy. *Kinetic-photometric determination of silver(I) based on its catalytic effect on reaction between potassium ferrocyanide and 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone thiosemicarbazone*, Chem. Anal., Vol.48, No.4, p.733-740, 2003
15. Д.Г. Гамбаров. *Новый класс фотометрических реагентов – азосоединений на основе пирогаллола*, Дис.док.хим.наук, МГУ, с.380,1984
16. A.E.Greenberg, L.S.Clesceri, R.R. Trussell. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 18th ed. American Public Health Association, Washington, DC., p.3-53, 1992

УДК 546.811.57: 546.86.22

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$

Ш.Г. МАМЕДОВ

Институт Катализа и Неорганической химии им. академика

М.Ф.Нагиева Национальной АН Азербайджана, Республика Азербайджан, AZ1143 Баку, пр. Г.Джавида,113

inorgchemistry@mail.ru

РЕЗЮМЕ

С помощью методов дифференциально-термического (ДТА), рентгено-фазового (РФА), микроструктурного анализа (МСА), а также измерением микротвёрдости и плотности изучены фазовые равновесия в квазитройной системе $\text{Cu}_2\text{S-SnS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3$ по сечению $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$. Установлено, что система $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ является квазибинарным сечением квазитройной системы $\text{Cu}_2\text{S-SnS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3$ и относится к эвтектическому типу. Координаты эвтектики соответствуют 30 мол.% Cu_2SnS_3 и температуре 750 К. На основе исходных компонентов в разрезе были определены области твердых растворов. При комнатной температуре (300 К) выявлены области твердых растворов на основе Cu_2SnS_3 (4 мол.% Sb_2S_3) и на основе Sb_2S_3 (12 мол.% Cu_2SnS_3). Разработана методика и выбраны технологические условия выращивания монокристаллов из области твердых растворов на основе Sb_2S_3 методом Бриджмена – Стокбаргера.

Ключевые слова: эвтектика, Cu_2SnS_3 квазибинарная, Sb_2S_3 , тройная система, твердых раствор, $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$

PHASE FORMATION IN THE $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ SYSTEM

ABSTRACT

Using the methods of differential thermal (DTA), X-ray phase (XRD), microstructural analysis (MSA), as well as measuring the microhardness and density, phase equilibria in the quasi-three-dimensional $\text{Cu}_2\text{S-SnS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3$ system over the $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ cross section were studied. It was established that the $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ system is a quasibinary section of the quasiternary system $\text{Cu}_2\text{S-SnS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3$ and is of the eutectic type. The eutectic coordinates correspond to 30 mol.% Cu_2SnS_3 and a temperature of 750 K. Based on the starting components in the section, the regions of solid solutions were determined. At room temperature (300 K), regions of solid solutions based on Cu_2SnS_3 (4 mol% Sb_2S_3) and based on Sb_2S_3 (12 mol% Cu_2SnS_3) were identified. A method was developed and technological conditions for growing single crystals from the region of solid solutions based on Sb_2S_3 by the Bridgman - Stockbarger method.

Key words: eutectic, Cu_2SnS_3 , quasibinary, Sb_2S_3 , ternary system, solid solution, $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$

 $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ SİSTEMİNDƏ FAZA ƏMƏLƏGƏLMƏ

XÜLASƏ

Kompleks fiziki-kimyəvi analizin metodları ilə (RFA, DTA, MSA, mikrobərkliyin və sıxlığın ölçülməsi) $\text{Cu}_2\text{S-SnS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3$ kvaziüçlü sisteminin $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ kəsiyi geniş qatılıq intervalında tədqiq olunmuşdur. $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ kəsiyi kvazibinar olub, evtektik tiptədir. Evtektika nöqtəsinin koordinatları 750 K temperaturda 30 mol% Cu_2SnS_3 tərkiblidir. Sistemdə ilkin komponentlər əsasında əvəz olunma tipli bərk məhlul əmələ gəlməsi təyin olmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, otaq temperaturunda (300 K) Cu_2SnS_3 əsasında 4 mol% Sb_2S_3 və Sb_2S_3 əsasında isə 12 mol% Cu_2SnS_3 tərkibli bərk məhlul sahəsi əmələ gəlir. Elektrofiziki və optiki xassələrin ölçülməsi məqsədilə $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ sistemində Sb_2S_3 əsasında əmələ gələn bərk məhlulun Bricman-Stokbarger metodu ilə monokristal yetişdirilmişdir.

Açar sözlər: evtektika, Cu_2SnS_3 , kvazibinar, Sb_2S_3 , üçlü sistem, bərk məhlul, $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$

ВВЕДЕНИЕ

Особый интерес представляют полупроводники со слоистой структурой, к которым относятся Cu_2S , SnS_2 и Sb_2S_3 , являющиеся компонентами исследуемой системы. Интерес к фазам со слоистой структурой обусловлен использованием слоистых полупроводников в оптоэлектронике и наличием у них специфических физико-химических свойств [1].

Полупроводники группы V_2VI_3 , привлекают внимание исследователей, благодаря уникальным свойствам в перспективе прикладных применений [2-6]. В частности, фазы на основе Sb_2S_3 вызывают интерес с точки зрения их применения в микроволновых, коммутационных и в оптике электронных устройствах. Соединение Cu_2SnS_3 , относящееся к классу тройных алмазоподобных полупроводников, привлекает внимание, как перспективный материал для применения в оптоакустике, в нелинейных оптических приборах и фотоэлектрических элементах [10-12].

Соединения Cu_2S , SnS_2 , Sb_2S_3 и граничные квазибинарные системы Cu_2S-SnS_2 , $SnS_2-Sb_2S_3$, $Cu_2S-Sb_2S_3$ исследуемой тройной системы $Cu_2S-SnS_2-Sb_2S_3$, подробно изучены в литературе.

По данным [10] в системе Cu_2S-SnS_2 образуются три соединения: Cu_4SnS_4 кристаллизуется в ромбической сингонии, параметрами решетки являются $a=13.558$, $b=7.681$, $c=6.412$ Å пр.гр. $Pnma$ [11]. Соединение Cu_2SnS_3 плавится конгруэнтно при 1127 К [11,12] и кристаллизуется в моноклинной структуре пр.гр. Cc ; $a=6,653$, $b=15,87$, $c=6,665$ Å, $\beta=109^\circ$, $Z=4$ [12]. Соединение $Cu_2Sn_4S_9$ кристаллизуется в кубической структуре, $a=10.40$ Å [13,ст.2670]. Система Cu_2S-SnS_2 так же исследовалась в работах [14-16] и обнаружено только одно из вышеуказанных соединений Cu_2SnS_3 . В [17] для соединения Cu_2SnS_3 приводятся различные значения температуры плавления. Авторы [13,ст.2670] определили, что в системе Cu_2S-SnS_2 образуются четыре тройных соединения. Соединение Cu_2SnS_3 плавится конгруэнтно при 1123К [13,ст.2671]. Остальные три соединения имеют составы $Cu_4Sn_3S_6$, Cu_4SnS_4 , $Cu_2Sn_4S_9$, плавятся инконгруэнтно при 1063, 1083 и 938К, соответственно.

Соединение Sb_2S_3 плавится конгруэнтно при 820 К и кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a=11,20$, $b=11,28$, $c=3,83$ Å [18-21].

Система $SnS_2-Sb_2S_3$ изучена в работе [22]. Выявлено, что разрез является квазибинарным сечением тройной системы $Sn-Sb-S$. В системе обнаружено соединение состава $SnSb_2S_5$, которое плавится инконгруэнтно при 735К.

В связи с практической ценностью материалов на основе халькогенидов меди и сурьмы возникает необходимость более глубокого изучения их взаимодействия.

Целью нашего исследования является построение фазовой диаграммы разреза $Cu_2SnS_3-Sb_2S_3$ системы $Cu_2S-SnS_2-Sb_2S_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследований были синтезированы исходные сульфиды (Sb_2S_3 и Cu_2SnS_3) из элементов высокой степени чистоты в вакуумированных до 0.133 Па кварцевых ампулах. Четверные сплавы системы $Cu_2SnS_3-Sb_2S_3$ синтезировали из лигатур при температуре 850-1150 К в зависимости от состава. Для гомогенизации сплавов проводили отжиг на 50-60К ниже солидуса в течение 240 час.

Взаимодействие в система $Cu_2SnS_3-Sb_2S_3$ изучали методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного (МСА) анализов, а также измерением микротвердости и определением плотности. РФА проводили на рентгеновском приборе модели D 2 PHASER с использованием $CuK\alpha$ -излучении Ni-фильтр.

ДТА сплавов системы проводили на приборе НТР-73 со скоростью нагревания 10 град/мин. Использовали калибровочные хромель-алюмелевые термопары, эталоном

служил Al_2O_3 . При исследовании микроструктуры сплавов использовали травитель состава NH_4NO_3 (3-8 вес.%) + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0,02-0,5 вес.%) + конц. H_2SO_4 , время травления – 20 с. Микротвердость сплавов измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузках 0,01 и 0,02 Н. МСА сплавов систем исследовали на металлографическом микроскопе МИМ-8 на предварительно протравленных шлифах полированных пастой ГОИ.

На основании результатов исследования экспериментальными методами физико-химического анализа (ДТА, МСА, РФА, измерение микротвердости и плотности) построена фазовая диаграмма системы $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для изучения фазового равновесия в разрезе $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ синтезировали 11 образцов различных составов. По данным ДТА, РФА и МСА построили фазовую диаграмму системы $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ (рис.1.).

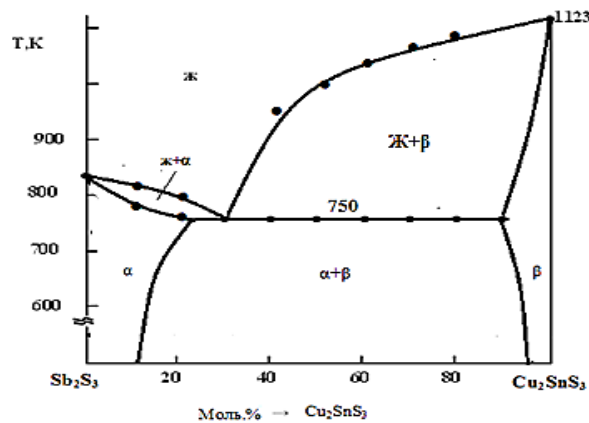


Рис.1. Фазовая диаграмма системы $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{SnS}_3$

Как видно из рисунка, система $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ является квазибинарной и относится к эвтектическому типу с образованием твердых растворов на основе Cu_2SnS_3 и Sb_2S_3 . Координатами эвтектической точки являются 30 мол.% Cu_2SnS_3 и 750 К. Из данных ДТА видно, что взаимодействие между соединениями Cu_2SnS_3 и Sb_2S_3 носит не сложный характер (таб.1.)

Таблица 1. Состав, результаты ДТА, плотность и микроструктура сплавов системы $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$

Состав моль% Sb_2S_3	Термические эффекты, К	Плотность, г/см ³	Количество фаз
100	820	4,640	α (однофазный)
90	790, 815	4,672	α
80	755, 805	4,721	$\alpha+\beta$
70	750	4,753	$\alpha+\beta$
60	750, 930	4,731	$\alpha+\beta$
50	750, 990	4,811	$\alpha+\beta$
40	750, 1020	4,881	$\alpha+\beta$
30	750, 1050	4,922	$\alpha+\beta$
20	750, 1100	4,951	$\alpha+\beta$
10	750, 1110	4,980	$\alpha+\beta$
0,0	1123	5,020	β (однофазный)

Результаты РФА и МСА сплавов исследуемой системы согласуются с данными ДТА и подтверждают существование твердых растворов на основе Cu_2SnS_3 и Sb_2S_3 . Установлено

что, дифракционные линии сплавов, содержащих 0-4мол.% Sb_2S_3 , идентичны с дифрактограммой Cu_2SnS_3 . Они являются твердыми растворами на основе Cu_2SnS_3 . Дифракционные линии сплавов составов 4-88 мол.% Cu_2SnS_3 состоят из совокупности линий отражения $\alpha(\text{Sb}_2\text{S}_3)$ и $\beta(\text{Cu}_2\text{SnS}_3)$ фаз. Дифрактограммы сплавов из области твердых растворов 0-12 мол. % Cu_2SnS_3 идентичны с дифрактограммой Sb_2S_3 и являются твердыми растворами на основе Sb_2S_3 (рис.2).

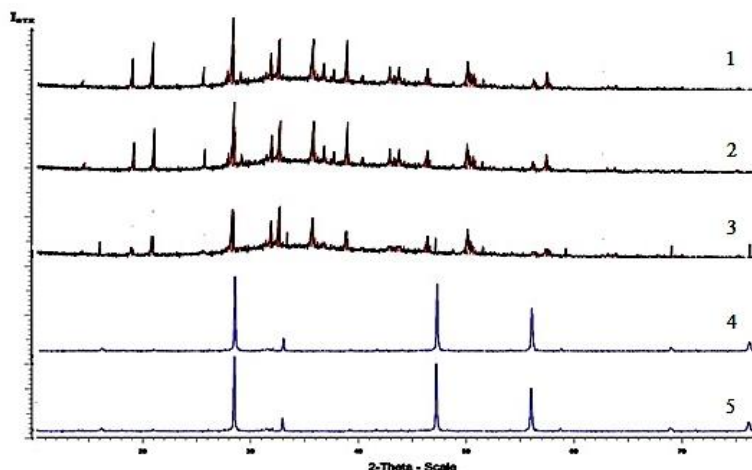


Рис.2. Дифрактограмма сплавов системы Sb_2S_3 - Cu_2SnS_3

1- Sb_2S_3 ; 2- 12 мол. % Cu_2SnS_3 ; 3- 20 мол. % Cu_2SnS_3 ; 4- 96 мол. % Cu_2SnS_3 ; 5- Cu_2SnS_3

Для определения границ твердых растворов дополнительно синтезировали сплавы с 98, 96, 94, 92, 90, 88 мол.% с обеих сторон. Эти сплавы отжигались в течение 320 час при 600, 450 К и затем закалялись. После такой термообработки тщательного изучения микроструктуры этих сплавов определялись границы растворимости.

Изучение микроструктуры показало, что сплавы с составов 0-4мол.% и 88-100 мол.% Sb_2S_3 однофазные. Сплавы составов 4-88 мол. % Cu_2SnS_3 двухфазные. Вышеуказанные сплавы имеют структуру твердых растворов.

Твердые растворы на основе Sb_2S_3 кристаллизуются в ромбической сингонии, а твердые растворы на основе Cu_2SnS_3 кристаллизуются в моноклинной сингонии. С увеличением, содержания Cu_2SnS_3 параметр ромбической решетки увеличивается для чистого Sb_2S_3 (табл. 2).

Таблица 2. Параметры кристаллической решетки твердых растворов на основе Sb_2S_3

Состав моль% Cu_2SnS_3	Сингония	Пр.гр	Параметры решетки, Å
0,0	Ромбический	Pnma	a=11,20; b=11,28; c=3,83
2,0	Ромбический	Pnma	a=11,23; b=11,30; c= 3,84
4,0	Ромбический	Pnma	a=11,25; b=11,33; c=3,86
6,0	Ромбический	Pnma	a=11,27; b=11,35; c=3,88
8,0	Ромбический	Pnma	a=11,30; b=11,38; c=3,89
10	Ромбический	Pnma	a=11,32; b=11,40; c=3,92
12	Ромбический	Pnma	a=11,34; b=11,42; c=3,95

Для выращивания монокристаллов твердых растворов составов $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{Cu}_2\text{SnS}_3)_x$ предварительно синтезировались поликристаллические сплавы в количестве 7 г. которые

потом измельчали и переносили в ампулу с суженным концом, последняя эвакуировалась и помещалась в двух температурную печь с заранее установленной разницей температур. Движение печи осуществлялось со скоростью 3 мм/час, тогда как ампула оставалась неподвижной. Такая конструкция позволяет устранить помехи, связанные с сотрясением ампулы. В результате неоднократных опытов уточняли температуры зон печей и скорость движения печи.

Таблица 3. Оптимальный режим выращивания монокристаллов твердых растворов на основе Sb_2S_3

Состав	$T_1\text{-}T_2$, К	Скорость перемещение печи, мм/час	Размер монокристаллов, мм	Масса монокристаллов, г
$(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,999}(\text{Cu}_2\text{SnS}_3)_{0,001}$	750-800	3,0	7x18	7,3
$(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,998}(\text{Cu}_2\text{SnS}_3)_{0,002}$	750-800	3,0	7x18	7,5
$(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,997}(\text{Cu}_2\text{SnS}_3)_{0,003}$	750-800	3,0	7x18	7,6
$(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,995}(\text{Cu}_2\text{SnS}_3)_{0,005}$	750-800	3,0	7x18	7,8

С помощью разработанного режима выращены качественные монокристаллы. В таблице 3. дается режим получения монокристаллов, установленный на основании многочисленных опытов.

ВЫВОДЫ

1. Впервые построена диаграмма состояния разреза $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ в широком интервале концентраций и установлено, что она является квазибинарным сечением квазитройной системы $\text{Cu}_2\text{S-SnS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3$. Установлено что, разрез $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ эвтектического типа, координаты эвтектики точки соответствуют 30 мол. % Cu_2SnS_3 и 750К.
2. Определены области твердых растворов на основе $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$. Твердые растворы на основе Cu_2SnS_3 при комнатной температуре (300К) образуются 4 мол%, а на основе Sb_2S_3 12 мол%. Установлено, что твердые растворы на основе Sb_2S_3 кристаллизуются в ромбической сингонии, а твердые растворы на основе Cu_2SnS_3 кристаллизуются в моноклинной сингонии.
3. Монокристаллы были выращены на основе твердых растворов Sb_2S_3 методом Бриджмена-Стокбаргера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРА

1. Блецкан Д.И., Копинец И.Ф., Мигилинец И.М., Микуланинец С.В., Получение монокристаллов SnS_2 » исследование их морфологии и фотоэлектрических свойств. Изв.АН СССР, Неорг.материалы,1976, т.12, № 12, с.2138-2141.
2. Messina S.M., Nair T.S, Nair P.K. Solar cells with Sb_2S_3 absorber films //Solid Films, 517, 2503 (2009).
3. Maghraoui-Meherzi, T. H Ben Nasr, N. Kamoun, et all. Structural, morphology and optical properties of chemically deposited Sb_2S_3 thin films// Physica B, 405, 3101 (2010).
4. Maghraoui-Meherzi, T. H Ben Nasr, N. Kamoun,et all. Physical properties of chemically deposited Sb_2S_3 thin films//Comptes Rendus Chimie, 14, 471-475 (2011).
5. F. Perales, F. Agulló-Rueda, J. Lamela, and C. de las Heras, "Optical and structural properties of $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{MgF}_2$ multilayers for laser applications," J. Phys. D.: Appl. Phys. **41**, 045 403 (2008).
6. Perales, G. F Lifante, F. Agullo-Rueda, et all. Optical and structural properties in the amorphous to polycrystalline transition in Sb_2S_3 thin films//J. Phys. D: Appl. Phys., **40**, 2440 (2007).
7. Бабанлы М.Б., Юсипов Ю.А., Абишов В.Т. Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку: Изд-во БГУ. 1993. 341с

8. Avellaneda D, Nair M.T.S., and Nair P.K. Cu_2SnS_3 and Cu_4SnS_4 thin films via chemical deposition for photovoltaic application// J.Termochim.Soc. 2010.v. 158(6), P.346-352
9. Fiechter S., Martinez M., Schmidt G., et al.Phase relations and optical properties of semiconducting ternary sulfides in the system Cu-Sn-S// J.Phys. Chem. Solids, 2003. V. 64. P. 1859-1862.
10. Piskach L.V., Parasyuk O.V., Oleksyuk I.D. The phase equilibria in the quasi-ternary Cu_2S - CdS - SnS_2 system // J. Alloys Comp. 1998. Vol. 279. P. 142-152.
11. Jaulmes S., Rivet J., Laruelle P. Cuivre-etain-soufre Cu_4SnS_4 //Acta Crystallogr.1977.Vol. B33. P. 540-542.
12. Onoda M., Chen X., Sato A., Wada H. Crystal structure and twinning of monoclinic Cu_2SnS_3 // Mater. Res. Bull., 2000, V.35, №8, p.1563-1570.
13. Kanofer M., Rivet J., Flahaut J.The phase equilibria the Cu_2S - SnS_2 systemes// Bull. Soc. Chim. France. 1974. №12. P.2670-2676
14. Зотова Т.В., Карагодин Ю.А./ В кн. У Всес. совещ. по физ-хим анализу. Тезисы докладов. М: Наука, 1976. С.137
15. Карагодин Ю.А. Исследование фазовых равновесий и некоторых физико-хим. Свойства расплавов в системах $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{VI}}\text{-A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ (A^{IV} -Ge, Sn; B^{VI} - S,Se,Te) Автореф. канд. дисс. М: 1977. 23с.
16. Бергер Л.И., Прочухан В.Д. Тройные алмазоподобных полупроводники. М: Metallurgia, 1968, 150с.
17. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. Под.ред. Новоселовой А.В. и Лазарева В.Д. М.: Наука, 1979, 339с.
18. Samsonov, G.V. and Drozdova, S.V. Sulfidy (Sulfides), Moscow: Metallurgiya, 1972.
19. Aliev O M, Asadov M M, Azhdarova D S, Mamedov Sh G, Ragimova, V M. Polythermal Section $\text{FeSb}_2\text{S}_4\text{-FeSm}_2\text{S}_4$ of the $\text{FeS-Sb}_2\text{S}_3\text{-Sm}_2\text{S}_3$ System//Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2018. Vol. 63, Issue 6,p.833 - 836
20. Aliyev O M, Ajdarova D S, Agayeva R M, Maksudova, T F, Mamedov Sh H. Phase Relations along the $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Sb}_2\text{S}_3, \text{PbSb}_2\text{S}_4, \text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11})\text{-PbCuSbS}_3$ Joins in the Pseudoternary System $\text{Cu}_2\text{S-PbS-Sb}_2\text{S}_3$ and Physical Properties of $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{PbCuSbS}_3)_x$ Solid Solutions// Inorganic Materials. 2018 Vol. 54, Issue 12, p.1199 - 1204
21. Bakhtiyarly, I B, Azhdarova, D S, Mamedov, Sh G.Pb-Sb-S ternary system// Russian Journal of Inorganic Chemistry Vol. 58, Issue 6, 2013,p. 728 - 733
22. Рустсмов П.Г., Курбанова Р.Д., Мовсумзаде А.А. Исследование тройной системы Sn-Sb-Споразрезу $\text{SnS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3$ // ДАН АЗССР,1987, №1, с.27-32

UOT 547.592.2/547.514.46,71+547.39.1,39.3

(MET)AKRIL TURŞULARININ MÜRƏKKƏB EFİRLƏRİNİN SİNTEZİNİN PERSPEKTİVLƏRİ VƏ MÜASİR VƏZİYYƏTİ

QULİYEVƏ İ.M.

Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası

akademik Y.H.Məmmədaliyev adına

Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu,

Xocalı pr.30, AZ 1025

nkp.17.10@gmail.com

XÜLASƏ

Təqdim edilən məqalədə akril və metakril turşularının, mono-, bitsiklik quruluşlu və tərkibində bəzi funksional qruplar saxlayan akril və metakrilatların geniş istifadə olunan efirlərinin müxtəlif şərait, katalitik sistem iştirakında səmərəli üsullarla sintezinə dair son illərin ədəbiyyat materialları - dünya və o cümlədən, azərbaycanlı alimlərinin bu istiqamətdə apardığı geniş tədqiqat işlərinə dair ədəbiyyat məlumatları araşdırılaraq ümumiləşdirilmişdir. Alınmış məhsulların fiziki - kimyəvi xassələri öyrənilmiş, tərkibləri müxtəlif analiz üsulları ilə təsdiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, akril turşusuna nisbətən metakril turşusunun tərkibindəki metil qrupu ikiqat rabitənin reaksiya qabiliyyətini azaldır. Sintez edilmiş (met)akrilatlar əsasında polimer və nano kompozitlərin alınması, onların fərqli sahələrdə tətbiqi, həmçinin monomerlər kimi istifadəsi və gələcək perspektivlər göstərilmişdi.

Açar sözlər: akril turşusu, metakril turşusu, monomerlər, efirləşmə, tsikloalkil efirləri.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ СИНТЕЗА СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ (МЕТ)АКРИЛОВЫХ КИСЛОТ

РЕЗЮМЕ

В представленной статье описаны литературные данные последних лет по синтезу широко используемых эфиров, полученных эффективными способами при различных условиях и в присутствии каталитических систем. Обобщены также литературные данные по исследовательским работам, широко проводимым в этом направлении мировыми и, в том числе, азербайджанскими учеными. Изучены физико-химические характеристики полученных продуктов и различными методами анализа установлены их составы. Показано, что по сравнению с акриловой кислотой, метильная группа метакриловой кислоты уменьшает реакционную способность двойных связей. Показано получение полимеров и нанокмозитов на основе синтезированных (мет)акрилатов, их применение в различных областях, а также, использование в качестве мономеров и дальнейшие перспективы.

Ключевые слова: акриловая кислота, метакриловая кислота, мономеры, этерификация, циклоалкиловые эфиры

CURRENT STATUS AND PROSPECTS FOR THE SYNTHESIS OF ESTERS OF (METH) ACRYLIC ACIDS

ABSTRACT

In the presented article, recent scientific literature data on the efficient synthesis methods of widely using esters of acryl and methacrylic acids with mono-, bicyclic structure and acrylates, methacrylates containing some functional groups under various conditions and catalysts were given. Apart from the studies conducted by world scientists, research studies carried out by Azerbaijani scientists were summarized in the review. The physical and chemical properties of the obtained products have been studied and their contents have been confirmed by various analysis methods. It has been shown that the methyl group contained in methacrylic acid reduces the reactivity of the double bond in comparison with acrylic acid. To obtain of nanocomposites and polymers based on the synthesized methacrylates and application of them various field, using as monomers and the future prospects has been shown.

Keywords: acrylate acid, methacrylate acid, monomers, etherification, cycloalkyl ethers

Müasir dövrdə kimya elminin sürətli inkişafı sənayedə və xalq təsərrüfatında, eləcə də, polimer materiallarının istehsalında geniş tətbiq olunan xüsusi tərkib və təyinatlı, əsasən tsiklik

quruluşlu, funksional qrupa malik yüksək reaksiyaqabiliyyətli birləşmələrin (monomerlərin) səmərəli sintez üsullarının hazırlanmasını tələb edir. Belə həyati əhəmiyyət kəsb edən maddələrə akrilat monomerləri də daxildir. (Met)akril turşusunun ((M)AT) mürəkkəb efirləri reaksiyaqabiliyyətli monomer və birgəmonomerlər olub məişətdə, tibbdə, elektron sənayesində geniş istifadə olunan praktiki qiymətli oliqomer və polimerlərin alınmasında, eləcə də, nanokompozitlərin hazırlanmasında geniş istifadə olunur [1-4].

Müasir dövrdə (met)akril efirlərinin tətbiq sahələrinin genişlənməsi, eləcə də, iqtisadi baxımdan daha əlverişli sintez üsullarının işlənib hazırlanması istiqamətində geniş işlər aparılmaqdadır. Dünyanın bir sıra inkişaf etmiş: ABŞ, Almaniya, Fransa kimi ölkələrində akril efirlərinin sintezinin səmərəli üsullarının işlənib hazırlanması istiqamətində geniş tədqiqatlar aparılır [5-7].

(M)AT və onun törəmələrinin irimiqyashı idxalçısı Almaniya və ABŞ-dır.

Ötən onillikdə akrilatlara olan tələbat sürətlə Çində artmışdır [8-10].

(Met)akrilatlar kimya sənayesi üçün qiymətli məhsul hesab olunur. Belə ki, molekulda olan aktivləşmiş, reaksiyaqabiliyyətli ikiqat rabitə sayəsində onlardan üzvi birləşmələrin müxtəlif siniflərindən olan bir çox mühüm maddələrin sintezi üçün ilkin birləşmə, həmçinin xalq təsərrüfatının müxtəlif sahələrində istifadə edilir. Geniş spektrdə polimer və birgəpolimer almaq üçün ilkin monomer kimi istifadə olunan bu birləşmələr, polimer materialların xassələrinin (adzeziya, onların sulu məhlulunun strukturlaşma qabiliyyətini və s.) yaxşılaşdırır, polyarlığını artırır.

Bu baxımdan tərkibində reaksiyaya həssas qruplar saxlayan (M)AT efirlərinin sintezi və onların tətbiq sahələrinin müəyyən edilməsi tədqiqatçıları çox maraqlandırır.

(Met)akril turşusunun efirləri əsasən iki üsulla: turşuların spirt ilə efirləşməsindən və aşağı alkilakrilatların yüksək atomlu spirtlərlə pereefirləşməsindən alınır. Barda Schmitt və əməkdaşları tərəfindən təqdim edilən ixtirada katalizator iştirakında (M)AT çoxatomlu spirtlərlə pereefirləşməsinə həsr olunmuşdur. Qalayın diüzioksidləri və üzvü halogenid katalizatorlarının iştirakında (M)AT çoxatomlu spirtlərlə efirləşməsi və pereefirləşməsi məlumdur. Bu reaksiyanın müddəti 14 saat davam edir və məhsulun çıxımı 78% təşkil edir. Təqdim edilən ixtirada məqsəd çoxatomlu spirtlərlə (met)akrilatların pereefirləşməsindən qısa zaman müddətində yüksək təmizliyə malik məhsul almağa imkan verən üsulu göstərməkdən ibarətdir. Bu məqsədlə litiumamid əsaslı katalizator iştirakında dörd və ya daha çox efirləşmə qabiliyyətli hidroksil qrupları saxlayan spirtlərlə (M)AT pereefirləşməsi aparılmışdır. Litiumamid əsaslı katalizatorun istifadəsi ilə (M)AT çoxatomlu spirtlərlə pereefirləşmə reaksiyasının müddəti əhəmiyyətli dərəcədə azalmışdır. Həmçinin, müəyyən edilmişdir ki, bu yolla yüksək təmizlik dərəcəsinə malik efirlər alınır [11].

Mənbədə [5] təkmilləşmiş üsulla (M)AT mürəkkəb efirlərinin alınması təsvir olunmuşdur. Qeyd edildiyi kimi geniş istifadə olunan bu monomerlər əsasən spirt ilə (M)AT pereefirləşmə reaksiyasından alınır. Hal-hazırkı dövrə qədər bu reaksiyaların selektivliyini artırmaq və çıxımı yüksəltmək məqsədi ilə müxtəlif katalizatorlardan istifadə edilmişdir. Lakin bu tədqiqatların çatışmayan cəhəti katalizatorun reaksiya qarışığından çətin ayrılmasıdır ki, bu da əksər hallarda katalizatorun təkrar istifadəsini mümkünəşdürür. Bu baxımdan müvafiq tədqiqatlar [5] yüksək iqtisadi göstəricilərə malik, çox cüzi miqdarda aralıq məhsul və katalizator saxlayan, təkmilləşmiş üsulla (M)AT efirlərinin alınmasına həsr olunmuşdur. Reaksiya spirt ilə aşağı temperaturda qaynayan (M)AT efirinin qarşılıqlı təsiri ilə aparılır. "Aşağı temperaturda

qaynayan" (M)AT efiri dedikdə ilkin birləşmə kimi qaynama temperaturu perezefirləşmə reaksiyasından alınan mürəkkəb efirin qaynama temperaturundan aşağı olan mürəkkəb efir nəzərdə tutulur. Əsasən bu reaksiyalar üçün karbon atomlarının sayı 1-dən 4-ə qədər olan spirtlərdən əmələ gələn (met)akril efirləri istifadə olunur. Bu spirtlərə əsasən metanol, etanol, n-propanol, izopropanol, n-butanol və üçlü butanol aiddir. Əsasən etil(met)akrilat və ya metil(met)akrilat, daha çox isə metilmetakrilatlara üstünlük verilir. Qeyd etmək lazımdır ki, perezefirləşmə reaksiyası 50-140°C temperatur intervalında aparılır. Alınmış məhsulda cüzi miqdarda aralıq məhsul və katalizator qalığı olur. Katalizatorun asanlıqla ayrılması mümkündür.

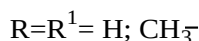
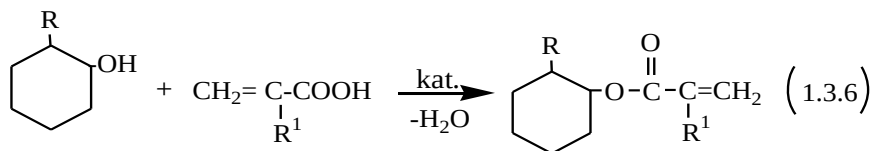
Xiandai Huagong və əməkdaşları tərəfindən akril turşusu ilə tsikloheksenin katalizator olaraq makroməsaməli polistirolsulfonat kation mübadilə katalizatorunun iştirakında efirləşməsindən tsikloheksilakrilat sintez edilmişdir. Reaksiyaya temperaturun, katalizatorun miqdarının, ilkin birləşmələrin (alken:akril turşusu) mol nisbətinin və reaksiya müddətinin konversiya və selektivliyə təsiri öyrənilmişdir. Nəticələrə əsasən reaksiyanın optimal şəraiti: temperatur 85°C, katalizatorun miqdarı 5%, reaksiyanın müddəti 5 saat və turşu alken nisbəti 2:1 müəyyənəndirilmişdir. Reaksiyanın müəyyən edilmiş optimal şəraitində tsikloheksilakrilatın selektivliyi müvafiq olaraq 90.1% təşkil edir [12].

İxtira [13] 1-etiltsikloheksilakrilatın alınma üsuluna həsr olunmuşdur. Üsul özündə aşağıdakı mərhələləri birləşdirir: brometan və reaksiya həlledicisindən ibarət olan qarışıq maye maqnezium spirallara verilir, brometan maqnezium spirallar ilə reaksiyaya məruz qalır. Beləliklə, Qrinyar reaktivı alınır. Tsikloheksanon toluolda həll edilir və məhlul Qrinyar reaktivinə, damcı əmələgəlməsinin qurtarmasına görə reaksiya sabit temperaturda davam etdirilir. Qrinyar reaksiyası qurtardıqda reaksiyanın temperaturu 0-40°C qədər endirilir və turşulaşdırıcı agent əlavə edilir. Dixelometanda propionilxlorid damcı məhlulu və efirləşmə reaksiyası; damcı əmələ gəlməsinin bitməsi ilə reaksiyanın müddəti 1-5 saat müddətində 10-70°C temperaturda aparılır, alınan reaksiya məhlulu söndürmək üçün suya tökülür, məhlulun ayrılması aparılır, su fazası dixelometanla ekstraksiya edilir, üzvi fazalar birləşir, yuyulur və qurudulur, həlledici kənarlaşdırılır və nəticədə xam məhsul alınır. Polimerləşmə inhibitoru qovulma kolbasına əlavə edilir, xam məhsul aşağı təzyiqdə qovulur və distillat 98-100°C temperaturda 60 mPa təzyiq altında elə yığılır ki, nəticədə 1-etiltsikloheksilakrilat alınır. Təqdim edilən ixtira aşağı sərfiyyatlı, asan hazırlanan və geniş istehsal üçün yararlıdır. Alınan məhsulun təmizlik dərəcəsi 99.5% təşkil edir. Üsul böyük tətbiq imkanlarına malikdir.

Belova T.P. və əməkdaşları tərəfindən C2-C8 alifatik spirtlərdən akril turşusu efirlərinin alınması həyata keçirilmişdir. Üsul *Alcaligenes denitrificans* C-32 VKM 2243 D bakteriya ştamminin istifadəsi ilə akrilonitrilin akril turşusunun ammonium duzuna qədər hidrolizini əks etdirir. Daha sonra sulfat turşusunun iştirakı ilə ammonium duzunun akril turşusuna çevrilməsi (mol nisbəti 1:0.5), müvafiq spirtlə akril turşusunun ekstraksiyası, sulfat turşusu və polimerləşmə inhibitoru iştirakında akril turşusunun efirləşməsi həyata keçirilir. Son məhsul məlum üsulla ayrılır. Üsul sulfat turşusu və polimerləşmə inhibitoru xərclərini, enerji sərfiyyatını azaltmağa, müvafiq olaraq əlavə məhsulların əmələ gəlməsinin və qurğunun korroziyaya uğramasının qarşısını almağa imkan verir [14].

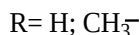
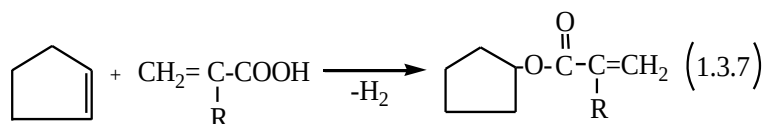
Yun Şun Soo tsikloheksilakrilat və tsikloheksilmetakrilat mürəkkəb efirlərinin sintezi zamanı polimerləşmə prosesinin qarşısını almaq üçün CO₂ qazından istifadə etmişdir və yüksək çıxım əldə etmişdir [15].

Sistemdə heterogen katalizator olaraq KU-2-8 və naftalin-1,5-disulfoturşudan istifadə etməklə tsikloheksanolun (M)AT ilə efirləşmə reaksiyası öyrənilmişdir. Müəyyənəndirilmişdir ki, istifadə olunan katalizatorların iştirakı ilə yüksək-88.9-95.6% çıxımla tsikloheksil (met)akrilatlar alınır [16,17]:



Reaksiya həmçinin tsikloheksenlə də, aparılmış və nəticədə tsikloheksil(met)akrilatlar sintez edilərək tərkib və xassələri öyrənilmişdir. Bu üsulla tsikloheksil(met)akrilatların alınmasının üstün cəhətləri göstərilmişdir [17].

Aparılan tədqiqatlar nəticəsində tsiklopenten ilə (M)AT qarşılıqlı təsir reaksiyası da geniş öyrənilmiş və nəticədə müvafiq (M)AT efirləri sintez olunmuşdur. Reaksiyada $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ katalizatorundan istifadə edilmiş və sübut olunmuşdur ki, bu reaksiyada yüksək çıxımla müvafiq monomerlər əmələ gəlir [18].



A.H.Əzizov, Z.H.Əsədov və G.A.Əhmədovanın müəllifliyi ilə yazılmış “Makromonomerlər” monoqrafiyası doqquz sinif birləşmələrə dair dünya elmi-texniki ədəbiyyatının böyük həcmli məlumatlarını özündə əks etdirir. Bu sinif birləşmələr olaraq akrilat mürəkkəb efirlərinin makromonomerlərinə dair ədəbiyyat materialları verilmişdir. Monoqrafiyada akrilat makromonomerlərinin müxtəlif üsullarla: (M)AT ilə efirləşmə və müxtəlif katalizatorların iştirakı ilə efirlərin spirtlər ilə pereefirləşməsi, (M)AT mono-, bi- və tritsiklik karbohidrogenlərə birbaşa birləşmə üsulu alınması öz əksini tapmışdır. Kitabda həmçinin, akrilat makromonomerlərinin müxtəlif inisiatorların iştirakı ilə polimerləşməsinə və oliqomerləşməsinə, bu proseslərin kintekasının tədqiqinə dair ədəbiyyat materiallarının geniş təhlili verilmişdir [19].

Monoqrafiyada [20] polimerləşmə və polikondensləşmə reaksiyaları üçün yüksək molekullu birləşmələrin alınmasında istifadə olunan monomerlərin, o cümlədən, akril və metakril turşularının, eləcə də, onların mürəkkəb alkil efirlərinin alınması, xassələri, tətbiq sahələri öz əksini tapmışdır.

Assimetrik Dils-Alder reaksiyası əsasında xiral katalizator iştirakında bitsiklo[2.2.1]hept-5-en-2-karbon turşusunun tsikloalkil efirlərinin stereo- və enantiosektiv sintezi həyata keçirilmişdir. Onların fiziki-kimyəvi göstəriciləri təyin edilmişdir. Alınan birləşmələrin strukturu İQ- və NMR-spektroskopiya metodları ilə təsdiq olunmuşdur [21].

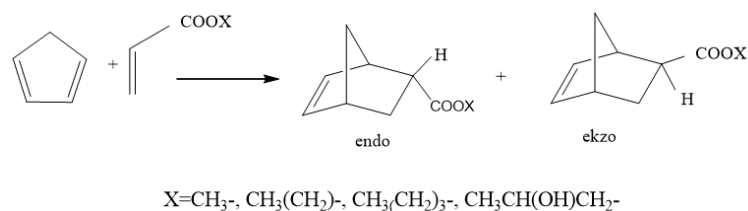
Bir sıra karbon turşuları TiCl_4 katalizatoru iştirakında, 20°C -temperaturda yüksək çıxımla mürəkkəb efirlərə çevrilirlər, göstərilən katalizator birli spirtlərin karbon turşuları ilə selektiv efirləşməsinə aparır, aromatik turşu iştirakında isə efirləşməni yüksək çıxıma çatdırır. Bu üsul yüksək çıxım, yumşaq şərait, yüksək selektivliyi ilə başqa üsullardan fərqlənir [22].

Reaksiyayaqabil monomerlər almaq məqsədi ilə $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{Et})_2$ katalizatorunun iştirakında bitsiklo[2.2.1]hept-2-enə etan-1,2-diolum, propan-1,2-diolum, butan-1,2-diolum birləşmə reaksiyasından 91.0-96.0% çıxımla bitsiklo[2.2.1]heptil-2-oksialkanollar sintez edilmişdir. İkinci mərhələdə sintez edilmiş bitsiklo[2.2.1]heptil-2-oksialkanolların KU-2-8 katalizatorunun iştirakı ilə (M)AT ilə efirləşmə reaksiyası aparılmış 87.5-93.0% çıxımla reaksiyaya qabil (met)akril monomerləri alınmışdır [23].

Tərkibində sian funksional qrupu olan bitsiklik metakril monomerlərinin sintezi tsiklopentadienin akrilonitrillə tsiklobirləşmə reaksiyası vasitəsilə alınan 5-sianbitsiklo[2.2.1]hept-2-enə akril turşularının birləşdirilməsi yolu ilə həyata keçirilmişdir. Reaksiyanın optimal şəraiti tapılaraq, maddələrin quruluşu müasir analiz üsulları ilə təsdiq olunmuşdur [24, 25]. Müəlliflər tərəfindən eyni zamanda xlorometilnorbornenə katalizator $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{Et})_2$ iştirakı ilə akril və metakril turşuları birləşdirərək 86-90% çıxımla müvafiq (met)akrilatlar sintez edilmişdir [26, 27].

İstər monotsiklik, istərsədə bitsiklik propionatlar iylərinə görə ot və nanə iyli birləşmələrdir və onlardan məişətdə təravətləndirici maddələrin hazırlanmasında istifadə etmək mümkündür [28].

Tsiklopentadienin, yaxud onun dimerinin alkilakrilatlar və alkilmetakrilatlar ilə termiki, həmçinin müxtəlif katalizatorların: Lyuis turşularının, ion mayələrinin iştirakı ilə bitsiklik quruluşlu monoefir olan alkoksikarbonilbitsikloheptenlərin alınmasına dair bir sıra məqalə və patent mənbələrinə rast gəlinir [29-31]:



Norbornenin endo- və ekzo- törəmələrə çevrilməsinin konversiyası və stereoselektivliyi tsiklopentadienin alkilakrilatlarla Dils-Alder reaksiyasında öyrənilmişdir. Reaksiya katalizator olaraq triflüormetansulfonatların istifadəsi ilə metalların xloridlərinin iştirakında pirrolidin ion mayesində aparılmışdır. Adi üzvi həlledicilər iştirakında aparılan analogi tsiklobirləşmə reaksiyalarından fərqli olaraq bu reaksiyanın getmə müddəti daha az, çevrilmə dərəcəsi isə daha yüksəkdir. Müxtəlif anionlar və 1-butil-1-metilpirrolidin kationundan ibarət ion maye iştirakında da reaksiya aparılmışdır. Anion ion mayesinin və katalizatorun konversiyaya təsiri müəyyən edilmişdir [32].

M.K.Məmmədov və əməkdaşları tərəfindən (met)akril turşularının tsikloalkil mürəkkəb efirləri sintez edilmişdir. Sintez edilmiş (met)akrilat monomerlərinin fiziki-kimyəvi xassələri öyrənilmişdir [33].

Məlumdur ki, (met)akrilat monomerləri əsasında alınan polimerlərin tətbiq sahələri olduqca genişdir. Belə ki, onların inisiatorların iştirakı ilə polimerləşməsindən və müxtəlif quruluşlu monomerlərlə birgə oliqomerləşməsindən alınan yüksək molekullu birləşmələr - süni dişlərin hazırlanmasında, yapışqanların, suya davamlı rənglərin, mətbəədə işlədilən boyaların [34-36] və s. alınmasında geniş istifadə olunur.

Son illərdə metalkomplekslər iştirakında lazımi molekul-kütlə göstəricilərinə malik makromolekulların alınması üçün tənzimlənən radikal polimerləşmə mexanizmi üzrə polimerlərin

tənzimlənən sintezi geniş yayılmış və inkişaf etmiş istiqamətlərdəndir. Bu proseslər daha çox akril və vinil monomerləri o cümlədən, (met)akril turşusu və onun monomerləri, stiro, akril-nitril və s. üçün həyata keçirilmişdir [37-40].

Mənbədə [41,42] müəlliflər tərəfindən sintez edilmiş mono- və bitsiklik(met)akrilatların mis (I) tərkibli nanokompozitin iştirakı ilə tənzimlənən radikal polimerləşmə reaksiyası tədqiq olunmuş, nəticədə müxtəlif molekul kütlə paylanmasına malik oliqomerlər alınmışdır. Alınmış oliqomerlərin quruluş və xassələri ətraflı öyrənilmiş və müxtəlif analiz üsulları ilə təsdiq olunmuşdur.

(Met)akrilatlar əsasında nanokompozitlərin alınması istiqamətində geniş tədqiqat işləri aparılmaqdadır [2]. Akrilatlar əsasında alınan nanokompozitlər xalq təsərrüfatının müxtəlif sahələrində - optiki örtüklərin optoelektronika qurğularında material, yüksək sıxlıqlı videodisklər üçün örtük, mayekristallik ekranlar üçün işıqlandırıcı kimi istifadə olunur [43-45].

Beləliklə, (met)akril turşularının müxtəlif katalizatorların iştirakında mürəkkəb efirlərinin sintezi istiqamətində aparılan tədqiqat işlərinin nəticəsi göstərir ki, bu reaksiyaların selektivliyini artırmaq, aşağı sərfiyyatını təmin etmək, yüksək təmizlik dərəcəsinə malik, geniş istehsal üçün yararlı olan məhsul almaq üçün dünya və o cümlədən, azərbaycanlı alimlər geniş tədqiqat işləri aparmış və bu efirlərin reaksiyayaqabil monomerlər olduğunu öz tədqiqat işlərində göstərmişlər.

ƏDƏBİYYAT SIYAHISI:

1. Abdullah Saad Alarifi, Riyadh (SA): Taieb Aouak, Riyadh (SA). Synthesis of acrylic or methacrylate/acrylate or methacrylate ester polymers using pervaporation. Pat US. 9,321,868 B2. Publ. date: 26.04. 2016
2. Быков Виктор Иванович, Бутенко Тамара Александровна, Финкельштейн Евгений Шмерович. Сополимер норборнена с акрилатом, способ его получения (варианты) и способ получения нанокompозита на его основе. Pat. RU 2016121883 A. Publ. date 07.12.2017.
3. Rene Koschabek, Sandra Kuenzel, Markus Weber, Thorsten Bartels, Christoph Wincierz. Acrylate polymer for increasing of viscosity. Pat. RU2569304C9.. Pub. Date 20.11.2015.
4. Takashi Ohara, Takahisa Sato, Noboru Shimizu, Günter Prescher, Helmut Schwind, Otto Weiberg, Klaus Marten. Acrylic Acid and Derivatives. Published online 15 October 2011
https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/14356007.a01_161.pub3
5. Knebel Joakhim. Method of obtaining (met)acrylic acid ethers. Pat. RU 2515985 C2. Publ. date 20.05.2014
6. <https://oec.world/en/profile/hs92/291612/>
7. <https://www.exportgenius.in/blog/acrylic-acid-world-market-outlook-acrylic-acid-global-trade-statistics-176.php>
8. <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/acrylic-acid-market>
9. http://newchemistry.ru/letter.php?n_id=6864&cat_id=10&page_id=3
10. https://chemguide.ru/research/methyl_methacrylate_world_market_outlook_n_forecast.html
11. Bardo Schmitt, Joachim Knebel, Guenther Graeff. Process for the preparation of (meth)acrylates of tetra or polyhydric alcohols. Pub. Date 27.03.2012. US 2446144
12. Xiandai Huagong Synthesis of cyclohexyl acrylate with cation exchange resin as catalyst / Modern Chemical Industry, 2011
13. <https://patents.google.com/patent/CN104910012A/en> 2016
14. Белова Т.П., Хоркина Н.А., Андропова А.П., Розман С.Г. и др. Способ получения эфиров акриловой кислоты и алифатических спиртов C₂-C₈ / Патент 2259399 Россия, 2005.
15. Yun Hun Soo. Фазовое поведение бинарных смесей циклогексилакрилата и циклогексилметакрилата со сверхкритическим диоксидом углерода // J.Chem. and Eng.Data, 2005, 50, №2, с.385-389. РЖХ, 2006, 2Б2345.
16. Məmmədov M.K., Quliyeva İ.M., Əliyeva R.V. Tsikloheksil(met)akrilatlar və onların alkiltörəmələrinin sintezi // Azərbaycan Kimya Jurnalı 2009.

17. M.K. Məmmədov, A.H. Əzizov, İ.M. Quliyeva Tsikloheksen və (met)akril turşuları əsasında akril monomerlərinin sintezi // Azərbaycan Kimya Jurnalı 2010. № 4. S. 34-37. № 2. S.131-134.
18. Məmmədov M.K., Quliyeva İ.M. Tsiklopentilakrilat monomerlərinin sintezi // Kimya Problemləri 2011, 3, səh. 437-441.
19. Азизов А.Г., Асадов З.Г., Ахмедова Г.А. Макромонмеры. Баку: изд-во «Элм», 2009, 388 с.
20. Həsənov A.H., İbrahimova M.C., Məmmədov M.K., Əmiraslanova M. N., Əliyeva R.V. Monomerlərin kimyası və texnologiyası. Bakı, Elm, 2014, 480 s.
21. Аюбов И.Г., Насибов Ш.С., Гасанов А.Г., Мамедов Э.Г., Бабаева Р. Ассиметрическая реакция [4+2]-присоединения циклоалкилакрилатов к цикlopентадиену / Вестн. БГУ, 2005, № 4, с.13-17.
22. Shang Yan-mei, Li Jing Zhang Ping Song Zhi-guang, Li Ye-zhi, Huang Hua-min. Esterification and selective esterification in presence of $TiCl_4$ / Chem. Res. Chin. Univ., 2007, v.23, №6, p.669-673.
23. Мамедов М.К., Мехтиева Г.Н., Гурбанова Х.Г. Синтез бицикло[2.2.1]гепт-тилоксиалканолов и на их основе акрилатов // Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87. Вып. 10. Стр. 1445-1448.
24. Мамедов М.К., Кулиева И.М., Азизов А.Г. Синтез 2-цианобицикло[2.2.1]гепт-5-ена и акриловых эфиров на его основе // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2010,3-4, с. 244-248.
25. Кулиева И.М., Мамедов М.К., Азизов А.Г. Синтез новых мономеров-цианметилнорборнилакрилатов // Журнал Прикладной химии, 2010, т.83, вып.7, с. 1228.
26. Məmmədov M.K., Quliyeva İ.M., Usubova S.Ə. 5-xlorometil-norbornil-2-akrilatın sintezi // VII Bakinskaya Mezhdunarodnaya Mamadaliyevskaya Konferentsiya po Nefteximii, Bakı, 2012, 3-6 oktyabr, 128.
27. Алимарданов Х.М., Сулейманова Э.Т., Аббасов М.Ф., Садыгов О.А. Исследования в области каталитического превращения алициклических углеводородов и получение их функционально-замещенных производных // Исследования в области нефтепереработки, нефтехимии, металлоорганического и ионножидкостного катализа. Сб. трудов ИНХП НАНА. – Баку : Элм, 2009. –С.216-239
28. Məmmədov M.K. Ətirli maddələr. Bakı "Elm" 2006. 304 s.
29. Denise Reinhardt, Florian Ilgen, Dana Kralisch, Burkhard König and Günter Kreisela Evaluating the greenness of alternative reaction media // Green Chem., 2008, v.10, p.1170-1181.
30. Cinzia Chiappe, Marco Malvaldia and Christian Silvio Pomellia The solvent effect on the Diels–Alder reaction in ionic liquids: multiparameter linear solvation energy relationships and theoretical analysis // Green Chem., 2010, v. 12, p.1330-1339.
31. Lee Carlos W. Diels-Alder reactions in chloroaluminate ionic liquids: acceleration and selectivity enhancement // Tetrahedron Lett. 1999, No 13, v. 40, p. 2461-2464, PЖХ 2001, №3, 3Ж49.
32. Waldemar Stefaniak, Ewa Janus, Eugeniusz Milchert Diels–Alder Reaction of Cyclopentadiene and Alkyl Acrylates in the Presence of Pyrrolidinium Ionic Liquids with Various Anions // Catalysis Letters 2011, May, v. 141, Issue 5, p. 742-747.
33. Мамедов М.К., Расулова Р.А. Циклоалкил содержащие (мет)акриловые эфиры // Ученые записки, 2016, т. 2, № 2, Баку, С. 215-224.
34. Трезубова В.Н., Арутюнова С.Д. Клиническая стоматология. 788 с., 2015 (учебник).
35. Сиразиева Лилия Филиксовна. Воднодисперсионные акрилатные краски для отделки кож с применением полиэтиленгликолей и их производных в качестве диспергирующих добавок. Казань-2004 (автореферат).
36. Brenner Gabriehle, Koshabek Rene, Bal'k Sven, Brand Torsten, Leden Gerd. Adhesive based on graft copolymers of polyesters and poly(meth)acrylate. Pat. RU 2479613 C2. Date of publication: 20.04.2013.
37. Yaozhong Zhang, Chi-how Peng, Yu Wang, Mingjiang Zhong, Weipu Zhu, Dominik Konkolewicz, Krzysztof Matyjaszewski. ATRP of Methyl Acrylate in the Presence of Metallic Copper: Effect of Ligand Structure on Reaction Kinetics // Macromolecules, 45, 2012, p. 78-86.
38. Yaozhong Zhang, Yu Wang, Krzysztof Matyjaszewski. ATRP of Methyl Acrylate with Metallic Zinc, Magnesium, and Iron as Reducing Agents and Supplemental Activators // Macromolecules, V 44, 2013, p. 683-685.
39. Ибрагимова М.Д., Азизов А.Г., Ибрагимова Т.А., Юсифзаде Ф.Ю., Дадашова С.Д. Контролируемая радикальная полимеризация // Kimya Problemləri 2012, № 2, с.218-231
40. Ибрагимова М.Д., Азизов А.Г., Велиева Ф.М., Ибрагимова Т.А., Юсифзаде Ф.Ю. Оптимизация процесса сополимеризации стирола с бутоксиметилловым эфиром метакриловой кислоты по контролируемому радикальному механизму // Процессы Нefтехимии и нефтепереработки. 2014, том 15, №1(57), с.67-74

41. Quliyeva İ.M. Controlled radical polymerization of some acrylic monomers / 1st International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies. Sarajevo. 2015. p.127
42. Кулиева И.М., Мамедов М.К., Азизов А.Г. Синтез моноциклоалкил-, функционально замещенных бициклоалкилакрилатных мономеров и олигомеров // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. - 2014. - N: 2(58). - С. 134-146.
43. Əliyeva R.V. (So)poliolefinlərin sintezi üçün yeni kompleks katalitik və inisiatorlu sistemlər, alınan polimerlər əsasında nanometalkompozitlər və sulfokationitlər (avtoreferat)
44. Bağirova Ş.R. Stirol plastikləri və qarft kauçuklar əsasında yüksək davamlı polimer kompozisiya materiallarının işlənilib hazırlanması və tədqiqi (avtoreferat)
45. Мамедов М.К., Алиева Р.В., Багирова Ш.Р. (Нано)композиты на основе циклических (мет)акрилатов и их (со)полимеров со стиролом / Gənc Alimlərin I Beynəlxalq Elmi Konfransı, Gəncə 2016, 17-18 oktyabr, səh. 377-378

UOT 546.72.682. 815+22

FES-IN₂S₃-PBS KVAZIÜÇLÜ SISTEMİNİN FE_{1,5}PB_{5,5}IN₁₀S₂₂-PBS VƏ FE_{1,5}PB_{5,5}IN₁₀S₂₂-PBIN₂S₄ KƏSIKLƏRİ ÜZRƏ TƏDQIQI

Ü.A. HƏSƏNOVA

AMEA akademik M.F.Nağıyev adına Ktaliz və Qeyri-üzvi kimya institutu,

Azərbaycan, Az 1143, Bakı, pr.H.Cavid 113.

inulviyy@mail.ru; azxim@mail.ru

XÜLASƏ

Fiziki-kimyəvi analiz metodlarının kompleks nəticələrinə əsasən Fe_{1,5}Pb_{5,5}In₁₀S₂₂-PbS(PbIn₂S₄) kəsiklərində faza tarazlığı öyrənilmiş və onların T-x diaqramları qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, hər iki kəsik FeS-In₂S₃-PbS kvaziüçlü sisteminin kvazibinar kəsiyi olub, evtektik tiplidir və komponentlər əsasında məhdud həllolma sahəsi ilə xarakterizə olunurlar.

Açar sözləri: Faza diaqramı, kvazibinar kəsik, həllolma sahəsi, evtektika, PbS, PbIn₂S₄, sinqoniya

ИССЛЕДОВАНИЕ КВАЗИТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ FeS-In₂S₃-PbS ПО РАЗРЕЗАМИ

Fe_{1,5}Pb_{5,5}In₁₀S₂₂-PbS и Fe_{1,5}Pb_{5,5}In₁₀S₂₂-PbIn₂S₄

РЕЗЮМЕ

Комплексными методами физико-химического анализа изучены фазовые равновесия в разрезах Fe_{1,5}Pb_{5,5}In₁₀S₂₂-PbS (PbIn₂S₄) и построены их T-x диаграммы состояния. Установлено, что оба разреза являются квазибинарными сечениями квазитройной системы FeS-In₂S₃-PbS и эвтектического типа. Указанные разрезы характеризуются образованием узких областей твердых растворов на основе исходных компонентов.

Ключевые слова: Фазовые диаграммы, квазибинарный разрез, области растворимости, эвтектика, PbS, PbIn₂S₄, сингония

INVESTIGATION OF THE QUASI-TRIPLE FeS-In₂S₃-PbS SYSTEM BY SECTIONS

Fe_{1,5}Pb_{5,5}In₁₀S₂₂-PbS and Fe_{1,5}Pb_{5,5}In₁₀S₂₂-PbIn₂S₄

ABSTRACT

Using complex methods of physicochemical analysis, phase equilibria in the Fe_{1,5}Pb_{5,5}In₁₀S₂₂-PbS (PbIn₂S₄) sections were studied and their T-x diagrams were constructed. It was established that both sections are quasibinary sections of the quasi-triple system FeS-In₂S₃-PbS and of the eutectic type. These sections are characterized by the formation of narrow regions of solid solutions based on the starting components.

Keywords: phase diagrams, quasibinary section, solubility regions, eutectic, PbS, PbIn₂S₄, syngony

Ədəbiyyat materiallarının analizi göstərir ki, qurğuşun sulfid, həmçinin tərkibində maqnit ionu daşıyıcısı olan çox komponentli sulfid birləşmələri (Fe In₂S₄, FeGa₂S₄,

Fe₂Ga₂S₅ vəs.) perspektiv funksional materiallar olub, İQ-spektroskopiyada (PbS), maqnit optik cihazların hazırlanmasında istifadə olunur [1-5].

Fe_{1,5}Pb_{5,5}In₁₀S₂₂ birləşməsi FeS-Pb₆In₁₀S₂₁ kəsiyinin tədqiqi zamanı müəyyən edilmişdir [6].

Bu birləşmə 1150K temperaturda konqruent əriyir və monoklin sinqoniyada kristallaşır. Onun kristal qəfəs sabitləri aşağıdakı kimidir: a=14,558, b=3,8556, c=15,558Å⁰, β=96,87⁰, v=867Å⁰³, z=1

PbS kubik quruluşda kristallaşır (a= Å) və qadağan olunmuş zolağının eni 0,42 ev olan yarımkeçiricidir [7].

İşin məqsədi Fe_{1,5}Pb_{5,5}In₁₀S₂₂-PbIn₂S₄və Fe_{1,5}Pb_{5,5}In₁₀S₂₂-PbS sistemlərində faza tarazlığının öyrənilməsindən ibarətdir.

TƏCRÜBİ HISSƏ

Göstərilən sistemlərdə qarşılıqlı təsirin öyrənilməsi məqsədilə başlanğıc maddə kimi xüsusi təmiz elementlərdən istifadə olunmuşdur. Nümunələrin sintezi havası qovulmuş və ağzı oksigen-qaz alovunda bağlanmış kvarts ampulada aparılmışdır. Sintezin maksimal temperaturu 1250-1400K olmuşdur. Sintezin gedişi zamanı ampula nümunə tam qarışsın deyərək vaxtaşırı olaraq vibrasiya edilmişdir. Ərinti maksimal temperaturda 40-45 dəq. saxlanıldıqdan sonra 60-65°/saat sürətilə 900K-nə kimi soyudulmuş və bu rejimdə 320 saat müddətində homogenləşdirildikdən sonra fiziki-kimyəvi analiz metodları ilə tədqiq edilmişdir. Qarşılıqlı təsir nəticəsində tünd qara rəngli kompakt kütlə alınmışdır.

Ərintilər DTA (xromel-alyumel termocütü, qızma sürəti 8-10°/dəq, etalon Al_2O_3), RFA (D2 Pilsener, CuK_2 - şüalanma Ni- filtri), MQA (MİM-7 mikroskopu) və mikrobərkliyin ölçülməsi (PMT-3 cihazı) metodları ilə öyrənilmişdir.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Yuxarıda qeyd olunduğu kimi, $Fe_3Pb_{11}In_{20}S_{44}(Fe_{1,5}Pb_{5,5}In_{10}S_{22})$ birləşməsi konkrənt əriyir və $FeS-In_2S_3-PbS$ sistemində qarşılıqlı təsirin öyrənilməsi məqsədilə yuxarıda göstərilən texnoloji rejimlə 15 ərinti sintez olunmuşdur. (cədv.1)

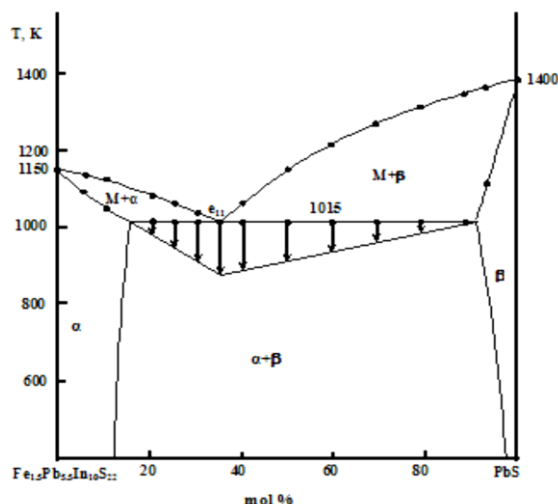
Ərintilərin faza tərkibini öyrənmək məqsədilə aşındırıcı reagent kimi nitrat turşusunun zəif məhlulundan istifadə olunmuşdur. Mikroquruluş analizinin nəticələrinə görə tərkibində 0-12 və 97-100mol% PbS olan ərintilər bərfazlı, qalan ərintilər isə ikifazlıdır.

Mikrobərkliyin tərkibdən asılı olaraq təyininə iki sıra qiymətlər alınmışdır: 2850÷2890 və 720÷750 MPa. Bu qiymətlər $Fe_{1,5}Pb_{5,5}In_{10}S_{22}$ və PbS əsasında əmələ gələn α və β – bərk məhlulların mikrobərkliyinə uyğun gəlir. Sistemdə yeni birləşmə əmələ gəlmədiyindən sıxlığın tərkibindən asılı olaraq qiymətində kənara çıxma müşahidə olunmur və onun qiyməti $d=5,893 \text{ q/sm}^3$ – dan ($Fe_{1,5}Pb_{5,5}In_{10}S_{22}$) $6,61 \text{ q/sm}^3$ -ə qədər (PbS) qanuna uyğun olaraq artır.

Cədvəl 1. $Fe_3In_{11}In_{20}S_{44}$ –PbS sisteminin ərintilərinin termiki, rentgenfəz və metalloqrafik analizlərinin nəticələri

Tərkib, mol%PbS	Qızma istilik effektləri, K	Sıxlıq, q/sm ³	Mikrobərklik, MPa	Faza tərkibi
0,0	1150	5,893	3200 -	α (bərfazlı)
5,0	1090, 1140	5,90	3270 -	α
10	1050, 1125	5,93	3300 -	α
20	1015, 1080	5,97	3300 -	$\alpha + \beta$
25	1015, 1065	6,00	3300-	$\alpha + \beta$
30	1015, 1040	6,12	-	$\alpha + \beta$
35	1015,	6,15	evtektika	$\alpha + \beta$
40	1015, 1060	6,20	3300 750	$\alpha + \beta$
50	1015, 1150	6,32	3300 750	$\alpha + \beta$
60	1015, 1220	6,37	3300 750	$\alpha + \beta$
70	1015, 1290	6,44	- 750	$\alpha + \beta$
80	1015, 1350	6,50	- 750	$\alpha + \beta$
90	1015, 1380	6,56	- 750	$\alpha + \beta$
5,0	1110, 1390	6,58	- 750	$\alpha + \beta$
100	1400	6,61	- 720	β (bərfazlı)

Termiki, rentgenfəz və metalloqrafik analizlərin nəticələri rentgenfəz analizi ilə də təsdiqlənmişdir (şəkl.1).

Şəkil.1. $\text{Fe}_3\text{In}_{11}\text{In}_{20}\text{S}_{44}$ -PbS sisteminin faza diaqramı

Rentgenfaz analizinin nəticələrinə görə 12-97 mol% PbS qatılıq intervalında $\alpha + \beta$ fazaları birlikdə kristallaşırlar. Tərkibində 12 mol% PbS olan ərintinin rentgenoqramında müstəvilər arasındakı məsafənin qiymətləri və difraksiya xəttlərinin intensivlikləri xəttlərinin intensivlikləri $\text{Fe}_3\text{Pb}_{11}\text{In}_{20}\text{S}_{44}$ birləşməsinin rentgenoqramına tamamilə uyğun gəlir ki, bu da onun əsasına 12 mol% dəyişən tərkibli faza (α) əmələ gəldiyini təsdiqləyir.

Fiziki-kimyəvi analiz metodlarının nəticələrinə əsasən $\text{Fe}_3\text{Pb}_{11}\text{In}_{20}\text{S}_{44}$ sisteminin T-x faza diaqramı qurulmuşdur (şəkl. 2). Şəkildən göründüyü kimi $\text{Fe}_3\text{Pb}_{11}\text{In}_{20}\text{S}_{44}$ -PbS sistemi FeS-In₂S₃-PbS kvaziüçlü sisteminin kvazibinar kəsiyi olub, evtektik tiplidir. Evtektik nöqtənin koordinatları aşağıdakı kimidir: 35 mol% PbS və T= 1015 K.

Sistemin likvidusu başlanğıc komponentlər əsasında əmələ gələn α - və β - bərk məhlulların ilkin kristallaşma əyrilərindən ibarətdir.

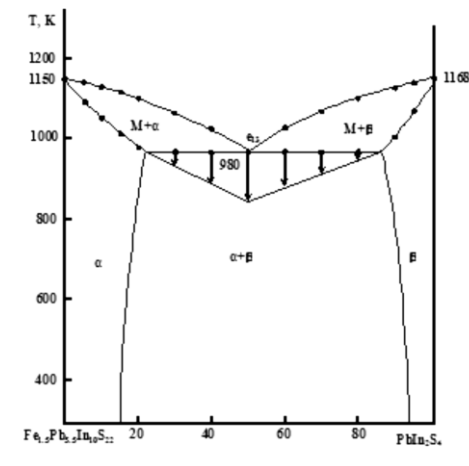
Termiki analizin nəticələrinə görə $\text{Fe}_3\text{Pb}_{11}\text{In}_{20}\text{S}_{44}$ - PbIn_2S_4 sisteminə sadə qarşılıqlı təsir baş verir. Ərintilərin termogramında iki sıra istilik effektləri müşahidə olunur (cədv.2)

Cədvəl 2. $\text{Fe}_{1,5}\text{Pb}_{5,5}\text{In}_{10}\text{S}_{22}$ - PbIn_2S_4 sisteminin ərintilərinin DTA, PΦA və metalloqrafik analizlərinin nəticələri

Tərkib, mol% PbIn_2S_4	Qızma istilik effektləri, K	Sıxlıq, q/sm ³	Mikrobərklik, MPa	Faza tərkibi
0,0	1150	5,893	3200 -	α (bifazalı)
5,0	1100, 1140	5,894	3250 -	α
10	1060, 1125	5,896	3300 -	α
15	1020, 1115	5,898	3350 -	α
20	985, 1110	5,900	3350 -	$\alpha + \beta$
30	980, 1060	5,904	3350 -	$\alpha + \beta$
40	980, 1020	5,908	3350 -	$\alpha + \beta$
50	980,	5,912	evtektika	$\alpha + \beta$
60	980, 1020	5,916	2200	$\alpha + \beta$
70	980, 1065	5,920	2200	$\alpha + \beta$
80	980, 1100	5,924	2200	$\alpha + \beta$
90	1035, 1140	5,928	2200	$\alpha + \beta$
95	1090, 1165	5,930	2200	β
100	1168	5,932		
		5,933	2150	β (bifazalı)

Onlardan 980K temperaturdakı istilik effektləri; sistemin solidusuna , 1030-1165K-dəki istilik effektləri işə sistemin likvidusuna uyğun gəlir. Cədvəldən göründüyü kimi, sistemdə iki sıra mikro bərklik alınır. 3200÷ 3450 və 2150 ÷ 2200 MPa . Onlardan birincilər dördlü birləşmə əsasında əmələ gələn α -bərk məhlulların, ikinci qiymətlər isə PbIn_2S_4 əsasında əmələ gələn β -bərk məhlulların mikrobərkliklərinə uyğun gəlir.

Alınan və bir-birini təsdiqləyən fiziki-kimyəvi analiz metodlarının nəticələrinə əsasən $\text{Fe}_{1,5}\text{Pb}_{5,5}\text{In}_{10}\text{S}_{22}$ - PbIn_2S_4 sisteminin T-x faza diaqramı qurulmuşdur.(şək.2)



Şəkil.2. $\text{Fe}_{1,5}\text{Pb}_{5,5}\text{In}_{10}\text{S}_{22}$ - PbIn_2S_4 sisteminin faza diaqramı

Sistem kvazibinar olub evtektik tiplidir. Nonvariant evtektik tarazlıq 50mol% PbIn_2S_4 və 980 K-də $M \rightleftharpoons \alpha + \beta$ reaksiyası üzrə gedən iki fazanın birlikdə kristallaşması ilə başa çatır. Sistemin likvidusu başlanğıc komponentlər əsasında əmələ gələn α və β – bərk məhlulların ilkin kristallaşma ayrılərindən ibarətdir.

Otaq temperaturunda $\text{Fe}_{1,5}\text{Pb}_{5,5}\text{In}_{10}\text{S}_{22}$ əsasında 15mol%, PbIn_2S_4 əsasında isə 8mol% bərk məhlul əmələ gəlir. $\text{Fe}_{1,5}\text{Pb}_{5,5}\text{In}_{10}\text{S}_{22}$ əsasında əmələ gələn bərk məhlullar monoklin sinqoniyada kristallaşır və PbIn_2S_4 –ün ərintidə miqdarı artdıqca qəfəs parametrləri qanunauyğun olaraq artır:

$$\text{Fe}_{1,5}\text{Pb}_{5,5}\text{In}_{10}\text{S}_{22} a=14,558 \text{ b}=3,8556 \text{ c}=15,558 \beta=96,87^\circ$$

$$\text{Fe}_{1,485}\text{Pb}_{5,455}\text{In}_{9,92}\text{S}_{21,82} a=14,554 \text{ b}=3,8550 \text{ c}=15,554 \beta=96,87^\circ$$

$$\text{Fe}_{1,425}\text{Pb}_{5,275}\text{In}_{9,6}\text{S}_{21,1} a=14,55 \text{ b}=3,8520 \text{ c}=15,550 \beta=96,8^\circ$$

$$\text{Fe}_{1,395}\text{Pb}_{5,185}\text{In}_{9,44}\text{S}_{20,74} a=14,50 \text{ b}=3,850 \text{ c}=15,520 \beta=96,75^\circ$$

$$\text{Fe}_{1,35}\text{Pb}_{5,05}\text{In}_{9,2}\text{S}_{20,2} a=14,48 \text{ b}=3,822 \text{ c}=15,50 \beta=96,7^\circ$$

$$\text{Fe}_{1,275}\text{Pb}_{4,825}\text{In}_{8,8}\text{S}_{19,3} a=14,46 \text{ b}=3,818 \text{ c}=15,488 \beta=96,4^\circ$$

PbIn_2S_4 əsasında əmələ gələn β -bərk məhlullar işə rombik sinqoniyada kristallaşırlar Hər iki tip bərk məhlul əvəz olunma tiplidir və göründüyü kimi , ikinci komponentin miqdarı artdıqca qəfəs parametrlərinin tərkibdən asılı olaraq dəyişməsi xətti olub, Veqard qanununa tabedir.

Beləliklə , ilk dəfə olaraq $\text{Fe}_3\text{Pb}_{11}\text{In}_{20}\text{S}_{44}$ - PbS (PbIn_2S_4) sistemləri öyrənilmiş və onların T-x faza diaqramları qurulmuşdur. Müəyyən dilmişdir ki, hər iki sistem kvazibinar olub, evtektik tiplidir və komponentlər əsasında məhdud bərk məhlul sahələrinin əmələ gəlməsi ilə xarakterizə olunurlar.

ƏDƏBİYYAT

1. Nakatsuiji S., Tonomura H., Onuma K. et.al Spindisorder and order in quasi- 2D triangular Heisenberg antiferromagnetics : comparative study of FeGa_2S_4 , $\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ and NiGa_2S_4 [http:// Phys.Rev Letters.2007](http://Phys.Rev.Letters.2007), v.a. № 1-4. P.157203
2. Ruschanskii K.Z., Haeuseler H., Bercha A.M. Band structure calculations on the layered compounds FeGa_2S_4 and NiGa_2S_4 [http:// Phys.chem solids. 2002](http://Phys.chem.solids.2002), v.63, № 11, p.2019-2028.
3. Haeuseler H. CoGaInS_4 , ein neuer Verbindung mit FeGa_2S_4 Struktur, ein neues Kompositum der Struktur der Reihe FeGa_2S_4 , CoGaInS_4 neue Verbindungen mit FeGa_2S_4 . // Res.Bull. 1986, v.21. № 6, p. 709-712
4. Аминов Т. Шабунина Г.Г Новоторцев З.М. Магнитные диаграммы твердых растворов $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_6$ // ЖНХ 2017, т.62, №2, с. 36/37
5. Asadov M.M., Mustafaeva S.N., Hasanova U.A., Aliev O.M. et.al Thermodynamics of $\text{FeS-In}_2\text{S}_3$ -PbS and properties of intermediate phases // Defect and Diffusion Forum 2018, v.385, p. 175-181
6. Самсонов Г.В., Дроздова С. Сульфиды. Металлургия, 1972. 302с.

УДК 547.461.2/3/4;547.599.2

СИНТЕЗ БИЦИКЛИЧЕСКИХ ЭФИРОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА ОСНОВЕ НОРБОРНЕНА

Ф.С. КЕРИМОВА

Институт Нефтехимических Процессов им. Ю.Г.Мамедалиева НАН Азербайджана

Баку, пр. Ходжалы, 30

fax_8181@mail.ru

РЕЗЮМЕ

Исследованы реакции синтеза бициклических моно- и диэфиров дикарбоновых кислот термическим и каталитическим присоединением норборнена и его 5-метил замещенного производного к щавелевой, малоновой, янтарной и малеиновой кислоте. Изучены влияния различных факторов - температуры, соотношения исходных компонентов, концентрации катализатора и продолжительности реакции присоединения на выход бициклических моноэфиров и найдены оптимальные условия их синтеза. Реакцией этерификации полученных моноэфиров с насыщенными одноатомными спиртами C₂-C₇ осуществлен синтез бициклических эфиров норборнена в присутствии гетерогенного катализатора КУ-2-8 в Н-форме. Полученные бициклические диэфиры представляют собой вязкие жидкости с бальзамическим запахом.

Структура и состав синтезированных моно- и диэфиров подтверждена ИК-, ЯМР ¹H и ¹³C спектральными методами и элементным анализом.

Ключевые слова: норборнен, 5-метилнорборнен, дикарбоновые кислоты, бициклические моно- и диэфиры.

NORBORNEN ƏSASINDA DİKARBON TURŞULARININ BİTSİKLİK EFİRLƏRİNİN SİNTEZİ

XÜLASƏ

İki əsaslı karbon turşularının bitsiklik mono və diefirlərinin norbornen və onun 5-metil əvəzlə törəməsinin oksalat, malon, kəhrəbə, malein turşuları ilə termiki və katalitik üsullarla qarşılıqlı təsir reaksiyası əsasında sintezi tədqiq olunmuşdur. Bitsiklik monoeifirlərinin çıxımına müxtəlif amillərin - temperaturun, ilkin maddələrin mol nisbətinin, katalizatorun miqdarının təsiri öyrənilmiş və sintez reaksiyasının optimal şəraiti tapılmışdır. Monoefirlərin doymuş biratomlu C₂-C₇ spirtlərlə efirləşmə reaksiyası KU-2-8 (H⁺forma) katalizatorunun iştirakı ilə bitsiklik norbornen efirlərinin sintezi aparılmışdır. Alınmış bitsiklik diefirlər özlü, balzam iyli maddələrdir.

Sintez olunmuş mono- və diefirlərin quruluşu və tərkibi İK-, NMR ¹H və ¹³C spektral və element analiz üsulu ilə təsdiq edilmişdir.

Açar sözlər: norbornen, 5-metilnorbornen, dikarbon turşular, bitsiklik mono- və diefirlər.

ABSTRACT

The reactions of the synthesis of bicyclic mono- and diesters of dicarboxylic acids by thermal and catalytic addition of norbornene and its 5-methyl substituted derivative to oxalic, malonic, succinic and maleic acids were investigated. The effects of various factors — the temperature, the ratio of the starting components, the concentration of the catalyst and the duration of the addition reaction to the yield of bicyclic monoesters were studied and optimal conditions of their synthesis were found. The synthesis of bicyclic esters of norbornene was performed by the esterification reaction of the obtained monoesters with saturated monohydric alcohols C₂-C₇ in the presence of a heterogeneous catalyst KU-2-8 in H-form. The resulting bicyclic diesters are viscous liquids with a balsamic odor.

The structure and composition of the synthesized mono- and diesters was confirmed by IR, ¹H and ¹³C NMR spectral methods and elemental analysis.

Key words: norbornene, 5-methylnorbornene, dicarboxylic acids, bicyclic mono and diesters.

Введение

Разработка эффективных способов синтеза эфиров дикарбоновых кислот является одной из важнейших и приоритетных задач современной органической химии. В этом

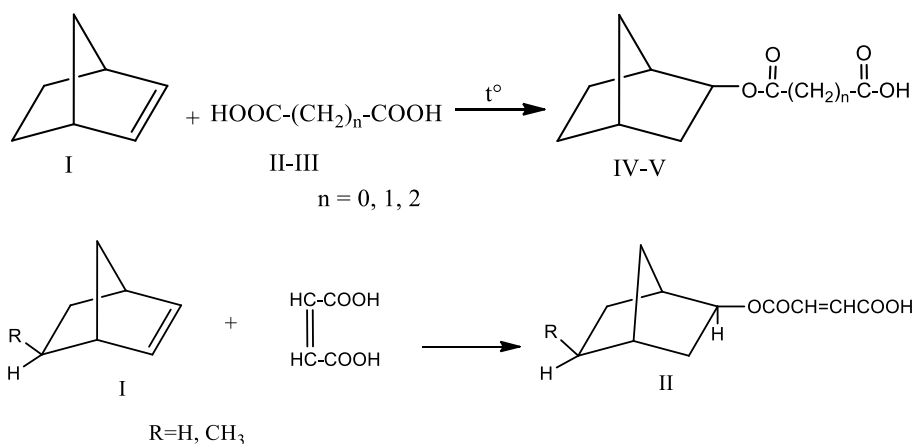
аспекте практический интерес представляет разработка эффективных препаративных способов синтеза бициклических эфиров дикарбоновых кислот норборнена на основе промышленно- доступного нефтяного сырья-дициклопента- диена. Производные норборнена нашли широкое применение во многих областях человеческой деятельности, в частности, в производстве синтетических душистых веществ, в медицине, сельском хозяйстве, в ракетной технике, в качестве мономера для синтеза высокомолекулярных соединений с уникальными свойствами [1-3].

Способы получения сложных эфиров дикарбоновых кислот алифатических и ароматических рядов, их применение в качестве пластифицирующих добавок к полимерным материалам, а также к синтетическим маслам описаны в работах [4-5].

Известны также способы синтеза бициклических эфиров норборнена термическим присоединением соответствующих кислот к норборненовым углеводородам [6-8].

Обсуждения и результаты

В данной статье изложены результаты исследований по синтезу сложных бициклических диэфиров норборненовых углеводородов на основе дикарбоновых кислот - щавелевой, малоновой, янтарной и непредельной малеиновой кислоты. Процесс осуществлен в две стадии. На первой стадии проведен синтез моноэфиров реакцией взаимодействия вышеуказанных кислот с норборненовыми углеводородами:



В проводимых исследованиях в качестве исходного вещества использован: норборнен - т.кип. 96°C, т.пл. 46°C и его производный-5-метилнорборнен- т.кип.115.5°C, d_4^{20} -0.8602, n_D^{20} -1.4625, в качестве дикарбоновых кислот использованы- щавелевая-т.пл.100°C, малоновая т.пл 135°C, янтарная т.пл 183°C и малеиновая кислота т.пл 135°C.

Синтез бициклических моноэфиров щавелевой кислоты (ЩК) бицикло[2.2.1]гепт-2-ена (БЦГ) и его метил производного-5-метил- бицикло[2.2.1]гепт-2-ена (МБЦГ) осуществлен термическим взаимодействием компонентов.

Процесс синтеза проводился в автоклаве с применением в качестве растворителя исходных компонентов CCl_4 с целью обеспечения гомогенизации реакционной массы. По окончании реакции удаление непрореагировавших соединений и растворителя из состава катализата осуществлен перегонкой сначала при атмосферном давлении, а затем –под вакуумом.

В установленных оптимальных условиях –температуре реакции-150°C, молярном соотношении норборненового углеводорода к ЩК равных 2:1 и продолжительности реакции 4 часа выходы синтезированных моноэфиров практически одинаковы и в случае экзо-БЦГЭЩК достигает 90.0% масс, а в случае экзо-5-МБЦГЭЩК-89.5% [9].

С целью упрощения процесса, в частности снижения температуры реакции процесс взаимодействия указанных углеводородов малоновой, янтарной и малеиновой кислот был осуществлен в присутствии катализатора эфирата трехфтористого бора ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$). Эффективность применения эфирата трехфтористого бора в качестве катализатора в реакциях присоединения жирных кислот к норборненовым углеводородам описан в работах [10-11].

Проведенным циклом исследований, в частности изучением температуры реакции, соотношения исходных компонентов, концентрации катализатора и продолжительности реакции присоединения были установлены оптимальные условия максимального выхода бициклических моноэфиров (рис 1).

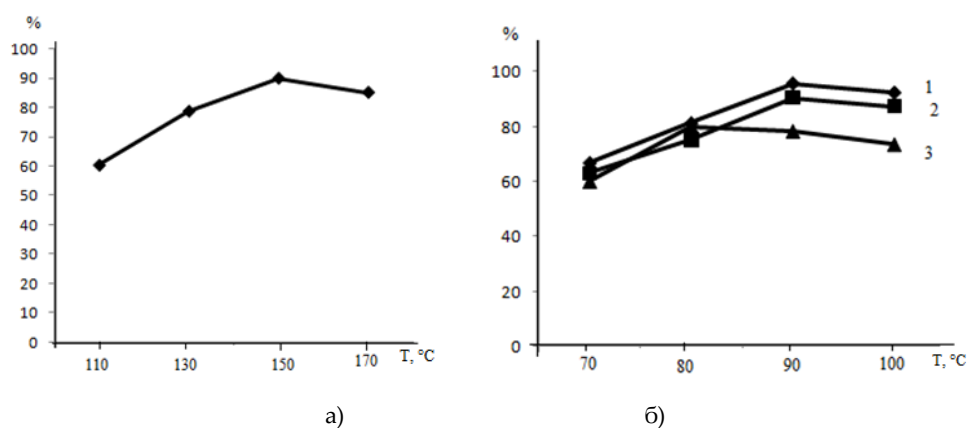


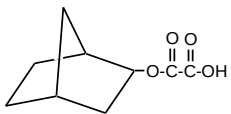
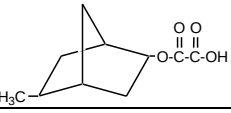
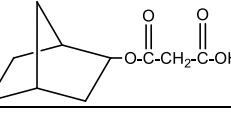
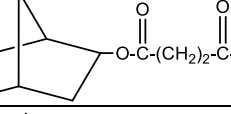
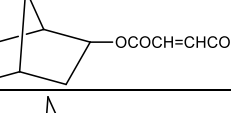
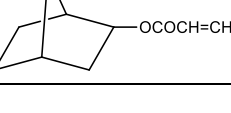
Рис.1. Зависимость выхода щавелевой (а), малоновой (б) (кр.1), янтарной (кр.2), малеиновой кислот (кр.3) от температуры.

Показано, что максимальный выход - 95.6% масс бициклического моноэфира малоновой кислоты достигается при молярном соотношении бицикло[2.2.1]гепт-2-ена к малоновой кислоте, температуре 90°C, концентрации эфирата трехфтористого бора равном-1% и продолжительности реакции - 4ч. При указанных условиях выход бициклического моноэфира янтарной кислоты несколько ниже и составляет 90.5% [12].

Каталитическое присоединение малеиновой кислоты к норборнену и 5-метилнорборнену с образованием бициклических моноэфиров протекает при молярном соотношении компонентов, концентрации эфирата трехфтористого бора равном 0.7% масс, температуре 80°C и продолжительности реакции 4 часа. При этом выход моноэфира малеиновой кислоты на основе бицикло[2.2.1]гепт-2-ена (БЦГЭМК) составляет 80% масс, а на основе его 5-метилпроизводного (5-МБЦГЭМК)-82.% масс [13].

Физико-химические показатели синтезированных моноэфиров приведены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические константы синтезированных моноэфиров

Строение соединений	Мол. масса	T _{кип} , °C / 10 мм. рт.ст	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Выход %
	184.19	99-100	1.0418	1.4690	90.0
	198.22	109-110	1.0192	1.4725	89.5
	198.21	106-107	1.0316	1.4708	95.6
	212.24	122-123	1.0225	1.4762	90.5
	210	121-122 / 5 mm	1.0191	1.4798	80.0
	224	85-88 / 2 mm	1.1122	1.5185	82.5

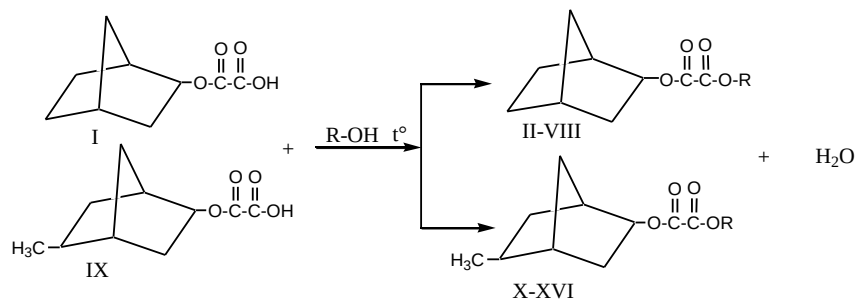
Структура синтезированных бициклических моноэфиров установлена ИК- и ЯМР ¹H и ¹³C-спектральными методами анализа.

В ИК спектре моноэфира щавелевой кислоты проявляются характерные полосы поглощения в области, соответствующие 1050 [δ(OH)], 1302, 1357, 1443, 2956 [ν, δ(C-H)], 1164 [ν(C-O)], 1717, 1740 см⁻¹ [ν(CO-CO)].

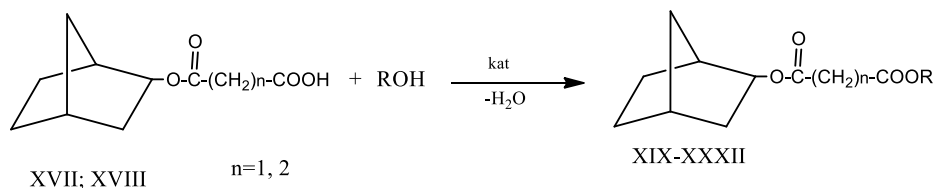
Спектр ЯМР ¹H, характеризуется наличием полос: δ, м.д.: ¹H-2.62, ²H-4.2, ³H-1.85, ⁴H-1.55, ⁵⁻⁶H-1.35-1.60, ⁷H-1.90-2.25, ⁸H-11.0

Спектр ЯМР ¹³C: ¹C-42.3, ²C-79.0, ³C-39.2, ⁴C-35.0, ⁵C-31.6, ⁶C-25.4, ⁷C-37.5, ⁸C-155.6, ⁹C-161.0

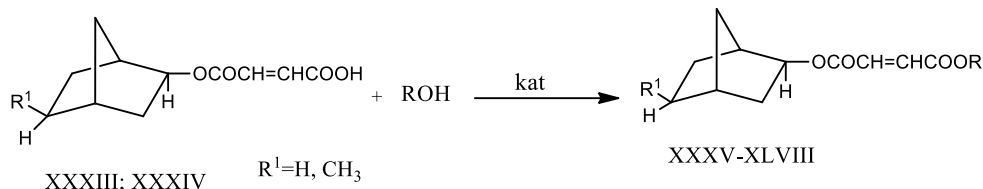
С целью получения диэфиров исследуемых дикарбоновых кислот исследованы реакции взаимодействия синтезированных бициклических моноэфиров с насыщенными одноатомными спиртами C₂-C₇. В качестве катализатора использован КУ-2-8 в Н-форме.



R=C₂H₅ (II, X), n-C₃H₇ (III, XI), i-C₃H₇ (IV, XII), n-C₄H₉ (V, XIII), i-C₄H₉ (VI, XIV), n-C₅H₁₁ (VII, XV), n-C₆H₁₃ (VIII, XVI)



R = C₂H₅ (XIX, XXVI), i-C₃H₇ (XX, XXVII), n-C₃H₇ (XXI, XXVIII), n-C₄H₉ (XXII, XXIX), n-C₅H₁₁ (XXX, XXXI), n-C₆H₁₃ (XXIV, XXXI), n-C₇H₁₅ (XXV, XXXII)



R = C₂H₅ (XXXV, XLII), i-C₃H₇ (XXXVI, XLIII), n-C₃H₇ (XXXVII, XLIV), n-C₄H₉ (XXXVIII, XLV), n-C₅H₁₁ (XXXIX, XLVI), n-C₆H₁₃ (XL, XLVII), n-C₇H₁₅ (XLI, XLVIII)

Процесс синтеза соответствующих диэфиров осуществлен этерификацией полученных моноэфиров со спиртами на установке, снабженной ловушкой Дина-Старка в среде бензола при 80-85°C до прекращения выделения образующейся реакционной воды. Гетерогенный катализатор КУ-2-8 в Н-форме отделяли фильтрованием, бензол и непрореагировавшую кислоты удаляли атмосферной перегонкой. Далее остаток реакционной массы подвергали вакуумной перегонке и получили чистый диэфир.

Проведенным циклом исследований установлено, что при найденных условиях синтеза: мольном соотношении 1:1, температуре 80°C, продолжительности 4 ч и количестве катализатора 5% от взятого моноэфира выходы синтезированных эфиров колеблются в пределах 87.1-91% масс.

Элементный состав и некоторые физико-химические константы синтезированных диэфиров представлены в таблице 2.

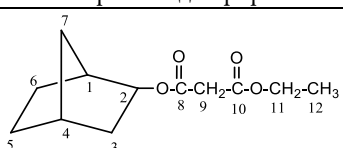
Таблица 2. Элементный состав и физико-химические константы синтезированных диэфиров

№	Т _{кип} °C/ 5мм рт.ст.	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Найдено, %		Формула	Вычислено, %		Выход %
				С	Н		С	Н	
II	69-70	1.1428	1.4938	62.02	7.48	C ₁₁ H ₁₆ O ₄	62.24	7.59	91.0
III	79-80	1.1380	1.4994	63.16	7.82	C ₁₂ H ₁₈ O ₄	63.69	8.01	90.5
IV	73-74	1.1401	1.4982	63.19	7.88	C ₁₂ H ₁₈ O ₄	63.69	8.01	89.9
V	89-90	1.0670	1.5029	64.22	8.15	C ₁₃ H ₂₀ O ₄	64.97	8.38	87.1
VI	74-75	1.0981	1.5019	64.25	8.18	C ₁₃ H ₂₀ O ₄	64.97	8.38	87.8
VII	100-102	1.0441	1.5045	66.05	8.26	C ₁₄ H ₂₂ O ₄	66.11	8.71	86.5
VIII	119-121	1.0403	1.5186	67.03	8.86	C ₁₅ H ₂₄ O ₄	67.13	9.01	85.6
X	81-82	1.1100	1.5048	63.45	7.81	C ₁₂ H ₁₈ O ₄	63.69	8.01	91.0
XI	89-90	1.1020	1.5081	64.79	8.25	C ₁₃ H ₂₀ O ₄	64.97	8.38	90.0
XII	78-79	1.0116	1.5086	64.82	8.32	C ₁₃ H ₂₀ O ₄	64.97	8.38	89.1
XIII	100-101	1.0404	1.5101	65.95	8.62	C ₁₄ H ₂₂ O ₄	66.11	8.71	90.6
XIV	95-96	1.0091	1.5008	65.98	8.66	C ₁₄ H ₂₂ O ₄	66.11	8.71	89.0
XV	115-116	1.0011	1.5185	67.03	8.91	C ₁₅ H ₂₄ O ₄	67.13	9.01	92.0
XVI	125-127	0.9981	1.5201	67.94	9.18	C ₁₆ H ₂₆ O ₄	68.05	9.28	92.5
XIX	117-118	1.0311	1.4725	64.01	8.06	C ₁₂ H ₁₈ O ₄	63.69	8.01	92.5

XX	120-121	1.0288	1.4732	65.01	8.56	C ₁₃ H ₂₀ O ₄	64.98	8.38	91.0
XXI	127-129	1.0225	1.4780	65.01	8.56	C ₁₃ H ₂₀ O ₄	64.98	8.38	91.6
XXII	138-140	1.0205	1.4802	66.33	8.85	C ₁₄ H ₂₂ O ₄	66.11	8.71	90.0
XXIII	147-148	1.0155	1.4800	67.25	9.23	C ₁₅ H ₂₄ O ₄	67.13	9.01	87.5
XXIV	157-158	1.0102	1.4825	68.53	9.34	C ₁₆ H ₂₆ O ₄	68.05	9.27	88.6
XXV	166-168	1.0082	1.4838	68.92	9.78	C ₁₇ H ₂₈ O ₄	68.88	9.52	90.1
XXVI	128-129	1.0228	1.4782	65.03	8.52	C ₁₃ H ₂₀ O ₄	64.98	8.38	91.3
XXVII	132-133	1.0188	1.4796	66.22	8.85	C ₁₄ H ₂₂ O ₄	66.11	8.71	90.5
XXVIII	137-138	1.0126	1.4848	66.22	8.85	C ₁₄ H ₂₂ O ₄	66.11	8.71	91.6
XXIX	153-154	1.0105	1.4861	67.28	9.15	C ₁₅ H ₂₄ O ₄	67.13	9.01	89.7
XXX	157-158	1.0085	1.4864	68.35	9.31	C ₁₆ H ₂₆ O ₄	68.05	9.27	90.0
XXXI	168-169	1.0054	1.4869	68.96	9.64	C ₁₇ H ₂₈ O ₄	68.88	9.52	92.1
XXXII	176-178	1.0032	1.4872	69.71	9.79	C ₁₈ H ₃₀ O ₄	69.64	9.73	91.8
XXXV	132-133	1.0181	1.4801	65.43	7.45	C ₁₃ H ₁₈ O ₄	65.52	7.61	90.2
XXXVI	135-136	1.0163	1.4835	66.58	7.86	C ₁₄ H ₂₀ O ₄	66.64	7.98	90.6
XXXVII	143-144	1.0125	1.4878	66.55	7.88	C ₁₄ H ₂₀ O ₄	66.64	7.98	88.5
XXXVIII	155-156	1.0118	1.4897	67.56	8.23	C ₁₅ H ₂₂ O ₄	67.64	8.32	89.2
XXXIX	166-167	1.0112	1.4902	68.48	8.53	C ₁₆ H ₂₄ O ₄	68.54	8.62	88.3
XL	176-177	1.0105	1.4908	69.15	8.82	C ₁₇ H ₂₆ O ₄	69.35	8.90	90.8
XLI	185-186	1.0095	1.4915	70.03	9.07	C ₁₈ H ₂₈ O ₄	70.10	9.15	89.5
XLII	141-142	1.0102	1.4858	66.59	7.78	C ₁₄ H ₂₀ O ₄	66.64	7.98	92.6
XLIII	144-145	1.0142	1.4903	67.54	8.22	C ₁₅ H ₂₂ O ₄	67.64	8.32	91.5
XLIV	151-152	1.0123	1.4923	67.59	8.12	C ₁₅ H ₂₂ O ₄	67.64	8.32	91.8
XLV	160-161	1.0112	1.4946	68.45	8.56	C ₁₆ H ₂₄ O ₄	68.54	8.62	90.6
XLVI	166-167	1.0106	1.4975	69.25	8.63	C ₁₇ H ₂₆ O ₄	69.35	8.90	88.6
XLVII	175-176	1.0095	1.4982	70.02	9.05	C ₁₈ H ₂₈ O ₄	70.10	9.15	89.3
XLVIII	183-185	1.0086	1.4997	70.65	9.29	C ₁₉ H ₃₀ O ₄	70.77	9.37	90.4

Структура синтезированных диэфиров подтверждена ЯМР ¹H и ¹³C спектральным анализом. В частности, приведенные в таблице 3 полосы наблюдаемые в ЯМР ¹H и ¹³C спектрах бицикло[2.2.1]гепт-2-ил этилового диэфира малоновой кислоты полностью соответствует указанной структуре.

Таблица 3. Химические сдвиги ЯМР ¹H и ¹³C бицикло[2.2.1]гепт-2-ил этилового диэфира малоновой кислоты.

Строение диэфира	δ, м. д	
	¹ H	¹³ C
	H ¹ -2.44, H ² -3.83, ³ -1.84, H ⁴ -1.43, H ^{5,6} -1.35-1.55, H ⁹ - 3.20, H ¹¹ - 4.11, H ¹² -1.35	C ¹ -42.5, C ² -77.3, C ³ -39.4, C ⁴ -34.7, C ⁵ -28.6, C ⁶ -24.4, C ⁷ -35.5 C ⁸ -165.0, C ⁹ -40.9, C ¹⁰ -164.5, C ¹¹ -62.1, C ¹² -15.2

Состав и степень чистоты синтезированных эфиров определены с помощью ГЖХ анализа на хроматографе ЛХМ-8МД (жидкая фаза-10% полиэтиленгликольсукцината на сферохроме, длина колонки 1.5м, температура испарителя-250°C, колонки-180°C и детектора -120°C, ток детектора 120 мА, скорость газа-носителя гелия-60мл/мин.

ИК-спектры сняты на спектрофотометре IQ Alpha Furrye Bruker, спектры ЯМР ¹H и ¹³C-на приборе «Bruker AV 300» на частоте 300 МГц, растворитель ацетон-d₆.

Выводы: Полученные бициклические диэфиры представляют собой вязкие жидкости с бальзамическим запахом, что говорит о возможности их использования в качестве добавок к синтетическим маслам с целью улучшения их качественных показателей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bielawski C.W, Grubbs R.H. *Living ring-opening metathesis polymerization*, Prog. In Polym. Sci., Vol.32, 2007, p.1–29
2. Jia Y., Spring A. M., Yu, F., Yamamoto K., Aoki I., Otomo A., et al *A norbornene polymer brush for electro-optic applications*, Journal of Thin Solid Films, Vol 554, 2014, p.175-179
3. M.Kanao, A.Otake, K.Ogino. *Stereo-Selective synthesis of exo-norbornene derivatives for resist materials*, Journal of Photopolymer science and Technology, volume 22, issue 3, 2009, p.365-370
4. Патент RU№2373188 ,С.В.Леванова, А.Б. Соколов Способ получения сложных эфиров дикарбоновых кислот C₂-C₆ и спиртов C₅-C₆, 2009
5. Gryglewicz S., Oko F.A. *Dicarboxylic acid esters as komponents of modern synthetic oils*, Industrial Lubrication and Tribology, Volume 57, № 3, 2005, p. 128-132
6. Мамедов М.К. *Перспективное направление синтеза душистых веществ сложных эфиров алициклических спиртов*, Процессы нефтехимии и нефтепереработки, вып. 4, 2001, с.34-43
7. Мамедов М.К., Сулейманова Э.Т., *Получение бициклических сложных эфиров монокарбоновых кислот*, Жорх, Т.29, Вып. 6, 1993, с. 1138-1142
8. Мамедов М.К., Расулова Р.А. *Синтез би- и трициклических моноэфиров дикарбоновых кислот*, Жорх, 2006, Т.42, Вып.8, с.1159–1162
9. Мамедов М.К., Керимова Ф.С. *Получение бициклических диэфиров щавелевой кислоты*, Аз. хим. ж, №2, 2016, с. 63-66
10. Мамедов М.К., Кадырлы В.С. *Синтез насыщенных бициклических диэфиров*, ЖОХ, т.87, вып 6, 2017, с. 910-914
11. Сулейманова Э.Т., Мамедов М.К. *Получение сложных эфиров 5-бицикло[2.2.1]гептен-2-ил метанола*, Аз. Н. х, №5, 1994, с.51
12. Мамедов М.К., Керимова Ф.С. *Синтез бициклических диэфиров малоновой и янтарной кислот*, Журнал общей химии, 2017, вып.1, т 87, с 17
13. Мамедов М.К., Керимова Ф.С. *Synthesis of bicyclic diesters of maleic acid*, Processes of petrochemistry and oil refining Vol 18, №3, 2017

UOT 661.185+665.7.038

TƏBİİ NEFT TURŞULARININ ETANOLAMİN KOMPLEKSLƏRİNİN KÖPÜKƏMƏLƏGƏTİRMƏ QABİLİYYƏTİNƏ SƏTHİ AKTİV MADDƏLƏRİN TƏSİRİNİN TƏDQIQI

¹T.A.MƏMMƏDOVA, ²M.Ə.QURBANOVA

¹Akademik Yusif Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu

²Fövqəladə Hallar Nazirliyinin Akademiyası

mamaya@mail.ru

XÜLASƏ

Məqalədə müxtəlif səthi aktiv maddələrin, təbii neft turşularının etanol amin kompleksləri ilə kompozisiyalarının köpükəmələgətirmə qabiliyyətinin nəticələri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, təbii neft turşularının monoetanolamin (MEA) kompleksinin 40%-li məhluluna müxtəlif səthi aktiv maddələrin əlavə edilməsi ilə hazırlanmış kompozisiyanın köpükəmələgəlmə qabiliyyəti kompleksin özündən daha yüksək olur.

Açar sözlər: köpükəmələgətirməqabiliyyəti, neft turşularının etanolamin kompleksləri, səthi aktivlik.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ПЕНООБРАЗУЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ ЭТАНОЛАМИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПРИРОДНЫХ НЕФТЯНЫЕ КИСЛОТЫ

РЕЗЮМЕ

В статье исследованы результаты способности пенообразования различных поверхностно-активных композиций, приготовленных с добавлением этанольных аминок комплексов природных нефтяные кислоты. Было обнаружено, что способность пенообразования композиции, которая была получена путем добавления различных поверхностно-активных веществ к 40% -ному раствору моноэтаноламинового (МЭА) комплекса натуральных нефтяные кислоты, выше, чем у самого комплекса.

Ключевые слова: пенообразующая способность, этаноламинные комплексы нефтяных кислот, поверхностная активность.

THE RESEARCH OF THE IMPACT OF SURFACTANTS ON FOAMING ABILITY OF ETHANOLAMINE COMPLEXES OF NATURAL OIL ACIDS

ABSTRACT

The results of the ability of the foaming of different surfactants compositions, which were prepared with the addition of ethanol amino complexes of natural oil acids, were studied in the article. It was found out that the ability of the foaming of the composition, which was produced by the addition of various surfactants to the 40% solution of the natural oil acids monoethanolamine (MEA) complex, is greater than that of the complex itself.

Key words: foaming ability, ethanolamine complexes of oil acids, surface activity.

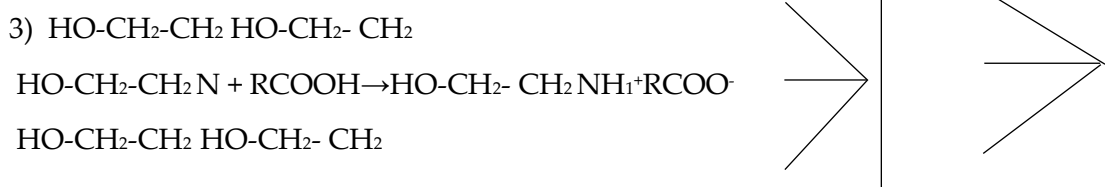
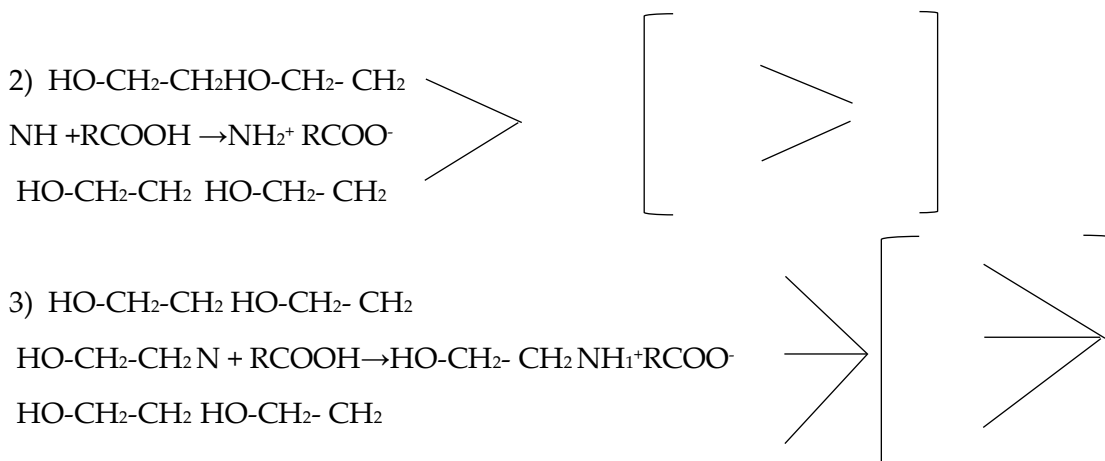
Giriş. İnkişaf etmiş sənaye ölkələrində yanğınla mübarizə problemi günü-gündən aktuallaşır. Yanğın və partlayışlar nəticəsində illik maddi zərərin və itkilərin sayı durmadan artır və elə bir həddə çatır ki, onlarla mübarizə ən vacib dövlət əhəmiyyəti kəsb edir. Yalnız ABŞ-da yanğın və partlayışlar nəticəsində dəyən illik zərərin 5 mlrd. dollar təşkil etdiyini misal göstərmək kifayətdir. Ölkəmiz neft çıxaran ölkələr sırasındadır və bu problem bizim ölkəmizdə də var. Yanğın törəmə təhlükəsi olan neft emalı və neft kimyası sənayesində, neftin nəqli prosesində və neft məhsullarının tutumlarda saxlanılmasızamanı baş verə biləcək yanğınları söndürmək üçün, xüsusi köpükəmələgətirici tərkiblərdən istifadə olunur. Dünya praktikasında bu növ yanğınları

söndürmək üçün çoxlu sayda və müxtəlif tərkibli köpükəmələgətiricilərdən istifadə olunması məlumdur [1-4], köpükəmələgətiricilər əsasən kompozisiya tərkibli olub səth-aktiv maddələr qarışığından ibarət olurlar [5-9]. Qeyd olunanlara əsaslanaraq demək olar ki, neftçixarma və neft emalı sənayeləri geniş inkişaf etmiş ölkəmizdə, yanğına qarşı köpükəmələgətirici tərkiblərin yaradılması xüsusi önəm kəsb edir.

Yanğınsöndürücü vasitənin effektiv təsiri köpük əmələgətirici kompozisiyanın tərkibi ilə müəyyən olunur. Köpükəmələgətirici tərkiblərə əsas komponentlərdən biri neft turşularının duzları və aminospirt törəmələridir. Köpükəmələgətirici tərkiblərin alınması üçün yerli xammal olan neftin emalı prosesində alınan aralıq məhsullarından (neftdən ayrılan turşulardan) istifadə olunması müsbət haldır.

Əsas hissə. *Neft turşularının aminospirlərlə kompleksinin səthi aktivliyinin tədqiqi.* Neft turşularının aminospirlərlə adi temperaturda istilik ayrılmaqla kompleks əmələ gətirməsi ədəbiyyatdan məlumdur [10,11]. Əsas məqsəd neft turşularının müxtəlif aminospirt komplekslərinin sintez edib onlara səthi aktiv maddələr qarışdıraraq kompozisiyalar hazırlamaq və bu kompozisiyaların köpükəmələgətmə qabiliyyəti öyrənməkdir.

Bu məqsədlə monoetanolamindən, dietanolamindən və trietanolamindən istifadə etməklə aşağıdakı sxem üzrə neft turşularının aminospirt kompleksləri alınmışdır.



Alınmış komplekslərin içməli suda 2,4 və 6 % məhlulu hazırlanaraq köpükəmələgətmə qabiliyyəti öyrənilmişdir. Alınmış nəticələr cədvəl 1 –də verilmişdir.

Ədəbiyyatdan məlumdur ki, aminospirlərin özü də səthi aktiv maddələr sırasına aiddir. Ona görə də kompleks alarkən reaksiya təkcə 1:1 mol nisbətində deyil, eyni zamanda 2:1 nisbətində aparılaraq mühitdən artıq qalan sərbəst aminospirlərin köpükəmələgətmə qabiliyyətində öyrənilmişdir.

Cədvəl 1. Neft turşularının aminospirt komplekslərinin içməli suda məhlullarının köpükəmələgətirmə qabiliyyətləri

Kompleksin tərkibi, 40%-li məhlul	Köpükəmələgətirməqabiliyyəti	Məhlulunqatılığı %					
		2		4		6	
		1:1	2:1	1:1	2:1	1:1	2:1
Neftturşusunun MEA kompleksi	Köpüyünartımı, sm ³	450	640	690	720	720	750
	Köpüyündavamlılığı, san	200	220	230	250	240	250
Neftturşusunun DEA kompleksi	Köpüyünartımı, sm ³	430	480	500	540	560	600
	Köpüyündavamlılığı, san	190	200	210	225	225	230
Neftturşusunun TEA kompleksi	Köpüyünartımı, sm ³	150	200	200	450	400	500
	Köpüyündavamlılığı, san	90	110	140	180	145	200

Qeyd: 1:1, 2:1 - kompleksi sintez edərkən götürülən amidlərin turşuya olan mol nisbətidir.

Aminospirt komplekslərinin tədqiqi zamanı müəyyən edilmişdir ki, birli, ikili və üçlü aminospirt kompleksləri arasında ən yüksək keyfiyyətli köpükəmələgətirən monoetanolamin kompleksidir. İkili və üçlü aminospirt kompleksləri zəif köpükəmələgətirmə qabiliyyətinə malik olması ilə bərabər özlülüyü çox olduğu üçün suda həll olma qabiliyyəti zəifdir. Bu isə köpükəmələgətirici üçün çox mühüm göstəricidir. Buna görə də kompozisiya tərkibli köpükəmələgətirici yaratmaq üçün aminospirtlər arasında ən əlverişlisi monoetanolamindir. Monoetanolamin kompleksi yaxşı köpükəmələgətirməsinə baxmayaraq aşağı temperaturda yüksək özlülüyə malik olur və suda həll olma qabiliyyəti zəifləyir. Ona görə də sintez olunmuş neft turşusunun MEA kompleksindən istifadə edərək tədqiqatlarımızı davam etdirmişik. Əvvəlcə bu kompleksə 1,2,3,4,5 və 6% etilenqlikol əlavə edərək bu kompozisyalarda köpükəmələgətirmə qabiliyyəti öyrənilib (Şəkil 1.). Alınmış nəticələr cədvəl 2 -də verilmişdir.



Şəkil 1. Monoetanolamin kompleksi ilə natrium duzunun müxtəlif nisbətlərdə kompozisiyaları hazırlanaraq köpükəmələgətirici tərkibin yoxlanılması

Cədvəl 2. Monoetanolamin kompleksi ilə natrium duzunun müxtəlif nisbətlərdə kompozisiyaları

Köpükəmələgətiricinin tərkibi, %				Köpükəmələgətirmə qabiliyyəti	Məhlulun qatılığı, %			
					2		4	
					1:1	2:1	1:1	2:1
Etilen qlkol, %	1	Neft turşusunun MEA kompleksinin 40% məhlulu, %-lə	99	Köpüyünartımı, sm ³	900	1000	1000	1200
				Köpüyündavamlılığl, san	210	230	230	250
	2		98	Köpüyünartımı, sm ³	800	850	900	1000
				Köpüyündavamlılığl, san	190	200	240	260
	3		97	Köpüyünartımı, sm ³	700	750	800	1000
				Köpüyündavamlılığl, san	180	190	200	240
	4		96	Köpüyünartımı, sm ³	680	740	760	900
				Köpüyündavamlılığl, san	160	180	190	210
	5		95	Köpüyünartımı, sm ³	620	680	750	800
				Köpüyündavamlılığl, san	140	160	180	200
6	94	Köpüyünartımı, sm ³	600	650	700	740		
		Köpüyündavamlılığl, san	130	140	160	180		

Qeyd: 1:1 və 2:1 – kompleksləri sintez edərkən aminospirtin turşuya olan nisbətidir.

Cədvəl 2-dən aydın görünür ki, əlavə olunmuş etilen qlikol kompleksin köpükəmələgətmə qabiliyyətini gücləndirmişdir. Bunu cədvəl 1 və 2-də 2 və 4 %-li məhlulların köpükəmələgətmə qabiliyyətlərinə baxsaq daha aydın görünür.

Eyni zamanda neft turşusunun MEA kompleksinin 40%-li məhluluna olein turşusunun natrium duzundan 1,3,5 və 7 % əlavə etməklə də onun köpükəmələgətmə qabiliyyətinə keyfiyyətlərinin təsiri öyrənilib. Alınmış nəticələr cədvəl 3-də verilmişdir.

Cədvəl 3. Monoetanolamin kompleksi ilə olein turşusunun natrium duzunun müxtəlif nisbətlərdə kompozisiyalarının köpükəmələgətmə qabiliyyətləri

C ₁₇ H ₃₃ COONa, %	Monoetanolamin kompleksi, %	MEA məhlulun qatılığı, %	Köpüyün artımı, sm ³	Köpüyün davamlılığı, san
1%	99%	4	1200	255
		2	800	200
3%	97%	4	1200	250
		2	800	180
5%	95%	4	900	255
		2	800	200
7%	93%	4	850	260
		2	750	210

Cədvəl 3-dən göründüyü kimi neft turşusunun MEA kompleksinin 40%-li məhluluna olein turşusunun Na duzundan 1,3, və 5% əlavə edilərsə, alınmış kompozisiyanın köpükəmələgətmə qabiliyyəti kompleksin özünün köpükəmələgətmə qabiliyyətindən xeyli yüksək olmuşdur. Məsələn, 2:1 mol nisbətində alınmış neft turşusunun MEA kompleksinin 40%-li məhlulunun işməli suda 4%-li məhlulunun köpüyünün artımı 750, davamlılığı 250 saniyə olduğu halda, həmin kompleksə 1,3,5,7 %-li olein turşusunun Na duzu əlavə edildikdə bu kompozisiyaların 4%-li məhlullarının köpüyünün artımı uyğun olaraq 1200, 1200, 900, 850, davamlılığı isə 255, 250, 255 və 260 san olmuşdur.

Nəticə. Neft turşuları ilə aminospirtlərin kompleksləri sintez edilərək onların köpükəmələgətirici qabiliyyətləri öyrənilmiş və müəyyən edilmişdir ki, neft turşusunun MEA kompleksi yüksək və davamlı köpükəmələgətiricilik qabiliyyətinə malikdir. Bu kompleksə az miqdarda etilen qlikolun və olein turşusunun Na duzunun əlavə edilməsi ilə hazırlanmış kompozisiyanın köpükəmələgətmə qabiliyyəti xeyli güclənir.

REFERENCES

1. Шароварников А.Ф. Противопожарные пены. М.:«Знак», 2000. 464 с.
2. А.С. 1375261. Пенообразователь для тушения пожаров горючих жидкостей / Шароварников А.Ф. и др.//Открытия. Изобретения 1988, №7.
3. Шароварников А.Ф., Ефимов А.А. Перспективы разработки и освоения «подслоного» способа тушения нефтей и нефтепродуктов в резервуарах //пожар взрывобезопасность: Научно. Технический журнал М: Ассоциация «Пожнаука», 1982, №1, с.61-67.
4. Патент. 1533111/Великобритания, МКИ³, А-62 Д 1/104, Способ повышения устойчивости огнетушащей пены
5. Патент. 1566724/Великобритания, МКИ³, А-62 Д 1/100, Композиции для тушения пожаров.
6. Аббасов В.М., Абдуллаев С.Е., Исмаилов Т.А. Пенообразователь с антикоррозионным свойством// Azərbaycan Neft təsərrüfatı jurnalı, 2010, №4, с. 54-57.
7. Patent. 2004 0273. 08.08.2006. yağın söndürmək üçün köpükəmələgətirici. Abbasov V.M., Abdullayev E.Ş., İsmayilov T.A., Məhərrəmov R.M., Səmədov A.M.
8. Patent 1. 20080035. 18.02.2008. Yağın söndürmək üçün köpükəmələgətirici, Abbasov V.M., İsmayilov T.A., Abdullayev E.Ş., Quliyev R.Ş., Abdullayev S.E.
9. Патент 4031961 (США) МКИ³ А-62 С-1 1/100, Огнетушащая композиция для тушения пожаров нефти и бензина.
10. Аббасов В.М., Исмаилов Т.А., Абдуллаев С.Е. Улучшение качества пенообразователя, полученного на основе аминных комплексов нефтяных кислот. Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2008, №3-4с. 203-208.
11. Abdullayev S.E., Abbasov V.M., İsmayilov T.A və başqaları. Neft turşuları əsasında alınmış kompozisiya tərkibli SAM-ın səthi aktivliyinin tədqiqi. Azərbaycan Neft təsərrüfatı jurnalı, 2010, №3, səh 42-45.

UOT 547.538.141: 547.539

CRYSTAL STRUCTURE AND HIRSHFELD SURFACE ANALYSIS OF (E)-1-(1-(4-BROMOPHENYL)-2,2-DICHLOROVINYL)-2-(4-METHOXYPHENYL) DIAZENE

KHANIMN. BAGHIROVA

Organic Chemistry Department,
Baku State University,
Z.Khalilov 23 Str., Baku, Azerbaijan
namiqst@gmail.com

ABSTRACT

(E)-1-(1-(4-bromophenyl)-2,2-dichlorovinyl)-2-(4-methoxyphenyl) diazene has synthesized in a presence of CuCl-catalyzed olefination and the structure was confirmed by structural determination by X-ray Structural Analysis. Hirshfeld surface analysis was used due to the crystal structure of the title compound, to investigate weak N—H...O hydrogen bondings and weaker C—H...Cl, C—Cl...Cl halogen bondings and O... π stacking interactions which have an important role of crystal packing. Also, torsion angles have calculated to determine the conformation of the molecule. Also, energy of intermolecular interactions was calculated and found that, main effect to the intermolecular interactions is dispersion energy, and electrostatic and polarization interactions are weaker (so weak) and interchanging energies have pushing character.

Key word: Catalytic olefination reaction, dichlorodiazadiene, Hirshfeld surface analysis.

PACS numbers: 61.66.hq, 61.05.c

**(E)-1-(1-(4-BROMOFENİL)-2,2-DİKLOROVİNİL)-2-(4-METOKSİFENİL) DIAZENİN
KRİSTALQURULUŞU VƏ HİRŞFELD SƏTH ANALİZİ**

XÜLASƏ

Katalitik olefinləşmə reaksiyası şəraitində CuCl-un katalitik miqdarında (E)-1-(1-(4-bromofenil)-2,2-dichlorovinyl)-2-(4-methoxyphenyl) diazen sintez edilmiş və quruluşu RQA metodu vasitəsi ilə öyrənilmişdir. Kristal quruluşa istinadən Hirshfeld səth analizi aparılmış və bu analizi vasitəsilə zəif N—H...O hidrogen rabitələrinin və çox zəif C—H..., CCl halogen rabitələrinin və O stekinq qarşılıqlı əlaqəsinin bu quruluşun yaranmasında rolu olduğu müəyyən edilib. Bundan başqa, molekulun konformasiyasını müəyyən edən torsion bucaqlar hesablanıb. Həmçinin molekullararası qarşılıqlı təsirin enerjiləri də hesablanıb və məlum olub ki, molekullararası cazibə xarakterli qüvvəyə əsas pay dispersiya qüvvələrindən gəlir və elektrostatik və polyarlaşma qarşılıqlı təsirləri çox zəifdir və mübadilə qüvvələritməmə xarakterlidir.

Açar sözlər: Katalitik olefinləşmə reaksiyası, dikhlorodiazadien, Hirsfeld səth analizi.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТИ ХИРШФЕЛЬДА (E)-1-(1-(4-БРОМФЕНИЛ)-2,2-ДИХЛОРВИНИЛ)-2-(4-МЕТОКСИФЕНИЛ) ДИАЗЕНА

РЕЗЮМЕ

В условиях реакции каталитического олефинирования в присутствии каталитического количества CuCl был синтезирован (E)-1-(1-(4-бромфенил)-2,2-дихлорвинил)-2-(4-метоксифенил) диазен, структура которого была изучена методом РСА. Был проведен поверхностный анализ Хиршфельда на основании кристаллической структуры и была установлена роль слабых N—H...O водородных связей, очень слабых C—H...Cl, C—Cl...Cl галогеновых связей и O... π стекин-взаимодействия в образовании этой структуры. Кроме этого, были рассчитаны торсионные углы, определяющие конформацию молекулы. Также рассчитаны энергии межмолекулярного взаимодействия и установлено, что основная часть межмолекулярной силы притяжения приходит на долю дисперсионных сил, электростатические и поляризационные взаимодействия очень слабые, а обменные силы имеют характер отталкивания.

Ключевые слова: реакция каталитического олефинирования, дихлородиазидины, поверхностный анализ Хиршфельда.

1. INTRODUCTION

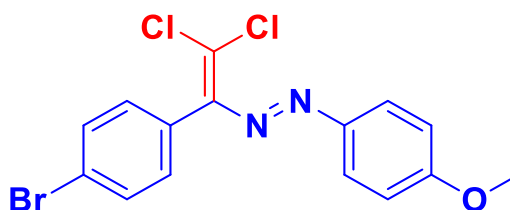
Last years Hirshfeld surface analysis method is used widely. "Finger plot" of title compound is investigated by Crystal Explorer program due to crystallographic information file (CIF) and Hirshfeld surface. This analysis have a great role in determination of internuclear distances and angles, diagrams of the crystal packing of different structures and similar interactions [1]. Thus, due to our research (E)-1-(1-(4-bromophenyl)-2,2-dichlorovinyl)-2-(4-methoxyphenyl) diazene has synthesized and its structure was confirmed by structural determination by X-ray Structural Analysis. Hirshfeld surface analysis was used according to the crystal packing.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materials and instrumentation

The X-ray analysis of the (E)-1-(1-(4-bromophenyl)-2,2-dichlorovinyl)-2-(4-methoxyphenyl) diazene was carried out using of Bruker APEX II CCD diffractometer (T = 273 K, λ MoK α -radiation, graphite monochromator, φ - and ω -scanned). The NMR ^1H and ^{13}C spectra were obtained by the Bruker Avance 300 (working frequency 300 and 75 MHz solvents CDCl_3 and DMSO-d_6). TMS was used as a standard, and TLC was carried out on the Silufol on UB-254, for visualization of the spots was used the KMnO_4 solution and UB lamp. Column chromatography was carried out using silica gel (Merck 63-200).

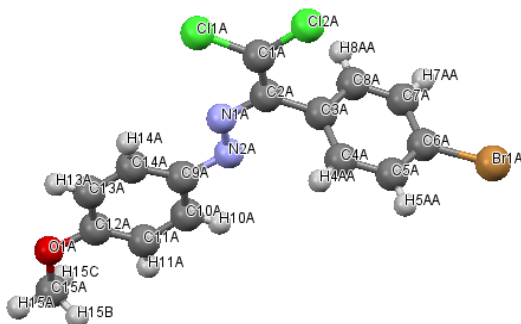
2.2 The preparation method of (E)-1-(1-(4-bromophenyl)-2,2-dichlorovinyl)-2-(4-methoxyphenyl)diazene



(E)-1-(1-(4-bromophenyl)-2,2-dichloro-vinyl)-2-(4-methoxyphenyl) diazenewas synthesized according to the reported method [2-7]. A 20 mL screw neck vial was charged with DMSO (10 mL), (Z)-1-(4-bromobenzylidene)-2-(4-methoxy-phenyl)hydrazine(1mmol), tetrame-thylethylenediamine (TMEDA) (295 mg, 2.5mmol), CuCl (2 mg, 0.02 mmol) and CCl_4 (20 mmol, 10 equiv). After 1-3 hours (until TLC analysis showed complete consumption of corresponding Schiff base) reaction mixture was poured into ~0.01 M solution of HCl (100 mL, $\sim\text{pH}=2-3$), and extracted with dichloromethane (3x20 mL). The combined organic phase was washed with water (3x50 mL), brine (30 mL), dried over anhydrous Na_2SO_4 and concentrated in vacuo of the rotary evaporator. The residue was purified by column chromatography on silica gel using appropriate mixtures of hexane and dichloromethane (3/1-1/1), and correspondingit was obtained. Substance yield 52% red solid substance, $T_{\text{melt}}=140^\circ\text{C}$, ^1H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.78 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.57 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.07 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 6.95 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 3.88 (s, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 162.72, 151.18, 147.27, 131.76, 131.39, 125.32, 122.95, 114.25, 90.33, 77.29, 55.62.

RESULT AND DISCUSSION

3.1. Structural commentary



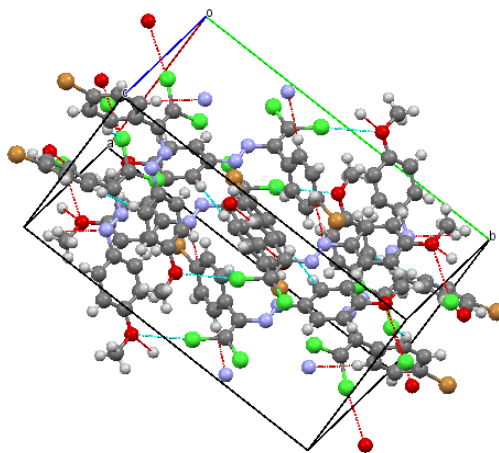
Picture 1. Numbering of atoms in molecules

This molecule has a planar structure, C2-N1-N2-C9, N2-N1-C2-C3, Cl1-C1-C2-C3, N2-C9-C10-H10, N2-C9-C14-C13 torsion angles are 176.3(8), -3(1), 177.9(6), 0, and 179.1(8)°, respectively. Bond lengths and angles are within normal ranges and are comparable to related structures. [10]

Lengths (Å) and angles (°) of main interactions			
$D - X \cdots A$	$D - X$	$X \cdots A$	$\angle D - X \cdots A$
C9A-N2A...H8AA	1.420	2.530	103.68
Related interactions in compound			
Interaction	Distance (Å)	Symmetry	
Cl2A...H4AA	2.902	$1 - x, \frac{1}{2} + y, 1.5 - z$	
Cl2A...O1B	3.149	x, y, z	

3.2. Supramolecular properties and Hirshfeld surface analysis.

d_{norm} value of the title compound is between -0.1898 Å and 1.2252 Å, skew is between -4.0000 and 4.0000 norms. In the structure of this crystal weak C-Cl...O, C-H...Cl halogen bondings and weak C-H...N hydrogen bondings have an important role (Photo 3). Also, O... π stacking has a great role in packing of structure.



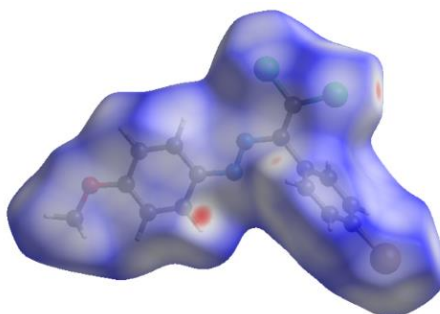
Picture 2. Molecules in crystal packing C-Cl...O, C-H...Cl halogen bonding and C-H...N hydrogen bonding (Figure of Mercury 3.3).

The red points on the Hirshfeld surface (Pic.3c) represent the presence of $C-H \cdots N$ -hydrogen bonding. The lengths of $C-H \cdots N$ -hydrogen bonding and difference of total atomic radius of N and H atoms ($-0.220 \text{ \AA}$) show this evidently. In the Picture of 3a and 3b, light-red (pale) points represent weak $C-Cl \cdots O$, $C-H \cdots Cl$ halogen bondings, respectively. The same difference in $C-Cl \cdots O$, $C-H \cdots Cl$ halogen bondings is accordingly $-0.121 \text{ \AA}$, $-0.048 \text{ \AA}$ and $C-H \cdots Cl$ interactions is weaker than $C-Cl \cdots O$ interactions, and it shows itself from Hirshfeld surface too.

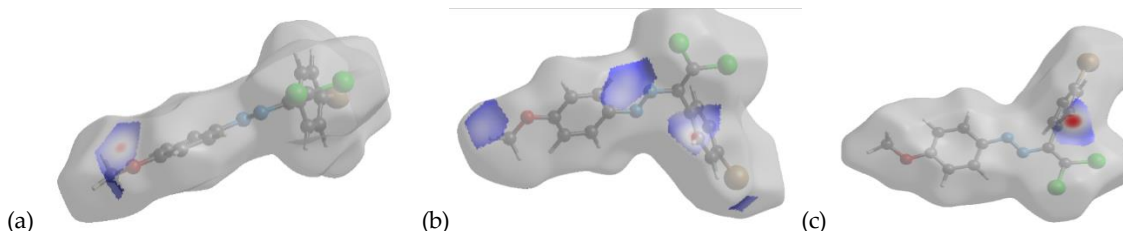
In Hirshfeld surface analysis closer contacts appear as red colour, far contacts appear as blue colour, and the oblast between these colours appears as white colour. Thus, in the intermolecular interactions, contribution of interatomic contacts to the Hirshfeld surface doesn't characterize the distance, but the interaction oblast resolution. The red colour represents strong interactions and the blue colour represents that there are no interactions.

Table 4. Contributions of interatomic contacts to the Hirshfeld surface in the intermolecular interactions

Interactions	Contribution percentage
H...H	24.3
C...C	2.1
Cl...C/C...Cl	1.7
O...H/H...O	1.3
N...O/O...N	2.5
H...Cl/Cl...H	23
N...H/H...N	2.9
N...C/C...N	4.2
C...H/H...C	18.5
C...N/N...C	1
Br...H/H...Br	12.5
Br...Cl/Cl...Br	3.1

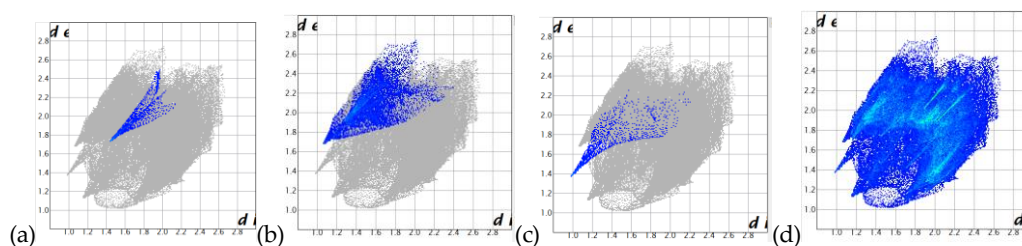


Picture 3. Two-dimensional Hirshfeld surface of the compound between $d_{\text{norm}} = 0.1898 \text{ a.u.} - 1.2252 \text{ a.u.}$



Picture 4. Hirshfeld surface: for (a) $O \cdots Cl$, (b) $H \cdots Cl$ (c) $H \cdots N$.

Pick in Pic.4, represents $O \cdots Cl$ interaction. In Pic. 4b, not very long pick, shows weak $H \cdots Cl$ halogen bonding. In Pic. 4c, long pick shows stronger $H \cdots N$ interaction than the other interactions.



Picture 5. Fingerplots of the interactions (fingerprints): for all interactions (a) O...Cl, (b) H...Cl (c) H...N (d).

3.3 Intermolecular interactions

Intermolecular interactions between two molecules is calculated downbelow.

$$E_{full} = k_{elec}E_{elec} + k_{poly}E_{poly} + k_{disp}E_{disp} + k_{int}E_{int}$$

E_{elec} – intermolecular electrostatic interactions

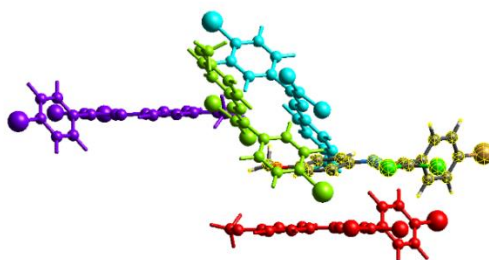
E_{poly} – intermolecular polarized bonding interactions

E_{disp} – intermolecular dispersion interactions

E_{int} – intermolecular interchange interaction energy, k-s are constant.

In this, R is a distance between the center of two molecules (A^0). The center of the molecule means the center of coordinates of atoms in molecule, not the center of mass of the molecule.

Calculated values of interaction energy of molecular structure of the compound (Picture 6, yellow colour) with adjacent molecules are given below (Pic.7, Crystal Explorer, HF/3-21G). As it is shown, full interaction energy decreases when the distance of the centers of molecules incrisis. According to Picture 7, we can say that, main effect to the intermolecular interactions is dispersion energy, and electrostatic and polarization interactions are weaker (so weak). Also, intermolecular interaction energy depends not only on the distance between centers of molecules, also state of molecules to each other in a space.



Picture 6. Molecules represented as different colours around choosen molecule.

	N	Sim. a.	R	Elektron sıxlığı	E_ele	E_pol	E_dis	E_müb	E_tam
	1	-	4.75	HF/3-21G	-9.2	-3.8	-77.0	39.2	-49.5
	1	-	9.81	HF/3-21G	-5.6	-1.0	-22.4	10.2	-18.3
	1	-	10.83	HF/3-21G	-1.7	-0.6	-9.7	6.8	-5.4
	1	-	18.00	HF/3-21G	-2.0	-0.6	-5.6	3.3	-4.9

Picture 7. Interaction energy between choosen molecule with other coloured molecules (kc/mol)
(Table has calculated in Crystal Explorer Programme by HF/3-21G model).

4. CONCLUSION

Hirshfeld surface analysis was used due to the crystal structure of the title compound, to investigate weak N—H...O hydrogen bonds and weaker C—H...Cl, C—Cl...Cl halogen bonds and O... π stacking interactions which have an important role of crystal packing. Also, torsion angles have calculated to determine the conformation of the molecule. Also, energy of intermolecular interactions was calculated and found that, main effect to the intermolecular interactions is dispersion energy, and electrostatic and polarization interactions are weaker (so weak) and interchanging energies have pushing character.

REFERENCES

1. Mark A. Spackman and Dylan Jayatilaka / Hirshfeld surface analysis/CrystEngComm, 2009, 11, 19-32
2. Nenajdenko, Valentine G.; Shastin, Alexey V. ; Gorbachev, Vladimir M.; Shorunov, Sergey V. ; Muzalevskiy, Vasily 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
3. 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.
4. 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.
5. 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
6. Shikhaliyev. N. Q. et al/ Tetrel, halogen and hydrogen bonds in bis(4-((E)-(2,2-dichloro-1- (4- substitutedphenyl) vinyl)diazenyl)phenyl)methane dyes /Dyes and Pigments, v. 150, March 2018, p. 377–381
7. A.M. Maharramov. et al/ Pnictogen, 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
8. 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 .
9. Maharramov A.M. et al/ Synthesis and study of the antimicrobial activity of (e) -1- (2,2-dichloro-1-phenylvinyl)-2-phenyldiazene/ Physics, Chemistry and Biology of Low Dimensional Systems. BSU Publication, Journal of Low
10. Zeliha Atioğlu et al./ Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of (E)-1-[2, 2-dichloro-1-(4-nitrophenyl) ethenyl]-2-(4-fluorophenyl) diazene/ .Acta Cryst. (2019). E75, 237-241

UOT:581.1/1

YUMŞAQ BUĞDA (*Triticum aestivum* L.) NÜMUNƏLƏRİNDƏ FOTOSİNTETİK AKTİVLİK

İBRAHIMOVA Z.Ş., HƏSƏNOVA G.İ.

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

ziyade.ibrahimova@gmail.com

XÜLASƏ

Yarpaqlarında xlorofil a, b, (a+b), a/b göstəriciləri və karotinoidlərin miqdarının dəyişməsinə görə öyrənilən yumşaq buğdanın (*Triticum aestivum* L.) 16 növmüxtəlifliyindən 33 nümunənin quraqlıq və duzluluq streslərinə davamlılıq dərəcələri təyin edilmişdir. Xlorofilin və karotinoidlərin miqdarındakı dəyişikliklərə görə tədqiq edilən nümunələrdən *erythrosperrum* k-31, *miltrum* k-6, *lutescens* k-29, *barbarossa* k-45, *v.murinum* k-71, *ferrugineum* k-12 nümunələri həm quraqlığa, həm də duzluluğa davamlı kimi qeyd edilmişlər.

Açar sözlər: buğda, quraqlıq, duz, xlorofil, karotinoid.

ФОТОСИНТЕТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ У ОБРАЗЦОВ МЯГКОЙ ПШЕНИЦЫ (*TRITICUM AESTIVUM* L.)

РЕЗЮМЕ

Определяли степени устойчивости к засухе и засолению у исследованных 33 образцов 16 разновидностей мягкой пшеницы (*Triticum aestivum* L.) по изменениям показателей содержания хлорофилла a, b, (a+b), a/b и каротиноидов в листьях. По изменению содержания хлорофилла и каротиноидов образцы var. *erythrosperrum* k-31, var. *miltrum* k-6, var. *lutescens* k-29, var. *barbarossa* k-45, var. *murinum* k-71, var. *ferrugineum* k-12 были отмечены как устойчивые к засухе и засолению.

Ключевые слова: пшеница, засуха, засоление, хлорофилл, каротиноиды.

PHOTOSYNTHETIC ACTIVITY IN SAMPLES OF BREAD WHEAT (*TRITICUM AESTIVUM* L.)

ABSTRACT

Degrees of resistance to drought and salinity were determined in the 33 samples studied of 16 varieties of bread wheat (*Triticum aestivum* L.) from changes in chlorophyll a, b, (a+b), a/b, and carotenoid content in leaves. By changing the content of chlorophyll and carotenoids, the samples var. *erythrosperrum* k-31, var. *miltrum* k-6, var. *lutescens* k-29, var. *barbarossa* k-45, var. *murinum* k-71, var. *ferrugineum* k-12 were noted to be resistant to drought and salinity.

Keywords: wheat, drought, salinity, chlorophyll, carotenoids.

Giriş

Buğdanın bir çox növlərinin vətəni Azərbaycan, Rusiya və İtaliyadır. Buğda bitkisi eramızdan əvvəl 6-7-ci minilliklərdə Orta Asiya, Yunanıstan və Bolqarıstanda məlum idi. Buğda çox mühüm taxıl bitkisi olub, Yer kürəsi əhalisinin əksəriyyəti üçün əsas ərzaq kulturasıdır. Dünyanın hər tərəfində 80-dən çox ölkədə buğda becərilir. XX-ci əsrdən başlayaraq, əsas qidasını düyü təşkil edən Çin, Yaponiya, Hindistan kimi ölkələrdə emal edilmiş buğda məhsulları geniş yayılmağa başladı. Buğda dəninin dəyəri ondadır ki, o, çörək və çörək məmulatlarının bişirilməsində böyük əhəmiyyət daşıyan kleykovinanı əmələ gətirir. Digər taxılardan fərqli olaraq, buğda unundan hazırlanan çörək daha yüksək keyfiyyətə, dada və asan həzm olma qabiliyyətinə malikdir. Buğda ununu və nişastasını tibbi, kosmetoloji və texniki məqsədlərlə də istifadə edirlər [1].

Buğda bitkisi birillik kultura olub, ağ, qırmızı, açıq boz, qara rənglərdə mürəkkəb sünbül çiçək qrupuna malikdir. Sünbülü buğumlu gövdədən və sünbüllüklərdən ibarətdir. Becərməsinə görə qışlıq və yazlıq buğdalar fərqləndirilir. Qışadavamlı buğda kimi qışlıq buğdanı müla-

yim iqlim zonalarında əkilir. Bütün əkin sahələrinin 55-60% yazlıq, 40-45% isə qışlıq buğdanın payına düşür.

Buğdanın 28 növü məlumdur. Bunlardan ikisi: yumşaq buğda (*Triticum aestivum*) və bərk buğda (*Triticum durum*) xüsusi praktiki əhəmiyyət kəsb edirlər. Yumşaq buğda çörək və çörək məmulatlarının istehsalında istifadə edilir, bərk buğda isə makaron unu və yarmaların istehsalında istifadə edilir. Məhsuldarlığına görə yumşaq buğda üstünlük təşkil edir.

İnsanların qidasında buğda məmulatlarının çox böyük və mühüm yer tutmasını, iqlim dəyişmələrini, artmaqda olan stres amilləri nəzərə alaraq, davamlı buğda sortlarının alınması daim aktual məsələ kimi tədqiqatçıların və seleksionerlərin diqqət mərkəzində durur. Bununla əlaqədar olaraq, müxtəlif növ və növmüxtəlifliklərindən olan buğda bitkilərinin stres amillərin təsirlərinə qarşı cavab reaksiyalarını və davamlılıq dərəcələrini öyrənmək böyük maraq doğurur.

Tədqiqat metodu

Yumşaq buğdanın (*Triticum aestivum* L.) 16 növmüxtəlifliyinin nümunələri və 2 standart nümunə (Aran və Bezostaya) tədqiqatda istifadə olunmuşdur. Yarpaqlarda xlorofilin və karotinoidlərin miqdarının dəyişməsinə görə öyrənilən buğda nümunələrinin quraqlıq və duzluluq streslərinə davamlılıq dərəcələri təyin edilmişdir. Yumşaq buğda genotiplərinin duzluluq və quraqlıq streslərinə davamlılığı ilə xlorofilin miqdarı arasındakı əlaqəni öyrənmək üçün Genetik Ehtiyatlar İnstitutunun açıq tarla sahəsindən toplanmış təcrübə variantlarının üst yarpaq nümunələri götürülmüş və laboratoriya şəraitində üç təkrarda olmaqla, hər sınaq şüşəsinə diametri 0,6sm olan beş dairəcik kəsintisi əlavə edilərək, onlara davamlılıq həddinə uyğun duz və quraqlıq (saxaroza vasitəsilə) stressi verilmişdir. Stres amillər olaraq, 2%-li NaCl (14 atm) və 20 atm. saxaroza məhlullarından istifadə edilmişdir. Spektrofotometrda (UV-3100 PC) xlorofilin optiki sıxlığı 665 nm (xl a) və 649 nm (xl b), karotinoidlərin optiki sıxlığı isə 450 nm dalğa uzunluqlarında ölçülmüşdür. Duz və quraqlıq variantlarındakı pigment qatılığının nəzarətə görə faizlə nisbəti tapılmış və bu nisbət duza, quraqlığa davamlı formaların seçilməsi üçün bir ölçü vahidi kimi qəbul olunmuşdur. Alınmış nəticələr nə qədər yüksək olarsa, nümunə bir o qədər davamlı forma kimi qeyd edilmişdir [2]. Tədqiq edilən yarpaqlarda xlorofilin və karotinoidlərin miqdarı dəyişkənliyi şəkil 1 və 2, cədvəl 1-də verilmişdir.

Tədqiqat işinin müzakirəsi və onun nəticələri

Məlumdur ki, respublikamızın əksər əkin sahələrinin torpaqlarında duzluluq səviyyəsi normadan xeyli yüksəkdir. Bu amil eyni zamanda quru və isti iqlim şəraiti ilə müşayiət olunur. Bu səbəbdən bitkilər vegetasiya dövründə həm quraqlığın, həm də duzluluğun təsirinə məruz qalırlar. Bu zaman ilk növbədə su balansı dəyişikliyə uğrayır və bitkilər susuzluqdan əziyyət çəkirlər [3]. İsti iqlimdə su itkisinə yol verməmək üçün bitki orqanizmində mühafizə mexanizmləri fəaliyyətə başlayır ki, bunlardan birincisi transpirasiyanın qarşısını almaq məqsədilə ağzıqların bağlanmasıdır. Lakin məlumdur ki, ağzıqlar vasitəsilə təkcə suyun tənzimlənməsi yox, həm də qaz mübadiləsi baş verir. Uzun müddət ağzıqların bağlı qalması bitkilərə CO₂-nin daxil olmasına mane olur, nəticədə fotosintezin intensivliyinin aşağı düşməsinə, xloroplastlarda sintez olunan üzvi maddələrin miqdarının azalmasına səbəb olur. Bu isə bitkilərin böyümə və inkişafını ləngidir [4]. Fotosintez prosesini həyata keçirən və fotosistemin əsas strukturunu təşkil edən fotosintetik pigmentlərin normal və stres amillərin təsiri şəraitində nə kimi dəyişikliyə uğraması maraq kəsb edir. Bu səbəbdən tədqiq edilən bitki obyektlərində stres şəraitində xla və xl b-nin miqdarındakı baş verən dəyişikliklərin öyrənilməsi önəmlidir.

Yumşaq buğda nümunələrində quraqlıq və duzluluq şəraitində tədqiq edilmiş xl a, xl b və xl (a+b), xl a/b göstəriciləri cədvəl 2-də, karotinoidlərin miqdarı və bunların nəzarətə nisbəti (faizlə) şəkil 1 və 2-də verilmişdir.

XI (a+b). Nəzarət bitkilərində bu göstərici 1,95və 8,82µq/mm² arasında dəyişir. Maksimal qiymət *erythrospERMum* k-17, minimal isə *barbarossak*-43 növmüxtəliflikləri nümunələrinə məxsusdur. Quraqlıq şəraitində xl (a+b) 4,35 və 8,57 arasında, duzlu mühitdə isə 4,33-8,93 intervalında yer almışdır. Nəzarətə görə faizlə nisbətdə maksimal göstərici *erythrospERMum*k-31 nümunələrinə (quraqlıqda 120%, duzda isə 123%), minimal nəticələr isə *miltrum* k-3, *ferrugineum* k-27, *erythroleucon*k-36 və *glaucolutescens*k-75 nümunələrinə (uyğun olaraq, 87%; 80%; 67%, və 80%) xasdır. Şoranlıq şəraitində xlorofilin və karotinoidlərin miqdarının quraqlığa görə bir qədər çox artması nəzər diqqəti cəlb edir. Duzlu mühitdə xlorofilin miqdarının quraqlığa nəzərən daha çox artmasını duzun hüceyrə vakuollarında toplanaraq, osmotik aktiv maddə funksiyası daşımaqla, hüceyrənin su potensialını aşağı salıb, osmotik təzyiqi artırmasına və suyun toxumalar tərəfindən sorulmasına və hüceyrədə su balansının qorunmasına yardım etməsi ilə əlaqələndirmək olar. Bu cür mexanizmin fəaliyyəti su stresinin inkişafının erkən mərhələlərində taxıllarda yarpaqların sululuğu və fotosintetik aktivliyin müdafiəsi və funksionallığı üçün zəmin yaradır [5]. Bizim təcrübələrimizdə şoranlıq şəraitində *erythrospERMum* k-31 bitkiləri nəzarətə görə ən yüksək (123%), *miltrum*k-3 və *glaucolutescens* k-75 təcrübə variantları isə ən aşağı nəticələr göstərmişlər (uyğun olaraq, 70%; 77%).

XI a/b. Təcrübə müddətində xlorofil a və b-nin cəmi kimi nisbəti də müxtəlif qiymətlər almışdır. Eksperimentin nəzarət variantlarında xl a/b nisbəti 1,95-4,66 intervalında dəyişərək, ən yüksək göstərici *barbarossak*-43 (4,66), ən aşağı qiymət isə *miltrum*k-3 növmüxtəlifliyinə aid olan bitki nümunələrində olmuşdur (1,95). Sonuncu nümunədə hər iki stres amilin təsiri altında xl a və xüsusilə də xl b-nin miqdarının (nəzarətdə 2,92; quraqlıqda 2,1; duzluluqda 1,62) daha çox aşağı düşməsi diqqəti cəlb edir. Bu səbəbdəndir ki, stres zamanı xl a/b nisbəti yüksək olsa da, pigmentlərin cəmi aşağı qiymət almışdır. Quraqlıqda bu dəyişkənlik 2,13 (*erythroleucon* k-34) - 3,74 (*hostianum* k-59); duzlu mühitdə isə 2,09 (*hostianum* k-59) - 4,15 (*ferrugineum* k-27) arasında baş vermişdir. Duzluluq şəraitində xl a/b-nin nəzarətə faizlə nisbətində gördətdiq edilən variantlardan *barbarossak*-45 (110%), *delfik*-79 ən yüksək faiz dərəcəsinə (114%), *hostianum*k-59, xl b-nin xl a-ya nəzərən daha çox artması səbəbilə (nəzarətdə xl a 4,5, xl b 1,23; şoranlıqda xl a 4,66, xl b isə 1,78), ən aşağı faiz dərəcəsinə (72%) malik olmuşlar.

Karotinoidlər. Tədqiqat işində stres şəraitdə xlorofil a və b-nin miqdarındakı dəyişikliklə yanaşı, bitkilərin pigment sistemində əhəmiyyətli yer tutan karotinoidlərin də miqdarı öyrənilmişdir. Karotinoidlər bütün fotoavtotrof orqanizmlərdə iştirak edən köməkçi fotosintetik pigmentlər olub, qoruyucu və struktur funksiyaların daşıyıcılarıdır: 1) əlavə pigmentlər kimi işığın aşağı dalğa uzunluqlarındakı spektrlərinin udulmasında iştirak edir və işıq enerjisini xlorofil a-ya miqrasiya edirlər; 2) oksigeni və xlorofil molekullarını fotooksidləşmədən qoruyurlar. Karotinoidlər triplet səviyyəsində olan xlorofillə reaksiyaya girərək, onun geridönməz oksidləşməsinin qarşısını alır, xlorofil sinqlet səviyyəyə qaydırır[3]. Eyni zamanda yosunlarda və ali bitkilərdə fəaliyyət göstərən ekstraplastid və ekstratilakoid lokalizasiyalı karotinoidlərin işığın dağıdıcı təsirinə davamlı formaları izafi şüalanmanın qarşısını kəsməklə fotomüdafiə mexanizminə malik olması fikri də nəzərdən keçirilir. Bir sıra işlərdə fotosintezin qorunmasında və antioksidant müdafiədə karotinoidlərin əhəmiyyətli rolu olması barədə məlumat verilir [6].

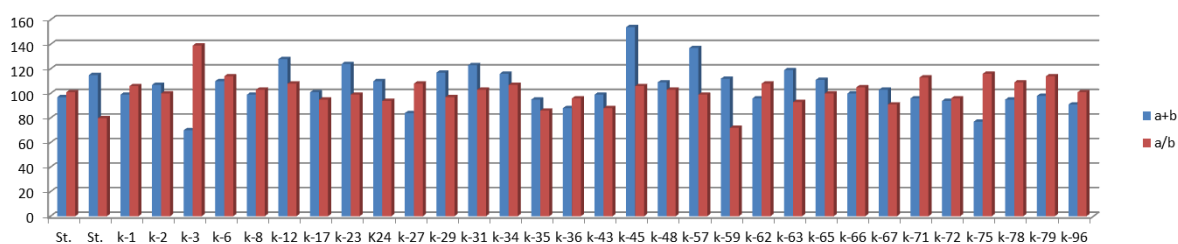
Stres şəraitdə karotinoidlərin miqdarının təyini burada kəskin dəyişkənliklərin olduğunu göstərdi (Cədvəl 1). Belə ki, nəzarətə görə dəfələrlə artım və azalmalar müşahidə edilmişdir.

Qeyd etmək lazımdır ki, quraqlıq şəraitində daha çox artmalar, duzluluqda isə azalmalar müşahidə edilmişdir. Quraqlıqda karotinoidlərin miqdarı nəzarətə görə faizlə 82-236 % intervalında dəyişikliyə uğramışdır. Maksimum göstərici k-12 *ferrugineum*, minimal qiymət isə k-24 *ferrugineum* növmüxtəlifliyi nümunələrinə məxsus olmuşdur. Şoranlıqda karotinoidlərin miqdarı 44-152% diapazonunda dəyişmişdir. Burada göstəricilərin ən yüksək qiyməti yenə də k-12 *ferrugineum*, ən aşağı qiyməti isə k-27 *ferrugineum* növmüxtəlifliyi nümunələrinə aid olmuşdur. Həm quraqlıqda, həm şoranlıqda karotinoidlərin miqdarının maksimum və minimum qiymətlərinin *ferrugineum* ailəsinə məxsus olması diqqəti cəlb edir. Karotinoidlərin miqdarının bu qədər geniş diapazonda dəyişməsi *ferrugineum*-un bəzi nümunələrinin stres amillərin təsirinə qarşı davamlı, bəzilərinin isə həssas olmasına dəlalət edir və bu növmüxtəlifliyinin qeyri stabilliyi barədə düşünməyə əsas verir.

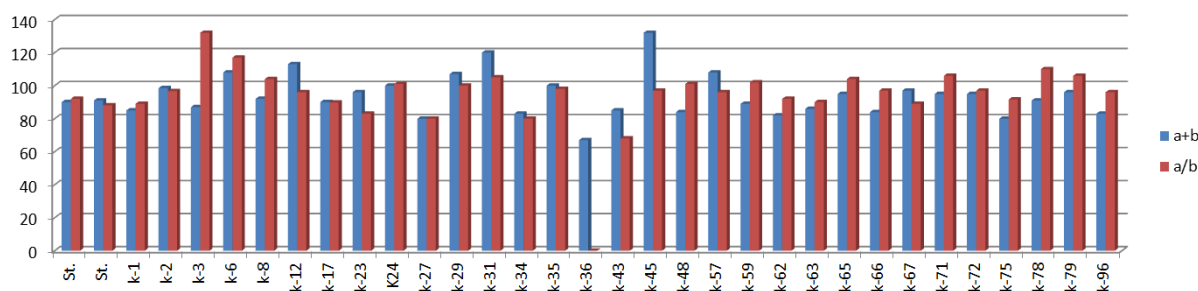
Cədvəl 1. Yumşaq buğda (*T. aestivum* L) nümunələrinin yarpaqlarında karotinoidlərin miqdarı

Kataloq №-si	Növ müxtəlifliklərinin adı.	Vahid yarpaq sahəsində karotinoidlərin miqdarı mq-q-la			Nəzarətə görə karotinoidlərin miqdarı %-lə	
		Nəzarət	Saxaroza	NaCl	Saxaroza	NaCl
St.	Aran	0,646	0,52	0,66	80	103
St.	Bezostaya	0,5	0,39	0,66	78,4	132
k-1	<i>graecum</i>	0,63	0,705	1,0	112	160
k-2	<i>miltrum</i>	0,62	0,58	0,94	93	152
k-3	<i>miltrum</i>	0,60	0,73	0,68	122	113
k-6	<i>miltrum</i>	0,73	0,69	0,89	94	121
k-8	<i>miltrum</i>	0,66	0,63	0,66	94	100
k-12	<i>ferrugineum</i>	0,317	0,48	0,75	152	236
k-17	<i>erythrospermum</i>	0,81	0,62	0,77	77	95,5
k-23	<i>ferrugineum</i>	0,51	0,68	0,53	133	104
K24	<i>ferrugineum</i>	0,59	0,49	0,48	82,9	82
k-27	<i>ferrugineum</i>	0,39	0,17	0,46	44	119
k-29	<i>lutescens</i>	0,48	0,56	0,63	116	132
k-31	<i>erythrospermum</i>	0,42	0,40	0,52	94	123
k-34	<i>erythroleucon</i>	0,46	0,25	0,62	55	134
k-35	<i>erythroleucon</i>	0,66	0,72	0,90	107	135
k-36	<i>erythroleucon</i>	0,43	0,45	0,87	104	202
k-43	<i>barbarossa</i>	0,44	0,33	0,53	76	121
k-45	<i>barbarossa</i>	0,40	0,53	0,62	132	154
k-48	<i>albidum</i>	0,54	0,45	0,72	83	132
k-57	<i>hostianum</i>	0,42	0,43	0,44	103	105
k-59	<i>hostianum</i>	0,61	0,69	0,55	113	91
k-62	<i>velutinum</i>	0,25	0,25	0,45	98	180
k-63	<i>leucospermum</i>	0,63	0,58	1,12	91	177
k-65	<i>leucospermum</i>	0,65	0,47	0,74	72	113
k-66	<i>ps.meridionale</i>	0,85	0,54	0,72	63	85
k-67	<i>ps.meridionale</i>	0,51	0,42	0,71	82	139
k-71	<i>v. murinum</i>	0,55	0,73	0,98	131	176
k-72	<i>cianotrics</i>	0,52	0,49	0,53	95	103
k-75	<i>glaucolutescens</i>	0,54	0,45	0,74	83	138
k-78	<i>delfi</i>	0,58	0,69	1,0	119	172
k-79	<i>delfi</i>	0,50	0,44	0,72	89	144
k-96	<i>hostianum</i>	0,60	0,7	0,95	116	157

Beləliklə, stres şəraitdə fotosintetik pigmentlərin miqdarına görə *erythrospermum* k-31, *miltrum* k-6, *lutescens* k-29, *barbarossa* k-45, *v.murinum* k-71, *ferrugineum* k-12 nümunələrini davamlı, digər nümunələri isə orta davamlı və həssas kimi qeyd etmək olar.



Şəkil 1.Şoranlıqda xl (a+b) və a/b göstəriciləri



Şəkil 2.Quraqlıqda xl (a+b) və a/b göstəriciləri

ƏDƏBİYYAT

1. www.wikipedia.com
2. Metodi opredeleniya ustoychivosti rasteniy k neblaqopriyatnım usloviyam sredı. L., 1976, p.46-61 (Методы определения устойчивости растений к неблагоприятным условиям среды. Л, 1976, с.46-61)
3. Polevoy V.V. Fiziologiya rasteniy. Vısshaya shkola, M., 1989, p.464. (Полевой В.В., Физиология растений, Высшая школа, М., 1989, 464 С)
4. Kusnetsov V.I.V., Dmitriyeva G.A. Fiziologiya rasteniy. M., Abris,2011 (Кузнецов В.И.В, Дмитриева Г.А.. Физиология растений. М., Абрис, 2011)
5. İvanov A.A. Sovmestnoye deystviye vodnogo i solevogo stressov na fotosinteticheskuyu aktivnost listyev pshenitsı raznogo vozrasta. Fiziologiya i bioximiya kulturnıx rasteniy, 2013,T.45,№2,p 155-163 (Иванов А.А. Совместное действие водного и солевого стрессов на фотосинтетическую активность листьев пшеницы разного возраста. Физиология и биохимия культ.растений, 2013, т.45, №2, с. 155-163.)
6. Radyukina N.L. Funktsionirovaniye antioksidantnoy sistemı dikorastushix vidov rasteniy pri kratkovremennom deystvii stresorov. Doktorskaya dissertatsiya. Moskva,2015. (Радюкина Н.Л. Функционирование антиоксидантной системы дикорастущих видов растений при кратковременном действии стрессоров. Докторская диссертация. Москва, 2015.)

YAK 631,8

INVESTIGATING THE EFFECTS OF ORGANIC COMPOUNDS ON BEAN SEEDS AS STIMULANT IN LABORATORY CONDITIONS

R.A.ASADOVA

Y.H.Mammadaliyev Institute of Petrochemical Processes of Azerbaijan National Academy of Sciences,

Az 1025, Baku, 30 Khojaly Avenue

r.asadova88@mail.ru

ABSTRACT

The salts and complex compounds of oil acid and herbal acids, as well as nitrate and phosphate complex compounds of dialkylamines have been synthesized in the article. The different concentrations of these compounds have been prepared and their stimulating effect on the bean seeds has been studied in laboratory conditions. As a result of the experiments, it was determined that, 0,001-0,0001% solutions of the synthesized compounds accelerate germination of the seeds and provide a higher germination percentage than the control option of the seeds.

Key words: climate change, bean plant, plant stimulants

LOBYA TOXUMLARINA BƏZİ ÜZVİ BİRLƏŞMƏLƏRİN LABORATORİYA ŞƏRAİTİNDƏ STİMULAŞDIRICI KİMİ TƏSİRLƏRİNİN ARAŞDIRILMASI

XÜLASƏ

Məqalədə neft turşusunun və bitki mənşəli turşuların duzlarının və kompleks birləşmələrinin, eyni zamanda dialkilaminlərin nitrat və fosfat kompleks birləşmələri sintez edilmiş, bu birləşmələrin müxtəlif qatılıqlı məhlullarının laboratoriya şəraitində lobya bitkisinin toxumlarına stimulaşdırıcı təsiri öyrənilmişdir. Aparılmış təcrübələr nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, sintez olunan bu birləşmələrdən 0,001-0,0001%-li məhlullar bitki toxumlarının cücərməsini tezləşdirir və toxumların nəzarət variantına nisbətən daha yüksək cücərmə faizini təmin edir.

Açar sözlər: iqlim dəyişikliyi, lobya bitkisi, bitki stimullaşdırıcıları

ИССЛЕДОВАНИЕ СТИМУЛЯЦИОННОГО ДЕЙСТВИЯ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА СЕМЕНА ФАСОЛЯ В ЛАБОРАТОРИИ

РЕЗЮМЕ

В статье синтезированы соли и комплексные соединения нефтяных и растительных кислот, а также нитратные и фосфатные комплексы диалкиламинов, исследовано стимулирующее действие растворов этих соединений различной концентрации на семена фасоли в лабораторных условиях. Эксперименты показали, что 0,001–0,0001% растворы этих синтезированных соединений ускоряют прорастание семян растений и обеспечивают более высокую всхожесть, чем контрольный вариант семян. Ключевые слова: изменение климата, фасоль, стимуляторы растений.

Ключевые слова: изменение климата, фасоль, стимуляторы растений.

1. Introduction

Increasing the productivity of agricultural crops, which are an important component of the population's food needs always remains a topical issue. Due to climate change, the reduction in the productivity of agricultural plants requires more attention to this area. Over the past decade, the planet's climate change problems have a significant impact on the development and productivity of agricultural products [1, 2].

In addition to complying with agrotechnical rules to increase productivity of agricultural crops, there is a need to develop science-based approaches [3]. Obtaining and applying plant

stimulants in recent years is of great interest. Stimulants affect the root and hull systems of plants, causing drought and harsh climatic resistance and productivity increase [4].

Plant stimulants are natural or synthetic physiologically active compounds, causing minor changes in plant growth and development. They are powerful biostimulants that increase the immunity, rooting of the pens, the number of the sprouts of the seeds, and also the adverse environmental conditions - cold and drought resistance. [5-6].

Preserving the seeds for a long time in the solutions reduces the seed germination energy and germination percentage [7, 8].

Most of these substances are taken biologically, but this does not cover their needs. Creating a base for the plant growth in the country is a very important issue.

In our institute there are works in this direction and some results have already been achieved. From the point of view of easy access to raw materials, works have been carried out primarily for obtaining oil-based stimulants.

It has been tested in plants as stimulants by taking many water-soluble compounds based on natural petroleum acids. It has been revealed that, when soaked plant seeds and tree fibers in the 10^{-3} - $10^{-4}\%$ solution of these substances over a period of time and then planting, the germination begins more quickly and the germination rate is higher than that of control. There is an increase of 70-80% in the root system of plants, which leads to the increase growth and productivity of planted plants. The observations on peas, corn seeds and pomegranate seedlings used by the compounds of these compounds show that the synthesized compounds are an effective plant growth [9, 10].

Recent experiments with agricultural crops have shown that, sowing and irradiation of seeds with various microelement solutions before their sowing improves their germination ability and creates drastic changes in the life activity of the seedlings [12].

The sowing of plant seeds before planting is the technology used to obtain the favorable economic indicators of plants in agriculture. This technology is widely used in some foreign countries. This leads to increased productivity and quicker results. The irradiation of seeds before their sowing affects the subsequent development of the plant [13]. The irradiation of plant samples creates changes in the germ and plasma of the seeds, which shows the positive and negative aspects of the plant's life activity [14].

As a continuation of the work, we have investigated the effects of salts and complex compounds of natural petroleum acids and herbal acids, as well as synthesis of nitrate and phosphate complex compounds of dialkylamines and their effects on the seeds of the bean plant.

In practice 1, we have examined the effects of the synthesized compounds on the seeds of the bean plant. For this purpose, 6 seeds were placed in each Petri dishes, distilled water was given as a solution and a control option. 15 ml of solution and 15 ml of distilled water was added as a control solution in each Petri dish. Seeds soaked in Petri dishes are shown in Figure 1 below.



Figure 1. Bean seeds soaked in solutions in Petri cup

The dry mass of the seeds was measured and the mass of the seeds was re-measured after 24 hours of irrigation, the number of sprouts studied and is shown in Table 1.

Table 1- The dry mass of the seeds and the mass of the seeds after 24 hours of irrigation, the number of sprouts

No	Practice 2 The name of the substances	Concentration %	The number of seeds	Dry mass of plants (gr)	The mass of the seeds after 24 hours	Mass difference (gr)	The number of sprout
1	NPA+Na salt	0.0001	6	3.02	5.964	2.944	1
1	NPA+Na salt	0.001	6	3.01	5.446	2.436	1
2	NPA+K salt	0.0001	6	3.01	5.371	2.361	1
2	NPA+K salt	0.001	6	3.01	5.679	2.669	-
3	NPA+MEA comp.	0.0001	6	3.03	5.514	2.822	3
3	NPA+MEA comp.	0.001	6	3.06	5.882	2.522	1
4	NPA+DEA comp.	0.0001	6	3.03	5.535	2.505	3
4	NPA+DEA comp.	0.001	6	3.04	5.742	2.702	2
5	NPA+TEA comp.	0.0001	6	3.00	5.855	2.855	2
5	NPA+TEA comp.	0.001	6	3.01	5.589	2.579	1
6	NPA+ isopropylamine comp.	0.0001	6	3.02	5.581	2.561	1
6	NPA+ isopropylamine comp	0.001	6	3.01	5.453	2.443	3
7	NPA+ isobutylamine comp	0.0001	6	3.05	5.612	2.562	3
7	NPA+ isobutylamine comp	0.001	6	3.05	5.291	2.241	-
8	NPA+ isobutylamine comp	0.01	6	3.05	5.671	2.621	2
8	Control	-	6	3.04	5.310	2.270	4
9	Dipentylamine nitrate comp.	0.001	6	3.01	5.802	2.792	1
9	Dibutylamine nitrate comp.	0.001	6	3.03	5.218	2.188	3
10	Dipropylamine nitrate comp.	0.001	6	3.03	5.555	2.525	3
10	Dipentylamine phosphate comp.	0.001	6	3.04	5.640	2.600	3
11	Dibutylamine phosphate comp.	0.001	6	3.02	5.517	2.497	1
11	Dipropylamine phosphate comp.	0.001	6	3.04	5.531	2.419	1
12	SunOA+Na salt	0.0001	6	3.02	5.966	2.946	1
12	SunOA+Na salt	0.001	6	3.04	6.165	<u>3.125</u>	-
13	SOA +Na salt	0.0001	6	3.06	5.823	2.763	2
13	SOA+Na salt	0.001	6	3.03	5.158	2.128	6
14	OA+Na salt	0.0001	6	3.01	5.655	2.645	2
14	OA+Na salt	0.001	6	3.01	5.281	2.271	5
15	AZOFOSK 10 ⁻³	0.001	6	3.06	5.229	2.169	5

15	The diethanolamine comp. of oscipropyl derivative of Laurine's acid	0.001	6	3.07	5.591	2.521	5
16	SOA+TEA comp.	0.0001	6	3.01	5.418	2.408	2
16	SOA+TEA comp.	0.001	6	3.06	5.232	2.172	6
17	SunOA+TEA comp.	0.0001	6	3.03	5.368	2.338	5
17	SunOA+TEA	0.001	6	3.02	5.997	2.977	2
18	OA+TEA	0.0001	6	3.01	5.595	2.585	1
18	OA+TEA	0.001	6	3.02	5.321	2.301	3
19	SunOA+MEA	0.0001	6	3.01	5.567	2.557	2
19	SunOA+MEA	0.001	6	3.08	5.133	2.053	1
20	SunOA+DEA	0.0001	6	3.04	5.979	2.939	1
20	SunOA+DEA	0.001	6	3.06	5.400	2.340	1



Figure 2. Bean seeds soaked in the AZOFOSK 10^{-3} solution in Petri cup

It is understood from experience that, the seeds soaked the AZOFOSK 10^{-3} solution have improved better.

In Practice 2, we examined the effects of the physiological activity solution we gained from experience 1 on the irradiated seeds in different doses.

15 bean seeds in each of the Petri dishes radioactive irradiated in the REXUND 20,000 radiation device (Co_{60} -radiation source) of the Scientific research department of "Isotope origin beam sources" of Radiation Problems Institute. Then, it was maintained at 0,0001% of the AZOFOSK 10^{-3} , which was a good result in practice 1. The seeds we took as a control variant were not radiated and Control 1 was used only in distilled water, Control 2-Physiological Solution (AZOFOSK 10^{-3}). The dry mass of the seeds was in the range of 8.20-8.52 gr.

The number of germinating seeds and sprouting percentage is calculated, it was noted in Table 2.

Calculation of germination percentage:

$$a = \frac{n}{m} 100$$

a- germination percentage, n- germinating seeds, m- total seeds

Table 2 - The number of sprouts and germination percentages are given

№	Gr	The number of seeds taken	The number of sprouts		Germination percentage %	
			22.02.19	24.02.19	22.02.19	24.02.19
1	1	6	12	14	80	93
2	5	6	12	14	80	93
3	10	6	12	15	80	100
4	50	6	11	14	73	93
5	100	6	12	14	80	93
6	200	6	10	14	66	93
7	300	6	7	7	46	47
8	Control 1	6	13	15	86	100
9	Control 2	6	14	15	93	100

pH has a positive and negative impact on the development of plants. Plants easily absorb nutrients at optimum pH levels, and if the pH is not at a suitable level, the plant loses its ability to absorb some key elements needed for healthy growth, and it leads to the destruction of the plant. There is a certain level of pH that provides optimal results for all plants. For some plant species, it should be approximately 6.8 - 7.5 [15]. pH is better developed in the 6.2-7.5 for the development of the bean plant. pH of solution is - 7. The pH of the solutions in each container is measured and is shown in Table 3.

Table 3. The pH of the solutions in seedlings was measured

№	Gr	pH
1	1	8
2	5	7.9
3	10	7.9
4	50	7.6
5	100	8
6	200	7.5
7	300	7.3
8	Control 1	8.8
9	Control 2	8.5

The total mass and total length of the sprout in different radiation doses was measured and the results were noted in Table 4.

Table 4. The total mass and total length of the sprout in different radiation doses

№	Gr	M _(plant) gr	L _(plant) cm
1	1	4.67	65
2	5	3.49	40
3	10	3.86	62
4	50	4.46	63
5	100	2.75	43
6	200	3.90	31
7	300	---	-
8	Control 1	4.49	60
9	Control 2	4.62	65



Figure 2. Bean seeds irradiated in different doses in AZOFOSK 10^{-3}

Result

According to the literature, we can say that the effects of low doses of radiation on germination of seeds of cultivated plants usually do not produce negative results. However, in very high doses, radiation can cause various harmful effects on plants, which can be an example of the increase in the sensitivity of the nucleus, the structure of membrane proteins and the molecular structure to be affected more than 10 times. Research shows that, the seeds stored in the 0.001% solution of the AZOFOSK 10^{-3} have a high total mass of the sprouts of the seeds and a large total length. Experiments show that, activity is observed in the physiological processes of the sprouts of the seeds irradiated in low-dose of 0.001% solution of AZOFOSK 10^{-3} seeds and has a positive effect on biometric indicators.

REFERENCES

1. Гадиев Ю.Д., Ахмедова Г.Б. Некоторые закономерности сезонных и многолетних колебаний температуры воздуха в Азербайджане, Изв. АН Азербайджана. Серия наук о Земле. № 3-6, 1992.
2. Шихлинский Э.М. О прогнозе климата заблаговременности, Изв. АН Азербайджана. Серия наук о Земле, № 6, 1980.
3. Николаев М.В., Якушев В.П. Адаптация агротехнологий и рациональное размещение посевов в условиях изменяющего климата // Глобальные проявления изменений климата в агропромышленной сфере. М.:РАСХН, с.274-290, 2004.
4. Магомедов К.Г., Ханиев М.Х., Ханиева И.М., Бозиев А.Л., Кишев А.Ю. Урожайность и качество зерна гороха в зависимости от биопрепаратов и регуляторов роста в условиях предгорной зоны кбр // Фундаментальные исследования. № 5, с.27-29, 2008.
5. Малеванная Н.Н. Регуляторы роста растений в сельскохозяйственном производстве // Плодородие, № 1, с.29, 2001.
6. Магомедов К.Г., Ханиев М.Х., Ханиева И.М., Бозиев А.Л., Кишиев А.Ю. Урожайность и качество зерна гороха в зависимости от биопрепаратов и регуляторов роста в условиях предгорной зоны КБР. №5, с.27-29, 2008.
7. Пентелькина Н.В. Экологически чистые технологии на основе использования стимуляторов роста / Н.В. Пентелькина // Экология, наука, образование, воспитание: сб. науч. тр. – Брянск, Вып. 3. с.69-71, 2002
8. Николаева М.Г. Физиология и биохимия покоя и прорастания семян / М.Г. Николаева, Н.В. Обручева. М.: Колос, с.496, 2012.

9. Мамедов Дж.Ш., Пиралиев А.Г., Набиев Ф.А., Набиева Н.Д., Асадова Р.А., Салманова Ч.К. Новые пути повышения продуктивности зерновых культур//Журнал «Интер -медикал».-У1(12),с.63-66, 2015.
10. Abbasov V.M., Məmmədov C.Ş., Nəbiyev F.Ə., Pirəliyev A.G., Əsədova R.Ə., Şahtaxlı Z.İ. Təbii neft turşularının bəzi duzlarının noxud bitkisinin inkişafına stimullaşdırıcı kimi təsirinin tədqiqi//Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 92-ci ildönümünə həsr olunmuş “Müasir Biologiya və Kimyanın aktual problemləri” elmi-praktik konfransı, Gəncə, 05-06 may, s.347-351, 2015.
11. Князева Т.В. Регуляторы роста растений в Краснодарском крае: монография / Т.В. Князева.- Краснодар: ЭДВИ, с.128, 2013.
12. S.H.Hüseynov Radioaktiv şüalanmanın və mikroelementlərin meşə toxumçuluğunda tətbiqi. Bakı: Azərnəşr, s.5-10, 32-37,1962.
13. Гродзинский Д.М. Радиобиология растений. Киев:Науко вадумка, 1989.384с.
14. Кузин А.М. Стимулирующее действие ионизирующего излучения на биологические процессы.М.: Атомиздат, с.132,1997
15. <https://docplayer.ru/58817401-Nauchno-issledovatelskaya-rabota-vliyanie-rn-faktora-vody-na-prorastanie-semyan-fasoli.html>

UOT:58 581.5

ECOLOGICAL - PHYTOCENOLOGICAL FEATURES AND PROTECTION OF VEGETATION OF THE SHIRVAN NATIONAL PARK

HUMIRA HUSEYNOVA

Baku State University

*humirahuseynova@bsu.edu.az***ABSTRACT**

Taxonomic characteristics, environmental protection and the problem of the protection of vegetation at biogeocenosis, as well as flora is a topical issue from the scientific point of view in modern times. Taking into account this modern problem, ecological-phytocenological characteristics of the Shirvan National Park (hereinafter referred to as SNP), established in the territory of the Caspian Sea in the area of 54373.5 hectares, were studied on the basis of progressive geobotanical methods.

Scientifically non-protection of natural phytocenoses which is spread over the SNP, soil and climate. Environmental factors, as well as adverse anthropogenic and technogenic impacts of vegetation covering (wind erosion and salting), wane of psammophytes desert vegetation, flooding or transfer are observed.

Keywords: taxonomy, biogeocenosis, formation, association, dominant, subdominant, edificators, psammophytes.

**ЭКОЛОГО – ФИТОЦЕНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ОХРАНА РАСТИТЕЛЬНОСТИ
ШИРВАНСКОГО НАЦИОНАЛЬНОГО ПАРКА**
РЕЗЮМЕ

Таксономическая характеристика, охрана окружающей среды и проблема защиты растительности биогеноценоза, а также растительного мира является актуальной проблемой с научной точки зрения в наше время. С учетом этой современной проблемы на основе прогрессивных геоботанических методов изучены эколого-фитоценологические характеристики Ширванского национального парка (далее - ШНП), созданного на территории Каспийского моря на площади 54373,5 га.

С научной точки зрения незащищенность естественных фитоценозов распространяется на ШНП, почву и климат. Наблюдаются экологические факторы, а также неблагоприятные антропогенные и техногенные воздействия растительного покрова (ветровая эрозия и засоление), убыль псаммофитной растительности пустыни, затопление или перенос.

Ключевые слова: таксономия, биогеноценоз, формация, ассоциация, доминанта, субдоминанта, эдификаторы, псаммофиты.

**ŞİRVAN MİLLİ PARKIN BİTKİLİYİNİN EKOLOJİ – FİTOSENOLOJİ XÜSUSİYYƏTLƏRİ VƏ MÜHAFİZƏSİ
XÜLASƏ**

Ətraf mühitin qorunması və biogeosenozda bitki örtüyünün, eləcə də, floranın mühafizəsi problemi müasir dövrdə elmi-praktiki baxımdan aktualıq kəsb edir.

ŞMP-ın ərazisində yayılan təbii fitosenozların düzgün qorunmaması və mühafizə edilməməsi səbəbindən, torpaq-iqlim və s. ekoloji amillərin, habelə mənfi antropogen və texnogen təsirlərdən bitki örtüyü deqradasiyaya (külək eroziyası və şorlaşmaya) məruz qalmışdır. O cümlədən, ərazinin dəniz sahili psammofit səhra bitki örtüyünün daha da seyrəkləşməsi, su basması və yaxud transfressiyası müşahidə edilmişdir. Bu cür proseslərin qarşısının alınması və ceyranların yem mənbəyinin mühafizəsi ilə bağlı Azərbaycan Respublikası Prezidenti cənab İlham Əliyevin 2003-cü il 05 iyul tarixli 1298 sayılı sərəncamı ilə Cənub-şərqi Şirvanda Şirvan Milli Parkı 54373,5 hektarlıq sahədə yaradılmışdır.

Açırsözlər: taksonomiya, biogeosenoz, formasiya, assosiasiya, dominant, subdominant, edifikatorlar, psammofitlər.

Object and method of research. Main purpose of the establishment of the SNP is to refine the favorable environmental for the semi-desert and desert landscape of the area, as well as the

gazelles (*Gazella subgutturosa*) and birds fallen into the "Red Book of Azerbaijan" and for conservation of other fauna species.

The Shirvan State Nature Reserve and the Bandovan reserve, which is part of the

SNP, have been carried out in geobotany studies (ecological profile) during 2019-2020. It has been discovered that the soil cover has been poorly developed in the region. There are 117 650 hectares of saline and saline gray-meadow, gray-meadow soils and the Caspian seashore: 24150 hectares or 20.5% belong to blown sands [10]. The sands were formed as a result of littoral sediment and abrasion. [14]. The direct and immediate environmental impact of the formation of psammophytes in the sandy hills is the wind; At the result of the strong wind, those plants stay under the sands, and their roots dry, on the contrary, wind-resistant plants complete the vegetation on the sand. Here are some types of halophytic or saline plant species [12, 18]. Humus and other fertility indicators in the sandy land are low. Therefore, the productivity of the SNP vegetation is declining and the gazelle's feed stocks are exhausted.

The reason for the difference climate between the northern and southern parts of the SNP area is the uneven distribution of atmospheric precipitation. This difference, depends on the relief of the area and the average annual temperature [5]. Ecologicalphytocenological studies of the SNP (2019-2020) were conducted for the first time on a routine method based on the 1: 25000 scale state land subsidy plan.

In this regard, identification of the following is suggested:

- registration of species composition and structure of phytocenosis;
- the classification of the modern classification of vegetation on the principles of domination;
- preparation of scientific and practical recommendations on plant protection measures in the territory of SNP, based on relevant researches and investigation results.

During the field research, the herbariums collected from the Caspian coastal vegetation on the territory of SNP were reported by Flora Azerbaijan [19], E.M. Gurbanov [8] identified systematic taxon in the nomenclature of species identified as "International Botanical Codexes", as well as S.Kerepanov [21] was taken into account , as well as floristic indicators were revealed.

Research shows that there are 7 endemic plants spicies in the SNP flora:

These species are spead - *Calligonumbakuense*, *Taraxacumdesertorum*, *Artemisia szovitsiana* – Endemics of Azerbaijan; endem species of the Caucasus - *Astragalus hyrcanus*, *Medicago caucasica* , *Carduusseminudus* and *Astragalus stevenianus* [15].The aforementioned species have reached the limit of destruction at the result of anthropogenic factors and technogenic effects, and such adverse effects pose a threat to gazelles and birds [11]. Therefore, SMP's vegetation protection has a great importance as the actual problem [5].

As seen from the scheme of phytocenology-ecological classification, SNP's plant has 13 formation classes of 5 types and 30 associations on 25 formation groups.

Ecological phytocenology classification scheme of the shirvan national park

TYPES	Formationclasses	Formationgroups	Associations
1	2	3	4
I.1.Desert Coastal psammophytes Desert	Dry subtropical and phytocenosis of semi-desert zone		
	I. Marine desert vegetation on the shore		
	psammophytes– Artemisiosu m	1. Melilotusetum– Artemisiosum	1. MelilotusetumpolonicuArtemisiosum arenaria
		2. Ephemeretum– Artemisiosum	2. Ephemeretum–Artemisiosumscoparia
	LITTORAL– Convolvulosum	3. Ephemeretum– Convolvulosum	3. Ephemeretum – Convolvulosumpersicum
	LITTORAL– Argusiosum	4. Argusietum	4. Argusietum
		5. Efemeretum– Argusiosum	5.Ephemeretum–Arquziosumsoqdiana
I. 2. Coastal halophyticdesert	II. Halophyte phytocenoses, which extend to salty and grayish grasses		
	bushy – halophyte	6. Halocnemeta	6.Halocnemeta Strobilaceum
		7. Halocnemetum– Halostachysosum	7.Halocnemetum strobilaceum– Halostachysosumbelangeriana
		8. Ephemeretum– Kaediolosum	8.Ephemeretum– KalidiosumCaspicum
		9. Suaedaetum– Haloestachysosum	9.Suaedaetum dendroides– Halostachysosumbelangeriana
	Salicornietumeurop aca	10. Petrosimonieta	10.Petrosimonieta brachiata
		11.Climacopteretum– Pertosinoniosum	11.Climacopteretum crassa– Petrosimoniosum brachiata
		12. Climaceptereta	12. Climacopteretacrassa
		13. Salicornieta	13.Salicornieta europaea
II. /Semideserta/ III. 1. Sea coastal semideserta	III. The semi-desert spread on salty gray-meadow lands		
	Ephemeretum– Artemisiosum– perennial Artemisietum	14. Ephemereta	14.Bromus japonicus, LoliumrigidumHordeumleporinum
		15. Ephemeretum– Artemisiosum	15. Ephemeretum–Artemisiosumlerchiana
		16.Artemisie tum– Salsolosum	16.Artemisietum lerchiana–Salsolosum dendroides
		17.Artemisie tum– Salsolosum	17.Artemisietum lerchiana– Salsolosumericoides
IV. Meadow 1.Sea coastal -herbivorous	IV. Hole-meadowvegetation spread on the open gray -grass soils		
	bushy– herbivorous	18.Tamarixeta– Alhagietum– Cynodonosum	18.Tamarixetum ramosissima– Alhagiosumpseudoalhagi
			19.Alhagietum pseudoalhagi– Cynodonosumdactylon
	bushy– variousgrass-	19.Tamarixeta– salsoletum–	20.Tamarixeta Hohenackeri– salsoletumdendroides–

	herbivorous	Limoniosum	limoniosumcaspicum
			21.Tamarixetum ramosissima– Salsolosumdendroides
			22.Salsoletum dendroides– Limoniosummeyeri
	bushy-bean- grassy	20.Tamarixeta– Alhagietum– Artemisiosum	23.Tamarixeta- ramosissima–Alhagietum– pseudoalhagi–ArtemisiosumSzovitsii
24.Alhagietum- pseudoalhagi– Artemisiosumszovitsii			
V.Water–swamp	V. Water-sawmoplant spreading in the Subasarsoils		
	grass-wetland	21.Phragmiteta	25.Phragmiteta australis
		22.Calamagrosetum –Phragmitosum	26.Calamagrosetum epigoios- Phragmitosum australis
	PhragmitetumCarexo sumswamp	23.Phragmitetum Carexosum	27.Phragmitetum australis– Carexosumriparia
	Bushy– Tamarixeta– Phragmitetu m	24.Tamarixeta– Phragmitetum– Carexosum	28.Tamarixetum ramosissima
			30.Phragmitetum australis– Carexosumdivusa
	Bushy- Phragmitetum– Juncosum	25.Tamarixeta– Phragmitetum– Juncosum	31.Tamarixeta hohenackeri– Juncosummaritimus

Result. The phytocenological characteristics, their species composition, ecological groups, and the distribution areal have been studied individually according to the phytosanological classification of the Caspian coastal vegetation reflected in the scheme and growing in SNP area and characterized as follows:

1. Melilotuspolonicus, Artemisia arenaria, A.scoporia species in Hashabulliwormwood formation group belonging topsammophytes -wormwood formation group registered in the psammophytesphytocenosis has edificators, as well as dominating and subdominance in its composition. The sea coastal psammophytes are mainly found on sandy soils, as well as in sandy hills. Approximately 3 species of desert-type plant species are concentrated. Here the same kinds of psammophytes dominate.
2. Marine coastal or halophytic desert plant is found in saline and saline grassland soils. This plant contains 8 form groups of bloom-halophyte and one-year saline form: Halocnemeta, Halocnemetum-Halostachysosum, Kalidieta, Ephemeretum–Kalidiosum, Suaedaetum-Halostachysosum; one-year saline belongs -

Petrosimonieta, Climacopteretum – Petrosimoniosum, Climacopterieteta and Salicornieta.

3. Semi desert vegetation as a halophytic desertousphytocenosis of the Caspian

Sea coast is spread in gray-meadow soils, as well as Ephemereta, Ephemeretum-Artemisiosum and Artemisietum – Salsolosumericoides grouping belonging to Ephemeretum-Artemisiosum can be found.

4. Meadow plants vegetation includes Tamarixeta-Alhagietum-Cynodonosum, Tamarixeta-Salsoletum-Limoniosum and Tamarixeta-alhagietum-Artemisiosum growing in gray-meadow soils.

5. The wetlands vegetation (in the SNP territory) are spread over the Caspian Sea coast and in the land around the "Chalagol". Here formation of groups such as *Phragmiteta*, *Calamagrostetum-Phragmitosum*, *Phragmitetum-Carexosum*,

Tamarixeta-Phragmitetum-Carexosum and *Tamarixeta-Phragmitetum-Juncosum* belonging to grassy-marshy have been identified.

From the natural phytocenosis mentioned above, the most extensive range of sea coastal psammophytes and halophytic desert, as well as biomorphological (life forms) and ecological analysis of composition, structure (abundance, lightness and design cover) of the main forms of semi-desert, grassland and water-wetland plants characterized by drawings.

We conclude that in recent years, the phytocenoses have been exhausted in their plantation on the territory of the SNP, and their structure thinned and there is a rederivation or secondary plant cover.

We recommend the following safeguard measures in order to prevent environmental hazards associated with wind erosion (deflation), salinization, and degradation, which may occur in the Shirvan National Park on the coastal of Caspian Sea, as well as for the protection of vegetation.

Using *Tamarix domingensis*, *Calligonum bakuense*, *Salix australis*, *Juncus littoralis*, *Phragmites australis*, *Carex riparia* species in strengthening of the blown sandstone at the seaside and organization of forest strip.

- Conducting ecological-phytocenological investigations and floristic investigations of the area in "stationary" conditions on a regular basis to improve the living conditions of gazelles and birds as well as the living environment;
- Creating a buffer zone within the park, as well as prohibition of cattle grazing, anthropogenic factors and man-made effects

In this regard, it is possible to improve the favorable climatic and soil ecological conditions by planting the mentioned plant species in the area. Thus, it is advisable to organize wind-protective forest strips in the explored SNP.

One of the most important measures in the area to weaken wind erosion and plant development, as well as to live gazelles in order to improve plant protection and ecological conditions in the National Park ecosystem is a phyto-meliorative measure [5, 10, 11, 15].

There are two basic groups of phytomeliorative measures:

- 1) Forest melioration; 2) Amelioration or phytomelioration at the expense of herbs.

It is also necessary to add that the planting of coniferous trees and shrubs has been observed in the SNP territory, especially on the edge of the Baku-Astara highway (in Salyan region).

However, the fact that the livestock, which is wintering in the south-eastern Shirvan plains and used as winter pastures, as well as competing in the feeding of gazelles, has a positive impact on the protection of the vegetation.

Implementation of the above mentioned scientific-practical and biotechnical activities will provide protection of gazelles at Shirvan National Park, as well as protection of natural phytocenoses and flora.

REFERENCE

1. Map of vegetation cover of Azerbaijan (1: 600000 scale) 2007// By authorship of V.J.Hajiyev. Baku, Cartography Factory.
2. Instructions on indices, conventional and color marks of the typological classification units of natural fodder areas of the Azerbaijan Republic. 2004. Baku, "Vatan", 48p.
3. Aghaguluyev İ.M. 2008 Methodical Instructions on Geobotany Survey of Natural Feed Stocks of Azerbaijan..Baku, Science, 72p.
4. Asadov K., Ibrahimov T. 2013 National Parks of Azerbaijan. Baku, "Science and Education", 334p.
5. Hajiyev V.J., Hatamov V.V, Gurbanov E.M. 1985 Geobotany Research Methods of Natural Feed Areas. Baku, "University", 52p.
6. Huseynova H.Z. 2014 Ecological characteristics of Samur-Shabran plains flora and plant. Synopsis of PhD thesison Biology. Baku .23p.
7. Gurbanov E.M. 2017 Flora and vegetation of the Atropatan province (within the Azerbaijan Republic). Baku, Elm publishing house, 240 p.
8. Gurbanov E.M., Huseynova H.Z. 2012 The phytocenological features of the type of plant species in the Samur-Shabran lowland and their significance // The Ganja Regional Scientific Center of ANAS, "News Bulletin", N50, Ganja. p.44-47.
9. Mayilov A.I, Aliyeva S.M. 1997 Ways of strengthening the blown lands of Caspian coastal of Absheron // Environmental and Ecological Agenda. Baki. "Ozon".p.138-139.
10. Mammadov R.M., Aghaguluyev I.M. 2009 Shirvan National Park and its surrounding landscape plan// Landscape planning in Azerbaijan. Baku. p.8495.
11. Movsumova F.Q. 2009 Azerbaijan's desert herbs and their classification // Scientific works of ANAS Institute of Botany. XXIX volume. B. "Science". p.218-229.
12. Agadjanov S.D. 1967 Flora and vegetation in the sea sands of Azerbaijan and their significance for the consolidation and development of sands. The author's abstract of the candidate of biology of sciences. Baku, 32p.
13. Aghaguliev I.M. 2000 Flora and vegetation of the southeastern Shirvan. Baku, 147p.
14. Prilipko L.I. 1980 Kura-Araksinsky (East-Zakavsky) deserts // Vegetation of the European part of the USSR.L.Nauka, p. 295-298.
15. Flora of Azerbaijan. 1950-1961 Baku. Publishing house. Azerbaijan. SSR , t.t. I-VIII.
16. Yaroshenko P.D. 1969 Geobotany. M: 200 p. Cerepanov S.K. 1995 Vascular Plants of Rusia and Agrosent States the former USSR. North American Branch. Cambridg

INSTRUCTIONS FOR AUTHORS

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

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

Samples:

- a) **Article:** Demukhamedova S.D., Aliyeva İ.N., Godjayev N.M.. *Spatial and electronic structure of monomeric and dimeric conapeetes of carnosine with zinc*, Journal of structural Chemistry, Vol.51, No.5, p.824-832, 2010
 - b) **Book:** Christie John Geankoplis. *Transport Processes and Separation Process Principles*. Fourth Edition, Prentice Hall, p.386-398, 2002
 - c) **Conference paper:** Sadychov F.S., Aydın C., Ahmedov A.İ.. *Application of Information – Communication Technologies in Science and education. II International Conference. "Higher Twist Effects In Photon- Proton Collisions"*, Baki, 01-03 Noyabr, 2007, ss 384-391
- References should be in 9-point type size.
10. The margins sizes of the page: - Top 2.8 cm. bottom 2.8 cm. left 2.5 cm, right 2.5 cm. The article main text should be written in Palatino Linotype 11 point type size single-spaced. Paragraph spacing should be 6 point.
 11. The maximum number of pages for an article should not exceed 15 pages
 12. The decision to publish a given article is made through the following procedures:
 - The article is sent to at least to experts.
 - The article is sent back to the author to make amendments upon the recommendations of referees.
 - After author makes amendments upon the recommendations of referees the article can be sent for the publication by the Editorial Board of the journal.

YAZI VƏ NƏŞR QAYDALARI

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

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

Nümunələr:

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

Mənbələr 9 punto yazı tipi böyüklüyündə olmalıdır.

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

YAZIM KURALLARI

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