

ISSN 2521-6317

Volume 7
Number 1
2023

Journal of Baku Engineering University

**CHEMISTRY and
BIOLOGY**

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

An International Journal

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

Founder
Havar Mammadov

Editor-in-chief

Elshad Abdullayev

Co - Editors

Ramil Rzayev

Hasanaga Mayilov

Editorial advisory board

Ahmed Hacıyev (Institute of Physiology, Azerbaijan)

Asif Manafov (Institute of Zoology, Azerbaijan)

Etibar Ismailylov (Institute of Petrochemical Process)

Khudaverdi Gambarov (Baku State University, Azerbaijan)

M. Iqbal Choudhary (University of Karachi, Pakistan)

Niyaz Safarov (Biotechnology Research Centre, BSU, Azerbaijan)

Nagi Musayev (Baku State University, Azerbaijan)

Penah Muradov (Institute of Microbiology, Azerbaijan)

Ralfred Hasanov (Baku State University, Azerbaijan)

Ramin Bayramli (Azerbaijan Medical University, Azerbaijan)

Rufat Agalarov (Biotechnology Research Centre, BSU, Azerbaijan)

Ulviyya Hasanova (Baku State University, Azerbaijan)

Yashar Feyziyev (Institute of Botany, Azerbaijan)

Yusif Abdullayev (Baku Engineering University, Azerbaijan)

Gulshan Agayeva (Baku State University, Azerbaijan)

International Advisory board

Abel Maharramov (Baku State University, Azerbaijan)

Aneli Nedelcheva (Sofia University "St. Kliment Ochriski", Bulgaria)

Atta-ur-Rahman (University of Karachi, Pakistan)

Alexey Shaytan (Russian, Moscow State University)

Elshad Gurbanov (BSU, Azerbaijan)

Garib Murshudov (York Academi, London, UK)

Ismayil Aliyev (BSU, Azerbaijan)

Memmed Babanlı (Baku State University, Azerbaijan)

Metin Balci (METU, Turkey)

M. Iqbal Choudhary (University of Karachi, Pakistan)

Nurettin Shahin (Mugla University, Turkey)

Suleyman Allahverdiyev (Russian Academy of Sciences, Russia)

Taleh Yusifov (University of California, USA)

Vagif Abbasov (Institute of Petrochemical Process, Azerbaijan)

Valida Ali-zade (Institute of Botany, Azerbaijan)

Valentin Ananikov (Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russia)

Valeri I. Bukhtiyarov (Borshkov Institute of Catalysis, Russia)

Vladimir Pashenko (Moscow State University, Russia)

Yunus Dogan (Ege University, Turkey)

Elshad Gurbanov (Baku State University, Azerbaijan)

Sveta Demuxammedova (Baku State University, Azerbaijan)

Executive Editors

Shafag Alizade

Assistant Editors

Gulnara Akhverdiyeva

Rana Abbasli

Design

Ilham Aliyev

Contact address

Journal of Baku Engineering University

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

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

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

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

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

Copyright © Baku Engineering University

ISSN 2521-6317

ISSN 2521-6317



Journal of Baku Engineering University

**CHEMISTRY AND
BIOLOGY**

Baku - AZERBAIJAN

JOURNAL OF BAKU ENGINEERING UNIVERSITY
CHEMISTRY AND BIOLOGY
2023. Volume 7, Number 1

CONTENTS

GARANOHR LAKÉ' ECOTOURISM POTENTIAL STUDY (ISMAYILLI DISTRICT) <i>Ulviyya Mammadova</i> _____	3
YAĞ TURŞULARI VƏ OKSİPROPİLLƏŞMİŞ ETİLENDİAMİN ƏSASINDA GEMİNİ SƏTHİ-AKTİV MADDƏLƏRİN SİNTEZİ VƏ XASSƏLƏRİ <i>Aygün M. İsayeva, Rəvan A. Rəhimov</i> _____	11
COMPLIANCE STUDY OF COPOLYMERIZATION PROCESS OF 2-CHLOROMETHYL-1-(P-VINYLPHENYL) CYCLOPROPANE WITH METHYL METACRYLATE <i>A.I. Sadigova</i> _____	22
RADIOLYSIS OF NANOBENTONITE POREWATER IN PRESENCE OF OXYGEN <i>M.K. Ismayilova, I. I. Mustafayev, F.N. Nurmammadova</i> _____	29
SİR KONİL KOMPLEKSİ VƏ (C₂H₅)₃Al KATALİTİK SİSTEMİ İŞTİRAKINDA ETİLENİN POLİMERLƏŞMƏSİ <i>Ətayi-Hacıyeva K.Ş., Xamiyev M.C.</i> _____	38
EPOXYCOMPOSITION ON THE BASIS OF 2-HYDROXYPROPYL-1,3-BIS-HYDROXYETHYLETHERO SULFOIMIDE OF SACCHARIN-6-CARBOXYLIC ACID AND RESIN ED-20 <i>E.T. Aslanova, M.N. Rashidova, A.A. Garayeva, S.YA. Geydarova, V.O. Atakishiyeva, D.R. Nurullayeva</i> _____	45
STUDY OF THE REACTIVITY OF SOME SUBSTITUTED METHACRYLATES <i>K. Guliyev, V. Vahabova, R. Asadov</i> _____	53
ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ Cu₂SnS₃-Ag₂SnS₃ <i>О.Ш. Керимли, А.Н.Мамедов, В.А. Рзагулиев, *Ш.Г. Мамедов</i> _____	59
AZƏRBAYCANIN NOXUD (CİCER ARIETINUM L.) KOLLEKSİYASINDA MƏHSULDARLIQ, BİOKİMYƏVİ VƏ ÇÖRƏKBİŞİRMƏ KEYFİYYƏTİ <i>Məhbubə Rafiq qızı Salmanova</i> _____	67
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ГРЯЗЕВЫХ ВУЛКАНАХ ГОБУСТАНА И ШАМАХИ <i>Гаджиева Севиндж, Алиева Тарана, Шахназарова Нармина</i> _____	80
НОВЫЕ ПОДХОДЫ ДЛЯ МЕТАМОРФИЗМА ПРИРОДНОЙ ГЮНАШЛИНСКОЙ НЕФТИ <i>М.К.Исмаилова, И.И.Мустафаев, Ф.Н.Нурмамедова</i> _____	86
SOIL MONITORING OF KURMUKCHAY BASIN <i>Gasimov Gani Ibrahim oglu</i> _____	95
GÖYGÖL MİLLİ PARKININ VƏ ƏTRAF ƏRAZİLƏRİN KİSƏLİ GÖBƏLƏKLƏRİ (ASCOMYCOTA): TAKSONOMİK TƏRKİBİ, SAHİB BİTKİLƏRİ VƏ YAYILMASI <i>D.N. Ağayeva, A.V. Bağırova, Y.Ə. Yusifova, P.N. Ağayeva, T.B. Mailova, E.Ə. İsgəndərli</i> _____	101

UDC: 631.4

GARANOHUR LAKE' ECOTOURISM POTENTIAL STUDY (ISMAYILLI DISTRICT)

ULVIYYA MAMMADOVA

ANAS Institute of Soilscience and Agrochemistry, Rahim str. 5.,

Baku AZ1073,

Baku, Azerbaijan

um.mammadova@gmail.com

ABSTRACT

Firstly ecotourism potential and existing ecosystem of Garanohur lake was studied by applying remote sensing method. Due to the aerospace materials necessary geographical parameters based on Bing Map and Google Earth. The lake possesses 925.122 m²(92.5 ha) which equals 4.70 km perimeter totally. Absolute height is 1549 m and the relative height (eye altitude) is 2.24 km. The lake has got the shape of heart, that's why the length (2.02 km) and the width (0.94 km) parameters are near. Garanohur lake is situated in 40°48'45"N latitude and 48°15'4"E longitude.

The territory of lake wasn't investigated from tourism point of view. Climate condition of the lake was determined and comparatively was given. According to Landsat materials forest cover square was defined about 93.8ha within 5 km perimeter. There is no any entertainment center on the lake shore as hotel, cottage and so on. Majority biodiversity members exist in the «Red Book» of the Republic. Full ecological researches are to be carried out in the lake territory to reveal the natural resources to utilize them rightly.

Key words: ecotourism, aerospace material, radar technique, climate, ecosystem.

ИЗУЧЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ЭКОТУРИЗМА ОЗЕРА ГАРАНУХУР (ИСМАИЛЛИНСКИЙ РАЙОН)

РЕЗЮМЕ

Впервые методом дистанционного зондирования был изучен потенциал экотуризма и существующая экосистема озера Гаранохур. В связи с аэрокосмическими материалами необходимы географические параметры на основе Bing Map и Google Earth. Площадь озера составляет 925,122 м² (92,5 га), что составляет 4,70 км по периметру. Абсолютная высота 1549 м, относительная высота (визуальная высота) 2,24 км. Озеро имеет форму сердца, поэтому параметры длины (2,02 км) и ширины (0,94 км) близки. Озеро Гаранохур расположено на 40°48'45" северной широты и 48°15'4" восточной долготы.

Территория озера не исследована с туристической точки зрения. Определено и сравнительно приведено климатическое состояние озера. По материалам «Лансата» площадь лесного покрова определена около 93,8 га в периметре 5 км. На берегу озера нет развлекательного центра в виде отеля, коттеджа и т.д. Большинство представителей биоразнообразия занесены в «Красную книгу» республики. На территории озера должны быть проведены полные экологические исследования для выявления природных богатств для их рационального использования.

Ключевые слова: экотуризм, аэрокосмический материал, радарная техника, климат, экосистема.

QARANOHUR GÖLÜNÜN EKOTURİZM POTENSİALININ TƏDQIQI (İSMAYILLI RAYONU)

XÜLASƏ

İlk dəfə məsafədən müşahidə metodu ilə Qaranohur gölünün ekoturizm potensialı və mövcud ekosistemi öyrənilmişdir. Aerokosmik materiallara və Bing Map və Google Earth Map bazasına əsasən zəruri coğrafi parametrlər öyrənilmişdir. Gölün hövzəsinin perimetri 4.70 km təşkil edir və gölün ümumi sahəsi 925.122 m²(92.5 ha)təşkil edir. Mütləq hündürlüyü 1549 m (dəniz səviyyəsindən), nisbi hündürlüyü (yer səthindən atmosfere qədər) 2.24 km-dir. Göl ürək formasına malikdir olduğundan, uzunluq (2.02 km) və en (0.94 km) parametrləri arasında fərq azdır. Qaranohur gölü 40°48'45" şimal enliyində və 48°15'4" şərq uzunluqda yerləşir.

Gölün ərazisi bu günə kimi turizm baxımından araşdırılmayıb. Gölün iqlim şəraiti aerokosmik müəyyən edilmiş və müqayisəli şəkildə verilmişdir. «Lansat» materiallarına əsasən gölün ərtafında 5 km perimetr daxilində təqribən 93,8 ha sıx meşə örtüyü müəyyən edilmişdir. Göl sahilində mehmanxana, kottec və sair kimi turistik tikililərə və əyləncə

mərkəzlərinə rast gəlinmir. Gölün bio müxtəlifliyində Respublikanın "Qırmızı Kitabı"na düşmüş bitki və heyvan növləri çoxluq təşkil edir. Təbii sərvətlərdən düzgün istifadə etmək və ərazinin ekoturizm potensialını lazımcı qiyətləndirmək üçün gölün ərazisində əhatəli ekoloji tədqiqatlar aparılmalıdır.

Açar sözlər: ekoturizm, aerokosmik material, radar texnologiyası, iqlim, ekosistem.

Introduction

Garanohur lake is one of the interesting pools located on the mountain in 40°48'45"N latitude and 48°15'4"E longitude [1,2,8]. The highest mineralization [5,7,10] in lake water doesn't allow it to be used for drinking or irrigation. Because of this feature the lake water was called «black». The name of the lake means «Gara-black» and «nohur-pool» in English. The lake situated in Ismayilli district territory is 8 km far from Talistan village above 1549 m [2,7] above sea level. Eye altitude of the lake consists of 2.24 km and concerns to Granohur river basin through the Great Caucasus. The lake was on the way from Ismayilli district and Lahic village for the local population till 1966 [7,10] when the main road was developed.

The lake has attractive landscape in all seasons due to the continuous observation in the territory. The scene of the research object was given in photos below.

Figure 1. Seasonable Monitoring of Garanohur Lake (autumn, winter, spring)



From figure 1 it is clear that the climate condition around the lake is too interesting and suitable for the visitor and tourists. Thus, tourism sector should be built and improved on the lake coast. The calm mood and atmosphere surround the lake proves all mentioned above. The plant diversity of the thick woodland within 93.8ha [2] within 5 km perimeter [8] consists of various trees and bush-trees. Hornbeam forests stretch around the lake mainly, coniferous trees on the northern-west part of the highlands.

Autumn of Garanohur lake is eye-catching with colorful nature including golden, yellow, orange and others. It often rains [3,11] and the weather is getting to be chilly from the middle of September.

Winter surround the lake territory is long, too severe, snowy and mainly cloudy. It quietly snows along winter months. Low temperature changes majorly between -3 and -8°C [3,6] in winter.

Spring around the lake is mild in comparison with summer when the temperature increases from 1 to 9.5 °C [6] and at the end of May increase reaches 12 – 25 °C [11].

Summer of the lake dry, warm possessing clear sky (cloudless) and high weather temperature changes between 31-35 °C [3] but it rains at night and temperature decreases. The best time for beach and pool score occurs to the beginning July and the end of August.

The view of the lake from the sky shows the real situation for the investigator to open the relief and climate condition of the lake ecosystem.

Figure 2. The General View of Garanohur lake from the Sky by Drone (scheme map from Google Earth).



From figure 2 the natural possibilities of Garanohur is evident and it is mountainous foresty lake which up today wasn't estimated for ecotourism sector. In comparison with the world nature this lake's is worthy to be appreciated for visitor because of untouchable resources and stocks for many times. Such lakes are formed at the result of the earthquake in mountainous rivers especially. For the ecotourism region the lake has great advantages but up today all wasn't used. Retail utilization of the resources around the lake has been carried out. Some researches are met on the water studies but full ecosystem study is needed to realize.

Material and methods

While realizing the research aerospace method [9,10] was used especially. Because of the relief of the lake remote sensing method is advisable in any way. In order to know the region shooting from a drone was realized and the photos were taken from drone materials. Visits to the lake in several seasons have been done to identify the nature potential and views. During monitoring biodiversity around the lake, soil cover, flora and fauna are studied. Mainly the climate parameters have been investigated from different sources. As for the landscape view of the lake, photos of the early spring and summer have been taken and given below.

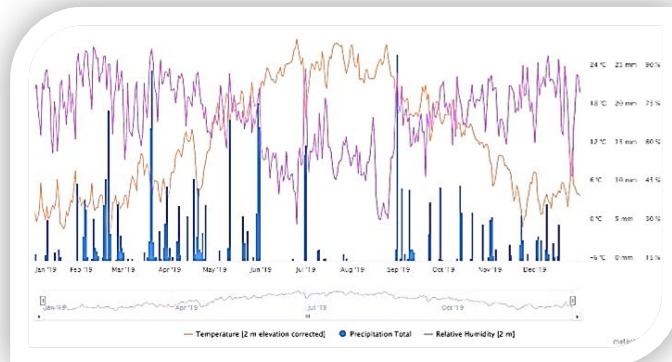
Figure 3. The General View of Garanohur lake in Early Spring and Summer



The photos in figure 3 show the real situation around the lake. As the ecotourism area Garanohur lake territory is ideal place on the highlands. Difficult marshrout is seperated the lake from the population and visitor. The men who desire to travel to see the lake those are able to manage now. The rest people who are getting to rest they can't do it. Ecotourism is characterized on the climate condition of any object. Therefore main climate parameters must be taken into considration.

So the local climate condition forms the present situation for the lake. So, firstly atmosphere precipitations were investigated for many years. The lake possesses misty spring and early summer the cloud formation is carried out due to the forest aspiration as a rule. That's why in the morning frog and especially mist fall but at nights it rains too often after long higher temperature. Transparency of air is excellent for sun rays influence to the territory. The refore evaporation process goes under the impact of the high temperature and open ski directly. According to meteoblue [11] base three parameters dealing to the climate were given in the same meteogram.

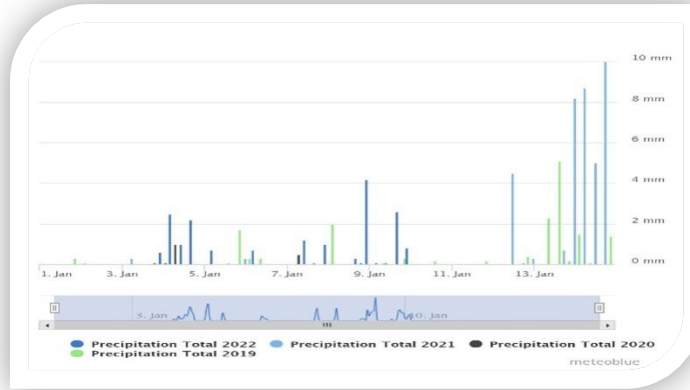
Meteogram 1. Relative Humidity, Precipitation and Temperature of Garanohur Lake for 2019 year.



From the above meteogram it is evident that at 24°C air temperature, atmosphere precipitation consists of 25mm which causes 90% relative humidity. And at -6°C air temperature, atmosphere precipitation consists of 0mm which causes 15% relative humidity. Thus, the air temperature can controll precipitation and relative humidity amount because of the relief of this mountain lake.

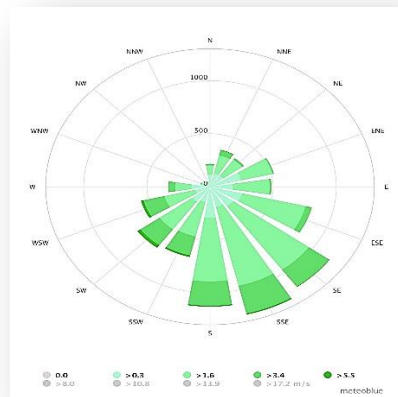
Comperative monitoring of the atmosphere precipitation amount witin 2019-2022 (for 4 years) have been obtained to the meteoblue [11] historical comparation.

Meteogram 2. Comparative Atmosphere Precipitation for Garanohur Lake Territory within 2019-2022 years.



Annual monitoring within 4 years show that 2019-21 years the precipitation amount is higher than 2020 and 2022 years [5,6,11]. As for the wind potential which makes light breeze around the lake was determined based on the aerospace possibilities.

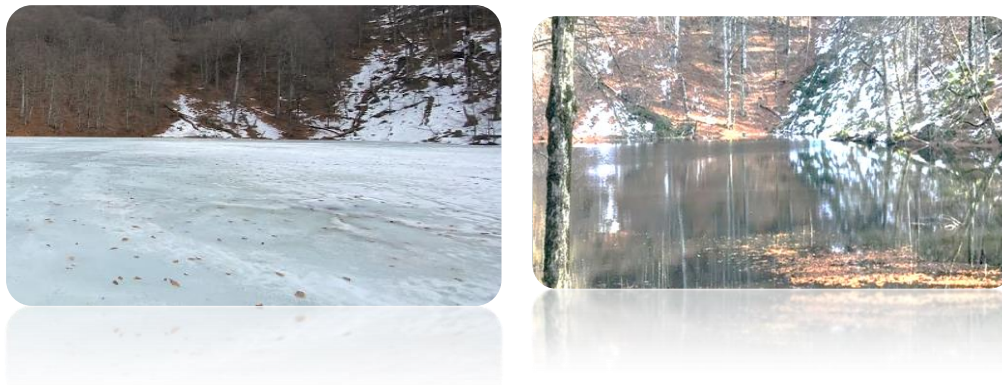
Figure 4. Garanohur Lake Territory Wind Rose



As seen from the wind rose (at figure 4) the southern, southern south west and southern west wind directions are major, in these direction mainly 1.6 m/sec is more than 3.4m/sec. The wind potential more than 5.5m/sec, so the storm doesn't happen in the territory.

Accordingly the reason of all changing in lake nature should be investigated. Lakes location and severe winter makes the lake be frozen during winter period, 40-55 cm (sometimes 60 cm) ice layer exists on the lake basin which is possible situation for skiing on the lake. The photo [1] of the frozen lake is below. Thus, the natural condition proves that not only spring and summer but also winter and autumn tourism can be developed around the lake.

Figure 5. The Frozen Garanohur Lake in Middle and End of the Winter



Thus nature has such character, she always finds a way to solve any question in time that's seen from figure 5 [1]. The cold and severe winter of Garanohur lake region causes this landscape formation every year. This is the fact for winter tourism for the lake and increases the ecotourism potential of Garanohur. Indeed, any natural stock within the lake ecosystem has to be studied. Today visitors in separate group can travel and camp around the lake but long living here is impossible. In winter travelling isn't realized, as ice-skating, curling, ski, snowboard and other kinds can be applied on the lake, Thus, all kinds of natural resources ecotourism sector can be developed around the investigated lake. All lakes and waterfalls are frozen in winter on the Great Caucasus mountains.

Results and Discussion

The research area Garanohur lake possesses wonderful nature at 1549 m [2] height above the sea level on the high mountainous territory. Drone shooting shows the real and existing view of the lake in details which can't be investigated by the traditional study.

From the photos given in figure 3, it is clear that the place has got thick woodland [2,4] area having various flora and fauna. There are oak (*Quercus*), beech (*Fagus*), hornbeam (*Carpinus*), linden (*Tilia*), birch (*Betula*), juniper (*Juniperus communis*), walnut (*Juglans*), bear hazel nut (*Corylus colurna*), wild apple (*Malus sieversii*), wild pear (*Pyrus communis subsp. pyraeaster*), vesevolod pear (*Pyrus vesevolodii*), hawthorn (*Crataegus*), dog rose (*Rosa canina*), alch (*Prunus caspica*), yew (*Taxus Baccata*) and etc. in the forest around Garanohur. The fauna of the same woodland consists of red-tailed squirrel (*Sciurus granatensis*), red squirrel (*Sciurus vulgaris*), yellow-throated squirrel (*Sciurus gilvicularis*) **brown bear** (*Ursus arctos*), black-backed jackal (*Lupulella mesomelos*), gray wolf (*Canis lupus*), Iberian lynx (*Lynx pardinus*), wild cat (*Felis silvestris*), cottontail rabbit (*Sylvilagus*), forest mouse (*Leggadina forresti*), chamois (*Rupicapra rupicapra*), wild boar (*Sus scrofa*) and others.

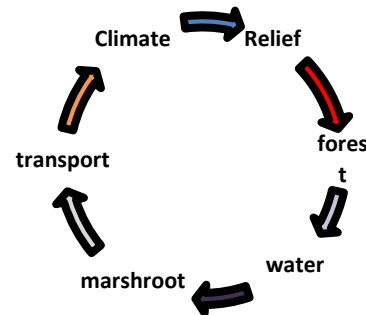
Bird species are also various here such as; common pheasant (*Phasianus colchicus*), Grey Partridge (*Perdix perdix*), black francolin (*Francolinus francolinus*), Eurasian Golden Oriole (*Oriolus oriolus*), cliff swallow (*Petrochelidon pyrrhonota*), The Eurasian hoopoe (*Upupa epops*), rock dove (*Columba livia*), common nightingale (*Luscinia megarhynchos*), Common starling (*Sturnus vulgaris*), The Eurasian jay (*Garrulus glandarius*), Caucasian black grouse (*Lyrurus mlokosiewiczzi*), western swamphen (*Porphyrio porphyrio*).

Ecosystem of the lake is very interesting and the investigations has got multiple. But the stages of the research dynamics has to be followed as a rule. According to the next diagram investigation is to be realized as follows shown below:

Figure 6. The Investigation Sequence

around the Lake.

- Climate investigation;
- Relief Identification;
- Forest study;
- Water researches;
- Marshroot development;
- Transport infrastructure built;



The ecotourism study begins from the climate, thus main climate parameters temperature, wind, humidity, clouds and precipitation should be studied. Identification of these parameters gives possibility to learn the situation for ecotourism sector. Lake geographical location leads the mild climate here. So, the climate depends on directly relief of the place. Garanohur lake possesses mountains relief which impacts on her nature formation.

Forest formation exists in all layers till the top of the mountain where the lake is situated. Forest is the main water accumulating reservoir of the lake, all atmosphere precipitations are accumulated by woodland floor.

The mineralized water of lake can't be drunk that's why purification process is to be studied and determined for water stocks around and in the lake.

The main marshroot to the lake consists of paths and mountain-valley pedestrian roads. High road, cable way and others don't exist to the lake for many years. New marshroot and transport infrastructure have to be built and used for the lake region. There is picturesque landscape attracting tourists attention for rape way.

After the mentioned stages, ecotourism condition could be established around the lake. Garanohur has got highest tourism potential for the region which hasn't studied up today.

Acknowledgment

The aerospace materials based on Bing map, Google map, Google Earth, Open Street Map have been used for writing the paper. The Investigation has been realized due to «Ecotourism Policy and Planing of Azerbaijan State» described in all protocols and conventiones which Azerbaijan Republic has joint since 1990.

REFERENCE

1. *Aerospace base data about Garanohur lake located within the borders of Ismayilli district.* <https://www.google.com/maps/place/Qaranohur/@40.8127079,48.2489182,17z/data=!3m1!4b1!4m5!3m4!1s0x4039c788e743dedf:0x7fa2e5550af446fb!8m2!3d40.8126033!4d48.2510368> (accessed 2022 by OSM)
2. *Bing Map (geological information of Garanohur lake including eye altitude, elevation and etc).* https://www.bing.com/mapbuilder/#background=Bing&disable_features=boundaries&map=13.95/40.8125/48.2511
3. *Climate data of Ismayilli.* <https://weatherspark.com/y/104656/Average-Weather-in-%C4%B0smay%C4%B1ll%C4%B1-Azerbaijan-Year-Round> (accessed 2021 by Cedar Lake Ventures, Inc)
4. *Global Forest Watch. USA 2022, Forest Statistics Report for Ismayilli,* <https://www.globalforestwatch.org/>
5. *Global Wind Atlas. USA 2022, Wind Statistics Report for Ismayilli,* <https://globalwindatlas.info/>, 2022 (ac. 2022 by DTU)
6. *Ismayilli Weather Forecast.* <https://www.gismeteo.ru/weather-ismayilly-5294/month/> (accessed 2022 by Gismeteo)
7. *Mammadov Garib Shamil and others. Azerbaijan National Atlas. Azerbaijan State Land and Cartography Committee, Azerbaijan, 2014*
8. *OSM (geographical materials dealing with the Garanohur lake based on OSM)* <https://www.openstreetmap.org/search?query=40%C2%B048%2745%22N%2048%C2%B015%274%22E%20#map=14/40.8257/48.2630> (accessed 2022 by ESA)
9. *Shuttle Radar Topography Mission,* <https://www2.jpl.nasa.gov/srtm/>, 2022 (Last Updated: Feb 2022 by Eric Ramirez)
10. *U.F.Mammadova (2012) Wind Energy Potential Estimation in Pirgulu Region. American Journal of Environmental Engineering, Vol.2 No 4, p.109-113. 2012,*
11. *Weather Forecast for Ismayilli.* <https://www.meteoblue.com>, 2006-2022 (accessed 2022 by Meteoblue)

UOT: 581.1/1

YAĞ TURŞULARI VƏ OKSİPROPİLLƏŞMİŞ ETİLENDİAMİN ƏSASINDA GEMİNİ SƏTHİ-AKTİV MADDƏLƏRİN SİNTEZİ VƏ XASSƏLƏRİ

AYGÜN M. İSAYEVA¹, RƏVAN A. RƏHİMOV^{1,2}

¹Y.H. Məmmədaliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu,

²Bakı Mühəndislik Universiteti, Kimya mühəndisliyi kafedrası,

Bakı, Azərbaycan

aygunismayilova@mail.ru, rarahimov@beu.edu.az

XÜLASƏ

Bitki yağlarının (qarğıdalı, kokos, pambıq, palma, raps və kətan) hidrolizi əsasında alınmış turşu qarışığı ilə oksipropilləşdirilmiş etilendiaminin qarşılıqlı təsiri nəticəsində əks ionu əlaqəli olan gemini səthi-aktiv maddələr sintez edilmişdir. Alınmış gemini səthi-aktiv maddələrin quruluşları İQ-spektroskopiya metodu ilə identifikasiya edilmişdir. Gemini səthi-aktiv maddələrin səthi gərilmələri tensiometrik metodla, xüsusi elektrik keçiricilikləri konduktometrik metodla tədqiq edilmişdir. Hər iki metodla səthi-aktiv maddələrin kritik misella əmələgəlmə qatılıqları hesablanmışdır. Səthi-aktiv maddələrin neftiyyəci və neftdispersləyici xassələri Balaxanı nefti təmsalında müxtəlif minerallaşma dərəcəsinə malik suların səthində tədqiq edilmişdir.

Açar sözlər: bitki yağları, gemini səthi-aktiv maddə, səthi gərilmə, neftiyyəci, neftdispersləyici

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF GEMINI SURFACTANTS BASED ON FATTY ACIDS AND OXYPROPYLATED ETHYLENEDIAMINE

ABSTRACT

Gemini surfactants were synthesized by the interaction of oxypropylated ethylenediamine with acid mixture obtained on the basis of hydrolysis of vegetable oils (corn, coconut, cotton, palm, rapeseed and flax). The structures of the received gemini surfactants were identified by the IR-spectroscopy method. The surface tensions of gemini surfactants were studied by the tensiometric method, and the specific electrical conductivities by the conductometric method. Critical micelle formation concentrations of surfactants were calculated by both methods. The oil-collecting and oil-dispersing properties of surfactants were studied on the surface of waters with different degrees of mineralization, such as Balakhani oil.

Keywords: vegetable oils, gemini surfactant, surface tension, oil-collecting, oil-dispersing.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГЕМИНИ ПАВ НА ОСНОВЕ ЖИРНЫХ КИСЛОТ И ОКСИПРОПИЛИРОВАННОГО ЭТИЛЕНДИАМИНА

РЕЗЮМЕ

Взаимодействием оксипропилированного этилендиамина с кислотной смесью, полученной на основе гидролиза растительных масел (кукурузного, кокосового, хлопкового, пальмового, рапсового и льняного), были синтезированы гемини поверхностно-активные вещества. Структуру полученных веществ идентифицировали методом ИК-спектроскопии. Поверхностное натяжение этих продуктов изучали тензиометрическим методом, а удельную электрическую проводимость – кондуктометрическим методом. Критическую концентрацию мицеллообразования гемини поверхностно-активных веществ рассчитывали двумя методами. Нефтесобирающие и нефтедиспергирующие свойства этих продуктов изучали на примере балаханьской нефти на поверхности вод с разной степенью минерализации.

Ключевые слова: растительные масла, гемини поверхностно-активные вещества, поверхностное натяжение, нефтесобирание, нефтедиспергирование.

Giriş

Gemini (və ya dimer) səthi-aktiv maddələr baş qrupları müxtəlif uzunluqlu alkilen zənciri və ya digər funksional qruplar ilə birləşdirilmiş adi (monomer) səthi aktiv maddələrin quruluşuna malik iki amfifil hissədən ibarətdir [1-3]. Bu günə qədər müxtəlif növ gemini səthi-aktiv maddələr (anion-aktiv, kation-aktiv, zwitterion və qeyri-ionogen) geniş çeşidli speyser qrupları (hidrofil və ya hidrofob, qısa və ya uzun zəncirli, sərt və ya çəvik funksional qruplu) ilə sintez edilmişdir [4-5]. Yüksək effektiv xassələrinə malik olduqlarına görə, gemini səth-aktiv maddələr kimya sənayesində, əczaçılıq, kosmetika, məişət materialları, tibb elmi və kənd təsərrüfatı kimyası istehsalı və neft çıxarma sənayesində geniş tətbiq imkanlarına malikdirlər [6-8]. Gemini tipli səthi-aktiv maddələr (SAM) tək zəncirli analoqlarından bir sıra üstünlüklərə malikdir, o cümlədən daha böyük fazalararası aktivlik və daha aşağı kritik misella əmələgəlmə qatılıqları (KMQ) və s. Hidrofil speyserlər üçün, speyserin uzunluğu artdıqca KMQ bir qədər artır. Hidrofob speyserlər üçün isə speyserin uzunluğunun artması ilə KMQ zəif maksimumdan keçir. Bu tip speyserdə alkil zəncirlərinin uzunluğunun artması ilə KMQ azalır [9]. Gemini səthi-aktiv maddələrin bir növü də əks ionu əlaqəli olan səthi-aktiv maddələrdir [10-12]. Bu tip səthi-aktiv maddələrdə adətən üzvi mənşəli difunksional qruplu maddələr əks ion rolunu oynayır. Əks ionu əlaqəli olan gemini səthi-aktiv maddələrin alınması üçün əsasən iki üsuldan geniş istifadə edilir. Bunlardan biri əvəzolunmuş ali alkilaminlərin dikarbon turşuları ilə əmələ gətirdikləri duzlar, digəri isə ali karbon turşularının diaminlərlə əmələ gətirdikləri duzlardır [13-16]. Alınma üsulları bir-birindən kəskin fərqlənməsə də xammal asan tapıldığı, daha ucuz olduğu üçün ali karbon turşuları əsasında alınan səthi-aktiv maddələr iqtisadi cəhətdən daha səmərəli hesab edilir. Ali karbon turşuları səthi-aktiv maddələrin sintezi üçün geniş istifadə olunan xammallardır [14]. Ali karbon turşularının əsas alınma mənbəyi isə bitki mənşəli yağlar və piylərdir. Bir çox hallarda mürəkkəb efirlərin hidrolizi ilə alınan yağ turşularının fraksiyaları tərkib hissələrinə ayrılmadan xammal kimi istifadə edilir [17]. Bu halda alınmış səthi-aktiv maddələr yüksək effektivlik nümayiş etdirməklə yanaşı daha ucuz başa gəlir.

Təqdim edilən məqalə bitki yağları (qarğıdalı, palma, pambıq, kokos, raps və kətan) əsasında alınmış yağ turşuları qarışıqları və N,N'-bis(2-hidroksipropil)etilendiamin əsasında əks ionu əlaqəli olan gemini səthi-aktiv maddələrin sintezi, kolloid-kimyəvi parametrlərin təyini, eləcə də neftiyyəci və neftdispersləyici xassələrinin tədqiqinə həsr edilmişdir.

Təcrübi hissə

İlkin reagentlər

Qarğıdalı yağı (təmizlik dərəcəsi 99%) "Bakı Yağ Fabriki" MMC-nin, pambıq yağı (təmizlik dərəcəsi > 97%) "Masloprombaza" LTD-nin (Rusia), kokos yağı (təmizlik dərəcəsi > 99%) BİOOİL LTD-nin, palma yağı (təmizlik dərəcəsi > 95%) Ngo Chew Hong Oils və Fats (M) Sdn Bhd-nin (Malaysia), raps yağı (təmizlik dərəcəsi > 95%) "Cargill GmbH"-nin (Almaniya), kətan yağı (təmizlik dərəcəsi > 95%) Schneekoppe GmbH & Co-nun (Almaniya) istehsalıdır. Etildiamin "Alfa-Aesar" (İngiltərə) şirkətinin istehsalıdır, təmizlik dərəcəsi 98%-dir. Propilen oksidi "Üzvi sintez" zavodunda (Sumqayıt, Azərbaycan) sintez edilmişdir, 99.9% təmizlik dərəcəsinə malikdir.

İstifadə edilmiş cihazlar

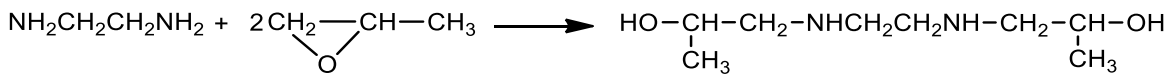
Sintez edilmiş gemini səthi-aktiv maddələrin İQ spektrləri ALPHA FT-İR (Bruker) spektrometrində çəkilmişdir.

Gemini səthi-aktiv maddələrin səthi-aktivliyini təyin etmək üçün "KSV Sigma-702" (Finlandiya) tensiometrində halqanın qopma metodundan istifadə edilmişdir.

Sintez edilmiş gemini səthi-aktiv maddələrin sulu məhlullarının xüsusi elektrik keçiricilikləri "ANİON-410" (Rusiya istehsalı) konduktometri vasitəsilə tədqiq edilmişdir.

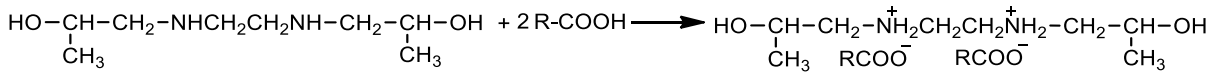
Oksipropilləşmiş etilendiaminin sintezi

Oksipropilləşmiş etilendiamin (N,N'-bis(2-hidroksipropil)etilendiamin) etilendiamin ilə propilen oksidinin 1:2 mol nisbətində qarşılıqlı təsir reaksiyası nəticəsində sintez edilmişdir. Reaksiya otaq temperaturunda və katalizatorsuz şəraitdə məlum metodika üzrə aparılmışdır [18]. Reaksiyanın ümumi sxemi aşağıdakı kimidir:



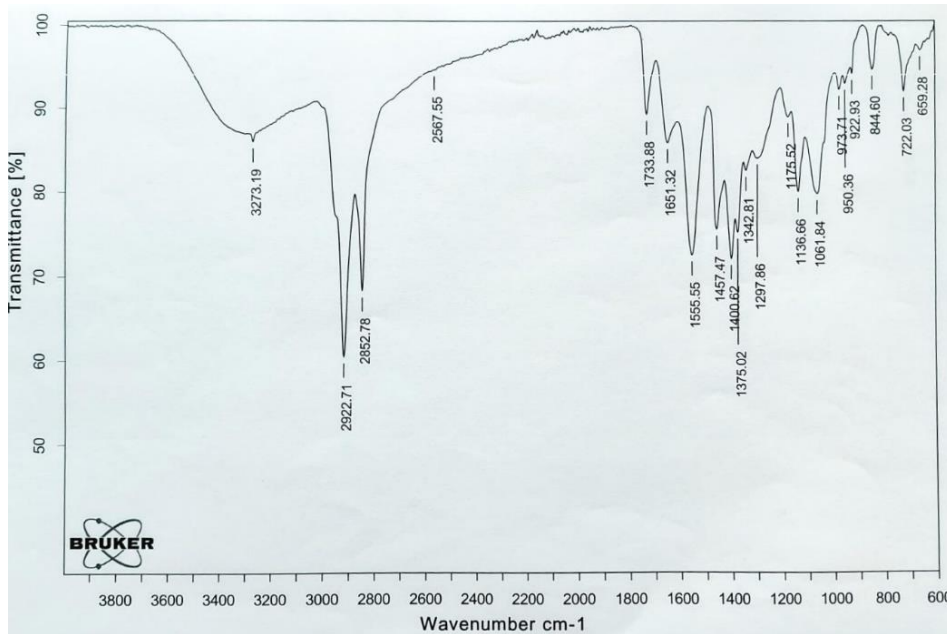
Gemini səthi-aktiv maddələrin sintezi

Gemini səthi-aktiv maddələri sintez etmək üçün N,N'-bis(2-hidroksipropil)etilendiaminin 1:2 mol nisbətində qarğıdalı, pambıq, kokos, palma, kətan və raps yağından ayrılmış turşu qarışıqları ilə reaksiyaları aparılmışdır. Reaksiya amin və karboksil qrupları arasındakı qarşılıqlı təsir ilə baş vermişdir. Reaksiya zamanı zəif istiliyin ayrılması müşahidə olunur. Həlləddici kimi aseton istifadə olunmuşdur. Proses 55-60 °C temperaturda 20-22 saat müddətində davam etdirilmişdir. Reaksiyanın ümumi sxemi aşağıdakı kimidir:



burada R- turşu fraksiyalarındakı karbohidrogen radikalıdır.

Sintez edilmiş maddələrin İQ-spektrləri ALPHA FT-IR (Bruker) spektrometrində KBr diskindən istifadə edilərək çəkilmişdir. Şəkil 1-də qarğıdalı yağından ayrılmış turşu qarışığı əsasında alınmış gemini səthi-aktiv maddənin İQ spektri verilmişdir.



Şəkil 1. Qarğıdalı yağından ayrılmış turşu qarışığı əsasında gemini səthi-aktiv maddənin İQ spektri

Şəkil 1-dən göründüyü kimi İQ-spektrdə 3273 sm^{-1} -də OH və NH qruplara, 2922, 2852 sm^{-1} -də CH_2 və CH_3 qruplarının C-H rabitəsinə valent, 1457 sm^{-1} -də C-H deformasiya, 2567 sm^{-1} -də ammonium qrupuna məxsus deformasiya, 1400 sm^{-1} -də COO^- qrupuna məxsus, 1061 sm^{-1} -də C-O rabitəsinin valent, 844, 922, 1124, 1136, 1279 sm^{-1} -də C-N valent, 722 sm^{-1} -də isə metilen zəncirinə aid rəqslərinin udma zolaqları müşahidə olunur.

Sintez edilmiş SAM-ların neftiyğma və neftdispersləmə qabiliyyətinin tədqiqi metodikası

Reagentlərin neftiyğma qabiliyyətini tədqiq etmək məqsədi ilə laboratoriya sınaqları aşağıdakı metodika üzrə aparılmışdır. Petri qabına 40 ml su və onun üzərinə 1 ml neft tökülür. Su səthində neft təbəqəsi yarandıqdan sonra tədqiq olunan maddədən lazımi miqdarda (adətən 0,02 q) verilir. Reagent veriləndən dərhal sonra ləkəyə yığılmış neftin səthinin sahəsi (S) ölçülür. Neft təbəqəsi səthinin ilkin sahəsini (S_0) bilərək, reagentin neftiyğma əmsalı ($K = \frac{S_0}{S}$) hesablanır. Sonra neft tam dağılana qədər müəyyən zaman fasilələri ərzində neft ləkəsinin səthinin sahəsi ölçülür və yığılma əmsalının cari qiymətləri hesablanır. Yığılma əmsalının zaman ərzində ölçülmüş qiymətləri reagentin təsirinin dəyişməsi dinamikası haqqında mühakimə yürütməyə imkan yaradır.

Reagentlərin neftdispersləmə qabiliyyəti (0,02 q reagent) su (40-50 ml) səthindəki neft təbəqəsinə (qalınlığı 0,16 mm) verildikdən sonra su səthinin təmizlənmə dərəcəsi K_D (%-lə) hesablanır və disperslənməmiş neftin bu vəziyyətdə qalma müddəti (τ) təyin edilir.

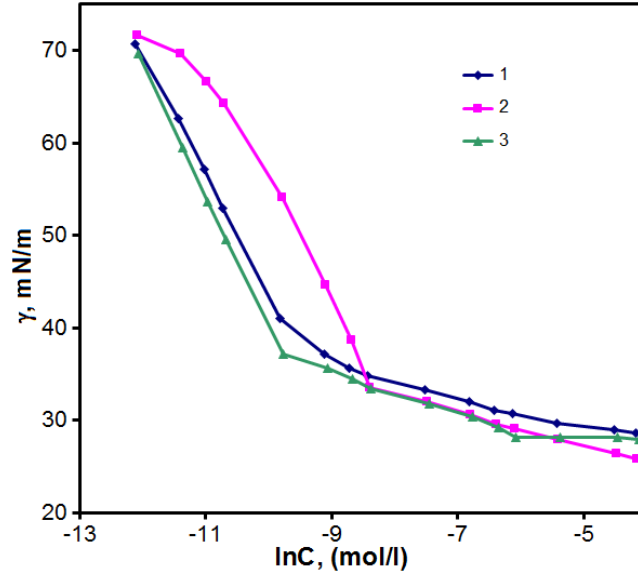
Sınaqlar zamanı Ramana (sıxlığı $\rho^{20} = 0,862 \text{ q/sm}^3$, kinematik özlülüyü $\nu^{20} = 16,80 \text{ sSt}$), neftindən və distillə, içməli, dəniz sularından istifadə edilmişdir.

İçməli suyun sıxlığı 20 °C-də 0,996 q/sm^3 , pH=7-8-dir. Kimyəvi tərkibi (100 q suya qram-ekvivalentlə): Ca^{2+} 0,0052; Mg^{2+} 0,0023; Cl^- 0,0007; SO_4^{2-} 0,0044; HCO_3^- 0,0273; CO_3^{2-} 0,0009; ümumi codluq 4.5 mq-ekv/q.

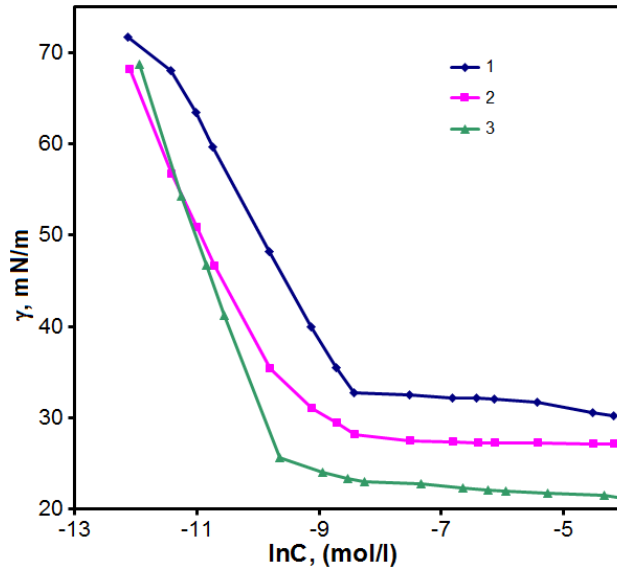
Dəniz suyunun sıxlığı 20 °C-də 1.0098 q/sm^3 , pH=7,7-dir. Kimyəvi tərkibi (1 l suda mq ilə): Na^+ 2650; K^+ 20; Ca^{2+} -250; Mg^{2+} -900; NH_4^+ 0,15; Cl^- 500; CO_3^{2-} -2800; NO_3^- 0,1; PO_4^{3-} 0,35; SiO_2 0,5; ümumi codluq 69 mq-ekv/q.

Nəticələr və onların müzakirəsi

Bitki yağlarından ayrılmış turşu fraksiyaları əsasında alınmış gemini səthi-aktiv maddələrin suda məhlullarının su-hava sərhədində səthi gərilmə qiymətləri təyin edilmişdir. Alınmış nəticələrə əsasən səthi gərilmənin qatılıqdan asılılıq qrafikləri qurulmuşdur (şək. 2,3).

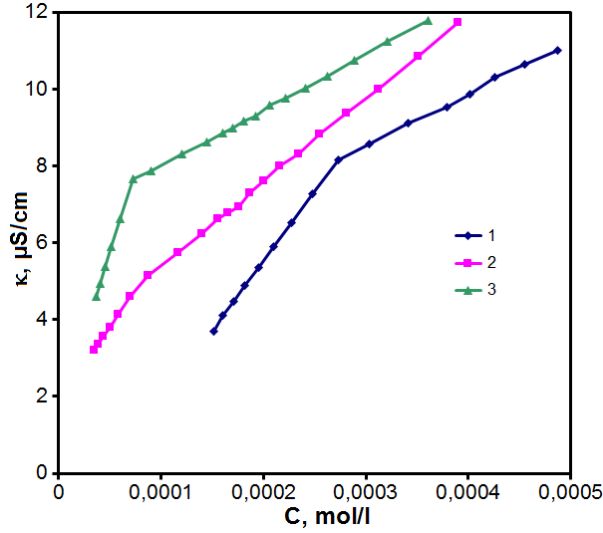


Şəkil 2. Raps (1), palma (2) və kətan (3) yağlarından ayrılmış turşu qarışığı əsasında gemini səthi-aktiv maddələrin səthi gərilmə izotermələri (t=25 °C)

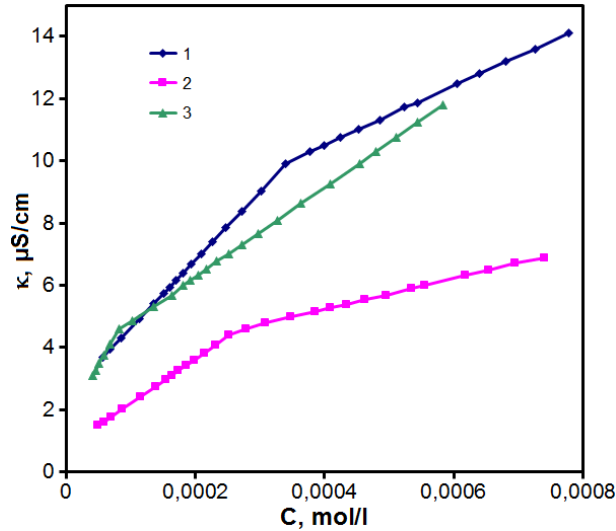


Şəkil 3. Qarğıdalı (1), pambıq (2) və kokos (3) yağlarından ayrılmış turşu qarışığı əsasında gemini səthi-aktiv maddələrin səthi gərilmə izotermələri (t=25 °C)

Şəkillərdən görmək olar ki, qatılıq artdıqca səthi gərilmənin qiyməti azalır, qatılığın elə bir qiyməti yaranır ki, həmin qiymətdən sonra səthi gərilmənin qiyməti çox az dəyişir və ya stabilləşir. Həmin qatılıq kritik misella əmələgəlmə qatılığıdır (KMQ). Səthi gərilmənin təyini metoduna əsasən KMQ qiymətləri cədvəl 1-də verilmişdir. Səthi gərilmə əyrilərindən görüldüyü kimi kokos yağından ayrılmış turşu qarışıqları əsasında alınmış gemini səthi-aktiv maddə su-hava sərhədində səthi gərilmənin qiymətini daha aşağı salır. Sintez edilmiş gemini səthi-aktiv maddələrin müxtəlif qatılıqlı sulu məhlulların xüsusi elektrik keçiricilikləri təyin edilmişdir. Xüsusi elektrik keçiriciyinin qatılıqdan asılılıq qrafikləri qurulmuşdur (şəkl. 4,5).



Şəkil 4. Raps (1), palma (2) və kətan (3) yağlarından ayrılmış turşu qarışığı əsasında gemini səthi-aktiv maddələrin xüsusi elektrik keçiriciliyinin qatılıqdan asılılıq qrafiki ($t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$)



Şəkil 5. Qarğıdalı (1), pambıq (2) və kokos (3) yağlarından ayrılmış turşu qarışığı əsasında gemini səthi-aktiv maddələrin xüsusi elektrik keçiriciliyinin qatılıqdan asılılıq qrafiki ($t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Qrafiklərdən görüldüyü kimi qatılıq artdıqca xüsusi elektrik keçiriciliyin qiyməti artır. Bu asılılıq iki düz xəttlə baş verir. Bu düz xəttlərin kəsişməsi KMQ qiymətinə bərabərdir. Konduktometrik üsulla təyin edilmiş KMQ-nin qiymətləri cədvəl 1-də verilmişdir. Cədvəldən görüldüyü kimi konduktometrik üsulla təyin edilmiş KMQ qiymətləri tensiometrik üsulla təyin edilmiş KMQ qiymətlərinə əksər hallarda yaxındır. Konduktometrik üsulla KMQ təyini zamanı elektrik keçiriciliyi dissosiasiya etmiş ionlar tərəfindən həyata keçirilir. Bu gemini səthi-aktiv maddələr ion tipli iri molekullu üzvi maddələr olduğu üçün zəif elektrik keçiriciliyinə malik olur. Ona görə də konduktometrik metodla KMQ təyini zamanı metodiki səhvlərin olma ehtimalı daha yüksək olur. Yağ turşularına görə gemini səthi-aktiv maddələrin KMQ qiymətləri aşağıdakı sıra üzrə artır: kətan < kokos < raps < qarğıdalı < pambıq < palma.

Yuxarıdakı KMQ qiymətlərindən belə bir nəticəyə gəlmək olar ki, yağ turşularında doymamış rabitələrin sayı artdıqca KMQ-nin qiyməti azalır, eyni zamanda karbon zəncirinin uzunluğunun C₁₈-dən C₁₂-yə kimi azalması həm KMQ-nin qiymətinin azalmasına, həm də səthi gərilmənin qiymətinin azalmasına səbəb olur.

Cədvəl 1. Bitki yağlarından ayrılmış turşu qarışığı əsasında alınmış gemini səthi-aktiv maddələrin

KMQ və KMQ-da səthi gərilmənin qiymətləri

Bitki yağından ayrılmış turşu qarışığı	^a KMQ×10 ⁴ , mol/dm ³	^b KMQ×10 ⁴ , mol/dm ³	γ _{KMQ} , mN/m
Qarğıdalı yağı	2,18	3,40	32,8
Raps yağı	1,63	2,73	35,7
Pambıq yağı	2,22	2,53	28,1
Palma yağı	2,24	0,70	33,5
Kətan yağı	0,58	0,72	37,2
Kokos yağı	0,65	0,82	25,6

Gemini səthi-aktiv maddələrin neftiyyəci və neftdispersləyici xassələri

Sintez edilmiş gemini səthi-aktiv maddələrin neftiyyəci və neftdispersləyici qabiliyyətləri 3 müxtəlif (distillə, içməli və dəniz) su səthində tədqiq edilmişdir. Tədqiqatlar Balaxanı neftinin 0.165 mm qalınlıqlı neft təbəqəsi üzərində aparılmışdır. Alınmış nəticələr cədvəl 2 və 3-də verilmişdir.

Cədvəl 2. Qarğıdalı, pambıq və kokos yağlarından ayrılmış turşu qarışığı əsasında alınmış gemini səthi-aktiv maddələrin neftiyyəci və neftdispersləyici xassələrinin tədqiqatı nəticələri

Distillə suyu		İçməli su		Dəniz suyu	
τ, saat	K(K _D , %)	τ, saat	K(K _D , %)	τ, saat	K(K _D , %)
Qarğıdalı yağından ayrılmış turşu qarışığı əsasında səthi-aktiv maddə					
0	8,6	0-4	6,3	0	4,8
2-4	19,4	21	3,8	2-21	8,6
21-69	12,4	45-93	78,6%	45-69	5,5
Qarğıdalı yağından ayrılmış turşu qarışığı əsasında səthi-aktiv maddənin 5%-li məhlulu					
0-21	8,6	0-4	4,8	0	6,5
45-69	4,8	21	4,7	2-4	85,4%
93	70,7%	45-93	78,6%	21	78,0%
				45-93	70,7%
Pambıq yağından ayrılmış turşu qarışığı əsasında səthi-aktiv maddə					
0-4	8,6	0	8,6	0	6,5
21-69	4,8	2-4	13,5	2-4	9,4
93	74,6%	21	12,2	21	6,3
		45-69	4,8	45-69	3,1
		93	70,7%		
Pambıq yağından ayrılmış turşu qarışığı əsasında səthi-aktiv maddənin 5%-li məhlulu					
0-4	19,4	0	8,7	0	10,1
21	14,4	2-4	10,1	2-21	12,2
45-69	8,6	21	8,6	45-69	8,7
93	74,6%	45-93	3,1		
Kokos yağından ayrılmış turşu qarışığı əsasında səthi-aktiv maddə					
0-2	8,6	0-2	8,6	0	8,7
4-26	4,8	4-23	12,2	2-4	9,4
47-71	3,8	26	13,5	23-26	4,8
96	78,6%	47-71	4,8	47-71	2,2
		96	87,3%		

Kokos yağından ayrılmış turşu qarışığı əsasında səthi-aktiv maddənin 5%-li məhlulu					
0-2	8,6	0	10,1	0-2	10,1
4	6,3	2-4	12,2	4-26	11,1
23-47	8,6	23	13,5	47-71	3,1
71-96	87,3%	26-47	8,6		
		71-96	4,8		

Qarğıdalı yağından ayrılmış turşu qarışığı əsasında alınmış səthi-aktiv maddəni duruladılmamış halda tətbiq edildikdə distillə suyunda $K_{maks}=19,4$ olan neftiyğma (reagentin təsir etmə müddəti $\tau=2-4$ saat), içməli suda $K_D=78,6\%$ bərabər olan neftdispersləmə ($\tau=93$ saat), dəniz suyunda isə $K_{maks}=8,6$ olan neftiyğma effekti ($\tau=2-21$ saat) müşahidə edilir. Qarğıdalı yağından ayrılmış turşu qarışığı əsasında alınmış səthi-aktiv maddəni 5 %-li sulu dispersiya şəklində verildikdə neft dispersləmə əmsali distillə suyunda 70,7% ($\tau=93$ saat), içməli suda neftdispersləmə 78,6% ($\tau=93$ saat), dəniz suyunda isə 85,4%-ə ($\tau=2-4$ saat) bərabər olmuşdur. Pambıq yağından ayrılmış turşu qarışığı əsasında alınmış səthi-aktiv maddəni duruladılmamış halda tətbiq etdikdə distillə suyunda $K_D=74,6\%$ ($\tau=93$ saat), içməli suda $K_D=70,7\%$ ($\tau=93$ saat) olan neftdispersləmə, dəniz suyunda $K_D=9,4$ ($\tau=2-4$ saat) bərabər olan neftiyğma baş verir. Pambıq yağından ayrılmış turşu qarışığı əsasında alınmış səthi-aktiv maddəni 5 %-li sulu dispersiya şəklində tətbiq edildikdə distillə suyunda $K_{maks}=19,4$ ($\tau=0-4$ saat), içməli suda $K_{maks}=10,1$ ($\tau=2-4.0$ saat), dəniz suyunda isə $K_{maks}=12,2$ ($\tau=2-21$ saat) bərabər olan neftiyğma müşahidə olunmuşdur.

Kokos yağından ayrılmış turşu qarışığı əsasında alınmış səthi-aktiv maddəni duruladılmamış halda tətbiq edildikdə distillə suyunda $K_D=78,6\%$ ($\tau=96$ saat), içməli suda $K_D=87,3\%$ ($\tau=96$ saat), dəniz suyunda $K_{maks}=9,4$ ($\tau=2-4$ saat) olmuşdur. Kokos yağından ayrılmış turşu qarışığı əsasında alınmış səthi-aktiv maddəni 5 %-li sulu dispersiya şəklində verildikdə distillə suyunda $K_D=87,3\%$ ($\tau=71-96$ saat), içməli suda $K_{maks}=13,5$ ($\tau=23$ saat), dəniz suyunda isə $K_{maks}=11,5$ ($\tau=4-26$ saat) olmuşdur.

Cədvəl 3. Raps, palma və kətan yağlarından ayrılmış turşu qarışığı əsasında alınmış gemini səthi-aktiv maddələrin neftiyğıcı və neftdispersləyici xassələrinin tədqiqatı nəticələri

Distillə suyu		İçməli su		Dəniz suyu	
τ , saat	$K(K_D, \%)$	τ , saat	$K(K_D, \%)$	τ , saat	$K(K_D, \%)$
Raps yağından ayrılmış turşu qarışığı əsasında səthi-aktiv maddə					
0	8,6	0-4	3,1	0-4	3,1
2-4	4,8	21	2,6	21	2,6
21	2,2	45-69	2,1	45-69	2,2
45-93	3,1	93	74,6%		
Raps yağından ayrılmış turşu qarışığı əsasında səthi-aktiv maddənin 5%-li məhlulu					
0	8,6	0-4	4,8	0	8,7
2-4	4,8	21	4,7	2-4	70,7%
21	3,8	45-69	4,3	21-93	78,6%
45-69	6,3	93	70,7%		
93	74,6%				
Palma yağından ayrılmış turşu qarışığı əsasında səthi-aktiv maddə					
0	4,8	0-4	8,6	0	4,8
2-26	19,4	23-26	3,8	2-26	8,6
47-71	8,6	47-71	70,7%	47-71	6,5
96	19,4				

Palma yağından ayrılmış turşu qarışığı əsasında səthi-aktiv maddənin 5%-li məhlulu					
0	4,8	0-2	3,1	0-2	6,1
2-26	8,6	4	4,8	4	89,3%
47-71	4,8	23-26	5,1	23-26	83,1%
96	86,8%	47-96	86,8%	47-96	66,9%
Kətan yağından ayrılmış turşu qarışığı əsasında səthi-aktiv maddə					
0	4,8	0-4	3,1	0-4	4,8
2-4	8,6	23-26	2,2	23-26	2,6
23-26	3,1	47-71	4,8	47-71	2,2
47-69	2,2	96	89,3%		
Kətan yağından ayrılmış turşu qarışığı əsasında səthi-aktiv maddənin 5%-li məhlulu					
0	8,6	0-2	4,8	0-2	3,1
2-4	6,3	4	3,1	4-23	8,1
23-26	4,8	23-26	6,1	26-96	82,6%
47-71	3,8	47-71	6,5		
96	85,4%	96	82,6%		

Raps yağından ayrılmış turşu qarışığı əsasında alınmış səthi-aktiv maddəni duruladılmamış halda tətbiq edildikdə distillə suyunda neftiyyəmə əmsalı $K_{maks}=8,6$ (reagent ilkin verilən zaman), içməli suda neftdispersləmə dərəcəsi $K_D=78,6\%$ ($\tau=93$ saat), dəniz suyunda isə neftiyyəmə əmsalı $K_{maks}=8,6$ ($\tau=0-4$ saat) olmuşdur. Raps yağından ayrılmış turşu qarışığı əsasında alınmış səthi-aktiv maddəni 5 %-li sulu dispersiya şəklində tətbiq edildikdə distillə suyunda neftdispersləmə $K_D=74,6\%$ ($\tau=93$ saat), içməli suda $K_D=70,7\%$ ($\tau=93$ saat), dəniz suyunda isə $K_D=78,6\%$ -ə ($\tau=93$ saat) bərabər olmuşdur.

Palma yağından ayrılmış turşu qarışığı əsasında alınmış səthi-aktiv maddəni duruladılmamış halda tətbiq edildikdə distillə suyunda $K_{maks}=19,4$ ($\tau=96$ saat), içməli suda $K_D=70,7\%$ ($\tau=47-71$ saat), dəniz suyunda $K_{maks}=8,6$ ($\tau=2-26$ saat) olmuşdur. Bu səthi-aktiv maddəni 5 %-li sulu dispersiya şəklində tətbiq etdikdə neft dispersləmə dərəcəsi distillə suyunda 70,7% ($\tau=96$ saat), içməli suda 86,8% ($\tau=96$ saat), dəniz suyunda isə 89,3%-ə ($\tau=4$ saat) bərabər olmuşdur.

Kətan yağından ayrılmış turşu qarışığı əsasında alınmış səthi-aktiv maddəni duruladılmamış halda tətbiq edildikdə distillə suyunda neftiyyəmə əmsalı $K_{maks}=8,6$ ($\tau=2-4$ saat), içməli suda neftdispersləmə dərəcəsi $K_D=89,3\%$ ($\tau=96$ saat), dəniz suyunda isə neftiyyəmə əmsalı $K_{maks}=4,8$ ($\tau=0-4$ saat) olmuşdur. Bu səthi-aktiv maddəni 5 %-li sulu dispersiya şəklində tətbiq edildikdə neftdispersləmə dərəcəsi distillə suyunda $K_D=85,4\%$ ($\tau=96$ saat), içməli suda $K_D=82,6\%$ ($\tau=96$ saat), dəniz suyunda isə $K_D=82,6\%$ ($\tau=26-96$ saat) olmuşdur.

Cədvəl 2 və 3-də qeyd edilmiş nəticələrin müqayisəsindən görünür ki, pambıq yağından ayrılmış turşu qarışığı əsasında alınmış gemini səthi-aktiv maddənin 5%-li sulu məhlulunun dəniz suyunda neftiyyəmə qabiliyyəti daha yüksəkdir ($K_{maks}=12,2$). Kokos yağından ayrılmış turşu qarışığı əsasında alınmış gemini səthi-aktiv maddənin 5%-li sulu məhlulu da dəniz suyunda yüksək neftiyyəmə əmsalı nümayiş etdirir.

NƏTİCƏ

Bitki yağlarından ayrılmış turşu qarışıqları və oksipropilləşmiş etilendiamin əsasında əks ionu əlaqəli olan gemini səthi-aktiv maddələr sintez edilmişdir. Sintez edilmiş gemini səthi-aktiv maddələrin səthi aktivliyi tensiometrik üsulla müəyyən edilmişdir. Konduktometrik və tensiometrik metodlarla gemini səthi-aktiv maddələrin KMQ qiymətləri təyin edilmişdir.

Gemini səthi-aktiv maddələrin və onların 5%-li sulu məhlullarının neftiyyəci, neftdispersləyici xassələri müxtəlif minerallaşma dərəcəsinə malik suların səthində Balaxanı neftinin nazik neft təbəqəsi üzərində tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, pambıq və kokos yağlarından ayrılmış turşu qarışıqları əsasında alınmış səthi-aktiv maddələr dəniz suyunda daha yüksək neftiyyəmə effektivinə malikdir.

ƏDƏBİYYAT SİYAHISI

1. R. Sharma, A. Kamal, M. Abdinejad, R.K. Mahajan, H-B. Kraatz, Advances in the synthesis, molecular architectures and potential applications of gemini surfactants, *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 248, p. 35-68, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.07.032>.
2. W. Zhao, Y. Wang, Coacervation with surfactants: From single-chain surfactants to gemini surfactants, *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 239, p. 199-212, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.04.005>.
3. N. Kumar, R. Tyagi, Industrial Applications of Dimeric Surfactants: A Review, *Journal of Dispersion Science and Technology*, Vol. 35, No 2, p. 205-214, 2014. <https://doi.org/10.1080/01932691.2013.780243>
4. M. Pisárčik, M.Polakovičová, M.Markuliak, M.Lukáč, F.Devínsky, Self-Assembly Properties of Cationic Gemini Surfactants with Biodegradable Groups in the Spacer. *Molecules*. Vol. 24, No 8, p.1481. 2019. <https://doi.org/10.3390/molecules24081481>.
5. F.M. Menger, B.N.A. Mbadugha, Gemini Surfactants with a Disaccharide Spacer, *Journal of the American Chemical Society* Vol. 123, No 5, p. 875-885. 2001. <https://doi.org/10.1021/ja0033178>
6. B. Brycki, A. Szulc, Gemini surfactants as corrosion inhibitors. A review, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 344, p. 117686, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117686>.
7. L. Caillier, E.T. de Givenchy, R. Levy, Y. Vandenberghe, S. Geribaldi, F. Guittard, Polymerizable semi-fluorinated gemini surfactants designed for antimicrobial materials, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 332, p. 201-207, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.12.038>.
8. N. Pal, H. Hoteit, A. Mandal, Structural aspects, mechanisms and emerging prospects of Gemini surfactant-based enhanced Oil Recovery technology: A review, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 339, p. 116811, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116811>.
9. K. Parikh, B. Mistry, S. Jana, S. Gupta, R.V. Devkar, S. Kumar, Physico-biochemical studies on cationic gemini surfactants: Role of spacer, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 206, p. 19-28, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.01.055>.
10. A.B. Páhi, Z. Király, Á. Mastalir, J. Dudás, S. Puskás, Á. Vágó, Thermodynamics of Micelle Formation of the Counterion Coupled Gemini Surfactant Bis(4-(2-dodecyl) benzenesulfonate)-Jeffamine Salt and Its Dynamic Adsorption on Sandstone, *The Journal of Physical Chemistry B* Vol. 112, No 48, p. 15320-15326, 2008. <https://doi.org/10.1021/jp806522h>
11. E.E. Hasanov, R.A. Rahimov, Y. Abdullayev, Z.H. Asadov, G.A. Ahmadova, A.M. Isayeva, U.Yolcuyeva, F.I. Zubkov, J. Autschbach, Counterion-coupled gemini surfactants based on propoxylated hexamethylenediamine and fatty acids: Theory and application, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 318, p. 114050, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114050>.
12. S. Noori, A.Z. Naqvi, W.H. Ansari, et al. Interfacial and Solution Behavior of Amphiphilic Drug and Counterion-Coupled Gemini (COCOgem) Surfactants. *J Surfact Deterg*. Vol. 18, p. 55–66, 2015. <https://doi.org/10.1007/s11743-014-1643-9>
13. Z.H. Asadov, G.A. Ahmadova, R.A. Rahimov, S.M. Huseynova, S.A. Suleymanova, E.H. Ismailov, F.I. Zubkov, A.M. Mammadov, D.B. Agamaliyeva, Effect of spacer nature on surface properties of new counterion coupled gemini surfactants based on dodecyldiisopropylol amine and dicarboxylic acids, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 550, p. 115-122, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.04.020>.
14. E.E. Hasanov, R.A. Rahimov, Y. Abdullayev, Z.H. Asadov, G.A. Ahmadova, A.M. Isayeva, S.F. Ahmadbayova, F.I. Zubkov, J. Autschbach, New class of cocogem surfactants based on hexamethylenediamine, propylene oxide, and long chain carboxylic acids: Theory and application, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 86, p. 123-135, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.02.019>

15. Md.S. Alam, A.M. Siddiq, D. Natarajan, M.S. Kiran, G. Baskar, Physicochemical properties and bioactivity studies of synthesized counterion coupled (COCO) gemini surfactant, 1,6-bis(N,N-hexadecyldimethylammonium) adipate, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 273, p. 16-26, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.09.082>
16. X.M. Liu, X. Liao, S.H. Zhang, S. Chang, L. Cheng, M. Ge, X. Ge, Physicochemical Properties of Noncovalently Constructed Sugar-Based Pseudogemini Surfactants: Evaluation of Linker Length Influence, *Journal of Chemical & Engineering Data*, Vol. 64, No 1, p. 60-68, 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b00459>
17. M. Abo-Riya, A.H. Tantawy, W. El-Dougdoug, Synthesis and evaluation of novel cationic gemini surfactants based on Guava crude fat as petroleum-collecting and dispersing agents, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 221, p. 642-650, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.05.083>.
18. S-Z F. Həşimzadə, R.A. Rəhimov, Z.H. Əsədov, Alkilbromidlər (C₁₂, C₁₄), etilendiamin və propilen oksidi əsasında yeni gemini səthi-aktiv maddələrin sintezi və xassələri, *Journal of Baku Engineering University - Chemistry and Biology*, Vol. 2, No.2ç p. 85-91, 2018.

UDC: 541.64:512.678

COMPLIANCE STUDY OF COPOLYMERIZATION PROCESS OF 2-CHLOROMETHYL-1-(P-VINYLPHENYL) CYCLOPROPANE WITH METHYL METHACRYLATE

A.I. SADIGOVA

Azerbaijan Medical University, Institute of Polymer
Materials of Science and Education Ministry, S. Vurgun, 124, Az5004,
Sumgait, Azerbaijan
alvina.sadigova@mail.ru

ABSTRACT

Radical copolymerization of 2-chloromethyl 1-(p-vinylphenyl) cyclopropane with methyl methacrylate has been carried out, and some regularities of the process have been studied. The copolymerization constants have been determined and the parameters Q-e have been calculated according to Alfrey-Price. The copolymerization constants of this compound (r_1) with methyl methacrylate (r_2), calculated on Fineman-Ross method are: $r_1 = 1.04$ and $r_2 = 0.33$, Q and e parameters values: $Q_1 = 1.208$ and 2.4 , $e_1 = -0.51$ respectively. The photochemical structuring has been investigated and it has been shown that the structuring process proceeds due to of cyclopropane ring opening and carbonyl group. It has been established that the resulting copolymer has a sufficiently high photosensitivity ($56.7 \text{ cm}^2 \cdot \text{J}^{-1}$) and a high refractive index ($n_D^{20} = 1.6013$), which opens prospects for using it as a photosensitive basis for negative-type photoresists and in optics.

Key words: 2-chloromethyl 1-(p-vinylphenyl) cyclopropane, microstructure, monomers, copolymerization, photosensitivity, negative-type photoresists

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССА СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ 2-ХЛОРМЕТИЛ 1-(П-ВИНИЛФЕНИЛ)ЦИКЛОПРОПАНА С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

РЕЗЮМЕ

Проведена радикальная сополимеризация 2-хлорметил 1-(п-винилфенил)циклопропана с метилметакрилатом и изучены некоторые закономерности процесса. Определены константы сополимеризации и рассчитаны параметры Q-e по Алфрею-Прайсу. Значения констант сополимеризации указанного соединения (r_1) с метилметакрилатом (r_2), рассчитанных по методу Файнмана-Росса, составляют: $r_1 = 1.04$, $r_2 = 0.33$; значения параметров Q и e: $Q_1 = 1.208$, $e_1 = -0.51$, соответственно. Исследовано фотохимическое структурирование и показано, что процесс структурирования протекает за счёт раскрытия циклопропанового кольца и карбонильной группы. Установлено, что полученный сополимер обладает достаточно высокой фоточувствительностью ($56.7 \text{ см}^2 \cdot \text{Дж}^{-1}$) и высоким показателем преломления ($n_D^{20} = 1.6013$), что открывает возможность использования его в качестве фоточувствительной основы фоторезистов негативного типа и в оптике.

Ключевые слова: 2-хлорметил 1-(п-винилфенил)циклопропан, микроструктура, мономеры, сополимеризация, фоточувствительность, фоторезисты негативного типа

2-XLORMETİL-1-(P-VİNİL FENİL)TSİKLOPROPANIN METİL METAKRİLATLA BİRGƏPOLİMERLƏŞMƏ PROSESİNİN QANUNAUĞUNLUQLARININ TƏDQIQI

XÜLASƏ

2-xlorometil 1-(p-vinilfenil)siklopropanın metilmetakrilatla radikal birgəpolimerləşməsi aparılmış və prosesin bəzi qanunauyğunluqları tədqiq edilmişdir. Birgəpolimerləşmə sabitləri uyğun olaraq təyin edilmiş və Alfrey-Praysa görə Q-e parametrləri hesablanmışdır. Faynman-Ross üsulu ilə hesablanmış göstərilən birləşmənin (r_1) və metil metakrilatın (r_2) birgəpolimerləşmə sabitləri $r_1 = 1,04$, $r_2 = 0,33$ və Q və e parametrlərinin qiymətləri müvafiq olaraq bunlardır: $Q_1 = 1,208$, $e_1 = -0,51$. Polimerin fotokimyəvi strukturu tədqiq edilmiş və müəyyən edilmişdir ki, bu proses karbonil qrupu və tsiklopropan halqasının açılması hesabına baş verir. Müəyyən edilmişdir ki, alınan birgəpolimer kifayət qədər yüksək fəthəssəşliyə ($56.7 \text{ sm}^2 \cdot \text{J}^{-1}$) və yüksək şüasındırma indeksinə ($n_D^{20} = 1.6013$) malikdir ki, bu da ondan

fotohəssas əsas kimi neqativ tipli fotorezistlərin istehsalında və optikada istifadə etmək imkanını açır.

Açar sözlər: 2-xlorometil 1-(p-vinilfenil)tsiklopropan, mikrostruktur, monomerlər, birgəpolimerləşmə, fotohəssaslıq, neqativ tipli fotorezist

Introduction

Progress in new areas of science and technology, the creation of products with the required characteristics, the transition from traditional materials to the use of new, multifunctional, can be achieved by creation of materials with a variable set of properties. These materials include, first of all, polymers, since their properties are primarily related to the chemical composition, structure, and size of macromolecules.

In order for polymers, as a special class of compounds with specific properties, to occupy those positions where traditional materials are currently used, they must have heat and heat resistance, high strength and photosensitivity, increased optical transparency, chemical and radiation resistance, and other qualities, which are necessary for materials used in aviation and space technology, mechanical engineering, electrical engineering, optics and microelectronics and other industries. In connection with the development of modern technology, the requirements for such polymeric materials have increased dramatically, therefore, at present, research is aimed at finding ways to obtain new, multifunctional polymers with a wide additional set of properties (optical, photosensitive, electrochemical, transport, electromagnetic). The development of methods for obtaining polymeric materials with a new set of properties is carried out in various directions, one of which is the copolymerization of known polymers, which makes it possible to change the initial properties of polymers and thereby obtain new materials.

It should be noted that among wide range of polymers consumed in the world, there are polymers upon which stringent requirements concerning photosensitivity and optical properties are imposed.

The first and the main polymer used in optics is poly (methyl methacrylate) (PMMA) owing to favorable combination of its properties (hardness, high chemical stability, photosensitivity, weather resistance). These properties allow this material to be used for lighting purposes [1].

Studies of polymers containing pendant groups of complex structure with phenyl rings or chloromethyl moieties revealed their unique optical properties [2].

This study was aimed at preparing photosensitive impact-resistant transparent optical materials of new generation.

Much promise is shown in this respect by copolymers containing cyclopropane units with reactive functional groups, including chloromethyl fragments. The new copolymer was synthesized by copolymerization of 2-chloromethyl 1-(p-vinylphenyl) cyclopropane (CMCP) and methyl methacrylate (MMA). We expected that this copolymer, combining the properties of CMCP and MMA, would exhibit improved properties. Positive characteristics of such polymers are transparency, high refractive index, photosensitivity, hardness, weather resistance, elasticity, and good adhesion. These properties make photopolymeric materials very promising for microelectronics [3, pp. 101529; 4, pp. 593].

In this work, we discuss the results of radical copolymerization of CMCP with MMA and the properties of the obtained copolymer.

Experimental part

The initial CMCP monomer was synthesized using to the procedure described in [5]. The monomer purity was checked by chromatography with an LKhM-8 MD chromatograph; it was 99.9%

Copolymerization of the synthesized monomer with MMA was performed in ampules in the bulk or in a benzene solution in the presence of azobis (isobutyronitrile) (AIBN, 0.5 wt% relative to the sum of the monomers) at 70°C.

The total concentration of the initial monomers was constant and amounted to 0.2 mol/l, and the ratio of the initial monomers was varied in the concentrations indicated in table 1. The resulting copolymer was purified by double reprecipitation from a benzene solution into methanol and was dried in a vacuum (15–20 mm Hg.st.) at 30°C to constant weight.

The resulting copolymer in the form of a white powder is readily soluble in aromatic and chlorinated hydrocarbons. The intrinsic viscosity η was determined in benzene with an Ubbelohde viscometer, and the value of 0.96 dl/g was obtained.

The copolymer composition was determined by elemental analysis (for chlorine).

The microstructural parameters of the copolymers, namely, the mean length L of a block consisting of like units and the block structure parameter R (Harwood parameter) characterizing the number of blocks of like units per 100 units of the copolymer, were calculated using equations from [6].

Turbidimetric titration was carried out at 20°C on a KFK-2 spectrophotometer according to the procedure in [7].

The IR spectra of the initial monomers and synthesized copolymer were recorded on a “Agilent Cary 630 FTIR” and UR-20 spectrometer, and the ^1H NMR spectra, with a BS-487 B spectrometer (Tesla, 80 MHz) using chloroform solutions.

Results and discussion

As shown by spectroscopic and chemical studies of the synthesized CMCP–MMA copolymer, the copolymerization occurs via opening of the vinyl double bond with the formation of macromolecules with pendant chloromethyl and cyclopropane fragments.

When comparing the IR spectra of the copolymer with the spectra of the initial monomers, intense absorption bands characteristic of the cyclopropane group (1035–1040 cm^{-1}) and absorption bands for the benzene ring (1450–1500 and 1605 cm^{-1}) were found. The absorption bands in the region of 1720 cm^{-1} are due to stretching vibrations of carbonyl groups present in the comonomers. The bands at 1105–1110 cm^{-1} are characteristic of ether groups.

Absorption bands at 675–750 cm^{-1} , related to vibrations of the chlorine atom, were found in all samples of the copolymer. The absence of an absorption band at 1640 cm^{-1} , due to vibrations of the multiple bond of the vinyl group, confirms that the copolymerization proceeds along the above bond. The fact that this copolymer is a true copolymer and not a mixture of two homopolymers was established by turbidimetric titration.

The results of turbidimetric titration of the studied copolymer are shown in figs. 1 in the form of curves of the dependence of the optical density of the medium D_2 on the mole fraction of the added precipitant.

Turbidimetric titration curves for solutions of different concentrations of the same fraction have a monotonic course without any areas characteristic of mechanical mixtures of homopolymers, which indicates the homogeneity of the synthesized copolymer.

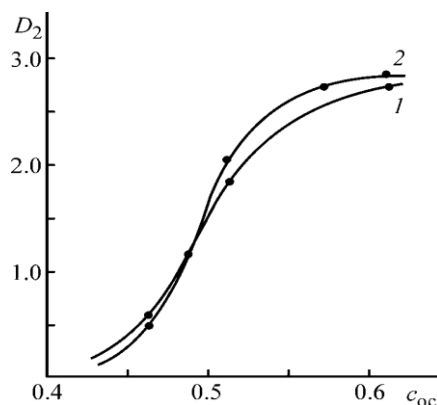
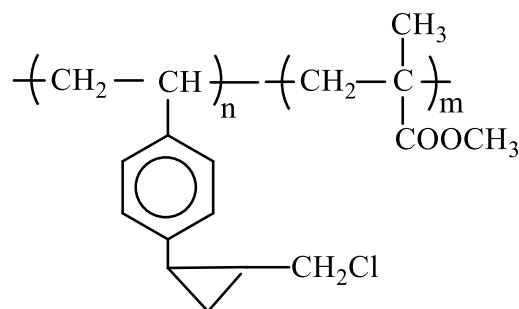


Fig. 1. Turbidimetric titration of CMCP–MMA copolymer. (D_2) Optical density and (c_{pr}) precipitant mole fraction. CMCP mole fraction: (1) 0.5 and (2) 0.75.

The composition and structure of the synthesized copolymer were determined by chemical methods, IR and NMR spectroscopy. Based on these research methods, the synthesized copolymer should correspond to the following formula:



The ^1H NMR data also confirm this copolymer structure.

It has been established that the NMR spectra (fig. 2) contain resonance signals for the protons of the benzene ring ($\delta=6.85\text{--}7.25$ ppm) and the cyclopropane group ($\delta=0.75\text{--}1.75$ ppm).

In the NMR spectra of the copolymers obtained at different molar ratios, there are no signals at $\delta=5.7\text{--}6.4$ ppm corresponding to the double bonds of the vinyl group of the comonomers, which indicates the occurrence of copolymerization with the opening of precisely these double carbon bonds.

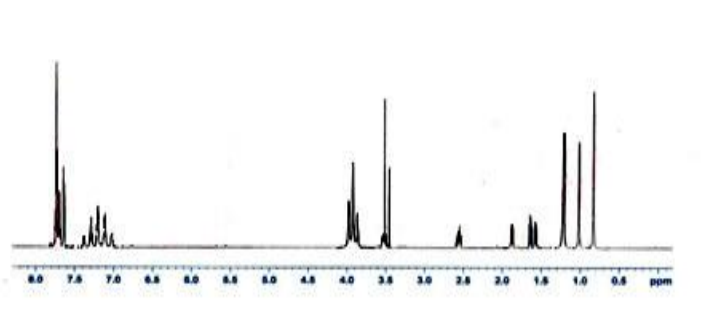


Fig.2. NMR spectra of a film of copolymer CMCP with MMA

To assess the polymerization activity of CMCP and MMA, the constants of the relative activity of monomers were calculated from the compositions of the initial monomer mixture by the Mayo-Lewis method using the Fineman-Ross linearization technique. Factors of specific activity of monomers and polarity of radicals are calculated within the Alfrey-Price Q-e scheme [8].

The values of copolymerization parameters are presented in table 1.

The values of the relative activity constants of the monomers indicate a higher reactivity of CMCP compared to MMA ($r_1 > r_2$), which is obviously associated with the influence of a substituent on the cyclopropane ring (chloromethyl fragment), which determines the high reactivity of the monomer.

The value of the product ($r_1 \cdot r_2 < 1$) indicates the relative propensity of monomer units to alternate.

The Q_1 and e_1 values indicate an increased conjugation in the CMCP monomer associated with the introduction of a chloromethyl moiety into cyclopropylstyrene.

Table 1. Copolymerization of CMPC (M_1) with MMA (M_2)

Composition of the initial mixture, mol. %		Composition of copolymers, mol. %		r_1	r_2	Q_1	e_1	$r_1 \cdot r_2$	Microstructure of copolymer		
M_1	M_2	m_1	m_2						L_{M_1}	L_{M_2}	R
10	90	22	88.0	1.04	0.33	1.208	-0.51	0.343	1.03	4.24	33.7
25	75	37.5	62.5						1.42	2.12	55.4
50	50	62.0	38.0						2.13	1.25	57.0
75	25	78.6	21.4						4.08	1.03	32.2
90	10	91.69	8.31						10.55	1.73	15.3

The fact that the influence of a substituent is transferred through the cyclopropane ring to the electron density of the double bond of the vinyl group of styrene is confirmed by UV spectroscopic studies in [9].

Different values of the copolymerization constants of CMCP and MMA lead to a change in the ratio of monomers in the reaction mixture during copolymerization, which is the cause of compositional inhomogeneity and the formation of a copolymer with a different chain microstructure.

Based on the values of the copolymerization constants, the probabilities of formation of various sequences of units in the copolymer macromolecule were calculated.

As you can see from tab. 1, the length of blocks L_{m1} increases with an increase in the mole fraction of CMCP in the copolymer composition. The blocking parameter R decreases from 33.7 to 15.3% with an increase in the block length from 1.03 to 10.55 links. The maximum value of the block parameter ($R=57\%$) is achieved at a ratio of initial monomers of 0.5:0.5 mol. shares.

By selecting certain compositions of monomer mixtures, it is possible to carry out the directed formation of the microstructure of copolymers, which is one of the most promising ways to modify their properties.

The peculiarity of the structure of the synthesized copolymer, namely the presence of a cyclopropane ring and a chloromethyl fragment in the macromolecule units, led to the study of its photochemical structuring, which was carried out according to the procedure described in [5].

Crosslinking is performed photochemically using UV irradiation.

Under UV irradiation, the film from the resulting copolymer passes into an insoluble three-dimensional state by means of a photocrosslinking reaction between functional photosensitive groups (cyclopropane and chloromethyl) located in the side chain of the macromolecule.

IR spectroscopic studies have studied the process of structuring the resulting copolymer.

Depending on the exposure time (10-15 min), the intensities of the maxima of the absorption bands characteristic of the cyclopropane ring ($1030-1035\text{ cm}^{-1}$) and the double bond (1635 cm^{-1}) decrease significantly (fig. 3).

Therefore, structuring occurs due to the opening of the cyclopropane ring and the double bond in combination with the carbonyl group and chlorine in the chloromethyl fragment.

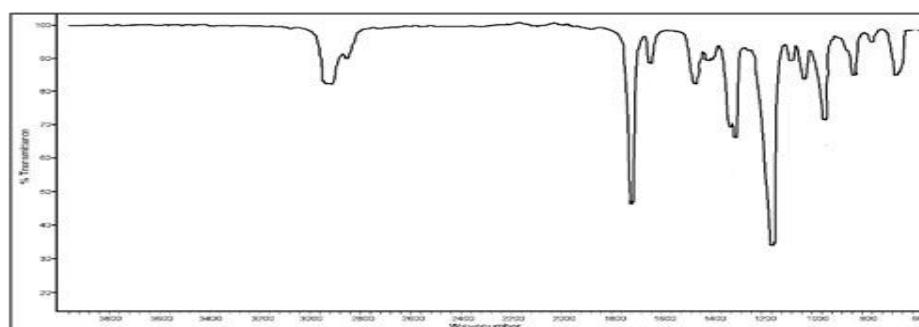


Fig.3. IR spectra of a CMCP with MMA

The improvement in the relative photosensitivity of the copolymer ($56.7\text{ cm}^2\text{ J}^{-1}$) is obviously associated with the activation of the double bond due to the adjacent carbonyl group in the direction of photocrosslinking reactions.

A distinctive feature of the resulting copolymer is its high refractive index, which opens up the possibility of using it in optics.

The refractive index of the copolymer is $n_D^{20} = 1,6013$.

Thus, as a result of the work performed, a new copolymer based on CMCP and MMA was synthesized, which has high photosensitivity, a high refractive index, good adhesion to substrates, and low defectiveness of copolymer films.

Conclusions

The radical copolymerization of 2-chloromethyl 1-(p-vinylphenyl)-cyclopropane with methyl methacrylate has been studied, the copolymerization constants have been determined, and the Q-e parameters of the Alfrey-Price scheme have been calculated.

The structuring process was studied and it was found that the synthesized copolymer has a high photosensitivity ($56.7 \text{ cm}^2 \cdot \text{J}^{-1}$) and a high refractive index due to the presence of photoreactive groups of different chemical nature (cyclopropane ring and chloromethyl fragment) in the macromolecule, which makes it possible to use copolymer as a photosensitive basis for negative-type photoresists and in optics.

REFERENCES

1. Serova V.N. *Optical and other materials on the basis of transparent polymers*. KSTU, 2010.
2. Dirix Y., Tervoort T. A., Bastiaansen C. *Optical properties of oriented polymer/dye polarizers*, *Macromolecules*, Vol. 28, No. 2, p. 486–491, 1995.
3. Lai H., Peng X., Li D L., Xiao Zhu P. *Novel monomers for photopolymer networks*, *Progress in Polymer Science*, Vol. 128, p. 101529-101533, 2022.
4. Bagheri A., Jin J. *Photopolymerization in 3D Printing*, *ACS Applied Polymer materials*, Vol. 1, No. 4, p. 593–611, 2019.
5. Guliyev K.G., Rzayeva A.E., Mamedli S.B., Khamedova U.A., Nurullayeva D.R., Guliyev A.M. *Synthesis and Polymerization of p-(vinyl phenyl)-2-chloromethylcyclopropane*, *World Journal of Research and Review (WJRR)*, Vol. 5, No. 5, p. 01-05, 2017.
6. Zilberman E.N. *Microstructure parameters of multicomponent copolymers*, *High molecular comp.*, V. 21B, No. 1, p.33, 1979.
7. Guliyev K.G., Sadygova A.İ., Rzayeva A.E., Aliyeva A.M. *Modification of polyvinyl alcohol with the aim of creation of photosensitive cyclopropane-containing material*, *PPOR*, Vol. 20, No. 2, p. 150-156, 2019.
8. Xem D. *Copolymerization*. Chemistry Publishing House, 1971.
9. Guliev K.G., Ponomareva G.Z., Mamedli S.B., Guliev A.M. *Ultraviolet absorption spectra of 2-substituted-1-(p-vinylphenyl)cyclopropanes*, *J. Structural Chemistry*, Vol. 50, No. 4, p. 693-695, 2009.

UOT: 541.15:541.183:620.3

PACS: 82.30.Qt

RADIOLYSIS OF NANOBENTONITE POREWATER IN PRESENCE OF OXYGEN

M.K. ISMAYILOVA¹, I. I. MUSTAFAYEV¹, F.N. NURMAMMADOVA²

¹Institute of Radiation Problems Azerbaijan National Academy of Sciences,

Institute of Radiation Problems,
Baku, Azerbaijan, AZ 1143 Baku,
Azerbaijan, B.Vahabzadeh str. 9..

²Baku Engineering University
ismayilovamehpara@gmail.com

ABSTRACT

In the present work, the effect of the chemical action of ionizing radiation on nanoclays is discussed. In the radiolysis of pore water under the influence of ionizing radiation, the dominant role should be attributed mainly to hydronium ions (protonated water molecules H_3O^+). The effect of ionizing radiation on nanobentonite was studied in the presence of oxygen. The article is devoted to a discussion of how ionizing radiation, passing through nanoclays, produces, or rather begins to produce, chemical effects. It was used Infrared spectroscopy as the method for determining structural responses of natural clay from the Alpoid deposit in the Republic of Azerbaijan, to gamma rays exposure. It is of great interest for the study of the influence of the role of active centers of clay minerals in the adsorption interaction in the presence of gamma irradiation.

Key words: nanoclay, ionizing radiation, protonated water molecules H_3O^+ , infrared spectroscopy, active centers.

РАДИОЛИЗ ПОРОВОЙ ВОДЫ НАНОБЕНТОНИТА В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА

РЕЗЮМЕ

В настоящей работе обсуждается эффект химического действия ионизирующих излучений на наноглины. В радиолизе поровой воды под воздействием ионизирующего излучения доминирующую роль следует приписать преимущественно ионам гидроксония (протонированным молекулам воды H_3O^+). Воздействие ионизирующего излучения на нанобентонита исследовано в присутствии кислорода. Статья посвящена обсуждению того, каким образом ионизирующие излучения, проходя через наноглины, производят, точнее, начинают производить химические действие. Для исследования нанобентонитовой глины из месторождения Алпойд в республике Азербайджан, применили метод инфракрасной спектроскопии. Большой интерес представляет исследование влияния роли активных центров глинистых минералов в адсорбционном взаимодействии в присутствии гамма облучения.

Ключевые слова: наноглина, ионизирующее излучение, протонированные молекулы воды H_3O^+ , инфракрасная спектроскопия, активные центры

NANOBENTONITİN MƏSAMƏ SUYUNUN OKSİGENİN

XÜLASƏ

Təqdim edilən məqalədə ionlaşdırıcı şüalanmanın nanogilin tərkibinə kimyəvi təsiri müzakirə olunur. İonlaşdırıcı şüalanmanın təsiri altında məsamə suyunun radiolizində dominant rol əsasən hidroksonium ionlarına (protonlaşdırılmış H_3O^+ su molekullarına) aid edilməlidir. İonlaşdırıcı şüalanmanın nanobentonitə təsiri oksigenin iştirakı ilə tədqiq edilmişdir. Məqalə nanokillərdən keçən ionlaşdırıcı şüaların hansı kimyəvi təsirlər yaratdığına, daha doğrusu, radiokimyəvi proseslərin baş verməsinin müzakirəsinə həsr edilmişdir. Azərbaycan Respublikasında Alpoid yatağına məxsus olan nanobentonit gilinin tədqiqi üçün infraqırmızı spektroskopiyaya üsulundan istifadə edilmişdir. Qamma şüalanmanın təsiri altında gedən radioliz prosesində gil minerallarının aktiv mərkəzlərinin rolunun təsirinin öyrənilməsi böyük maraq doğurur.

Açar sözlər: nanogil, ionlaşdırıcı şüalanma, protonlaşdırılmış H_3O^+ su molekulları, infraqırmızı spektroskopiyaya, aktiv mərkəzlər.

INTRODUCTION

In 2018, China was the top producer of bentonite, with almost a one-quarter share of the world's production, followed by the United States and India. Total worldwide production was 24,400,000 metric tons of bentonite and 3,400,000 metric tons of fuller's earth [1-3].

Most high-grade natural sodium bentonite is produced from the western United States in an area between the Black Hills of South Dakota and the Bighorn Basin of Wyoming, and the Tokat Resadiye region of Turkey. Mixed sodium/calcium bentonite is mined in Greece, Australia, India, Russia, and Ukraine. In the United States, calcium bentonite is mined primarily in Mississippi and Alabama. Other major locations producing calcium bentonite include New Zealand, Germany, Greece, Turkey, India, and China [1].

Bentonite is rich in montmorillonite, which is a nanostructured and nanoporous member of smectite group. Mineralogical and physicochemical properties of bentonites play a key role in choosing appropriate bentonites for different applications. Based on their chemical composition and particle morphology, clays are organized into several classes such as smectite, chlorite, kaolinite, illite and halloysite [4 -7]. The most common plate-like montmorillonite (MMT) nanoclay (smectite) consists of approximately one nm thick aluminosilicate layers surface-substituted with metal cations and stacked in approximately 10 μm sized multilayer stacks [4,8,9]. Clays and modified clays have been found particularly useful for adsorption of heavy metals. Clays have received attention as excellent adsorbents of As, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mn, Ni, and Zn in their ionic forms from aqueous medium. The adsorption capacities differ from metal to metal and also depend on the type of clay used. For this research, raw bentonite was used from the Alpoid deposit in Azerbaijan. Alpoid bentonite deposit which excels considerably in quality such bentonite deposits as in Greece, Turkey, India and China and is equal to the benchmark Wyoming bentonite. Alpoid deposit is located in a northwest part of the Gazakh region. It is one of the high-quality natural sodium bentonite deposits in the world and is represented by one flat-lying seam with no poor rocks inside. It relates to sedimentary type formed as a result of continental – lacustrine conditions. The deposit is represented by montmorillonite and hydromica-montmorillonite clay [It is one of highest quality natural sodium bentonite deposits in the world. The deposit consists of montmorillonite and hydromica-montmorillonite clay [10].

It is necessary to pay a special attention to radioactive stability of clay minerals, which interlayer bonds usually results from unlike charged surfaces, or cations, which are between the same charged layers. Similar bonds are easily broken down when exposed to radioactive irradiation simultaneously with the structural bonds existing between mineral particles. Change in valent bond vibrations of Si-O and Al-O inside a layer up to its fracture is observed on long-term radioactive exposure. Besides there is dehydration of crystallization water, and structural water in the form of OH- groups from the crystal lattice. The removal of crystallization impact of chemical, physical-chemical and physical and mechanical properties of clays, the removal of structural water leads to a complete fracture of clay minerals. Na-bentonite clay from Alpoid (pH = 10) may be compared with Cambrian blue clays. Because being part of clay minerals of Lower Cambrian blue clays are represented by high-alkaline minerals, interlayer links destruction will take place at low enough radiation doses [4, 9, 11]. This paper aims to reveal the useful industrial aspects of montmorillonite

group of clays using as a catalyst after gamma-rays activation. A comparative study of modified characteristics of clay samples has been explored based on industrial requirements.

EXPERIMENTAL PART

The clay samples were taken from the Alpoid deposit [10].

The morphology of the nanostructured was studied with scanning electron microscopy (SEM from ZEISS, Leo 1530 VP). The raw bentonite clay sample used in these experiments has nanostructured composition with particle size in the range of $55 \leq d \text{ [nm]} \leq 175 \text{ nm}$ [4,9,10].

Clay samples were packed in a closed Pyrex glass container. The bentonite clay samples were irradiated with gamma radiation from the ^{60}Co isotope under static conditions, within glasses tubes at room temperature. The dose rate was 10.5 rad/s. The irradiated and unirradiated samples were characterized by FT-IR spectroscopy. Spectrophotometric measurements were performed in a VARIAN 640-IR spectrophotometer in the $4000 \dots 400 \text{ cm}^{-1}$ region. Reaction conditions: Given amount of nanobentonite sample (2 g) was added in glass containers and closed, then subjected to various doses of radiation energy (from 1 to 260 kGy). Irradiation was performed at room temperature under an environmental atmosphere.

RESULTS and DISCUSSION

Detailed molecular structure of pure montmorillonite, the best known end-member of the smectite group was taken from the literature [12-14]. The interlayer space between two successive TOT layers is filled with hydrated cations (mainly Na^+ and Ca^{2+} ions) compensating the negative electrical charges of the TOT layers and with water molecules causing the interlayer expansion (Figure 1).

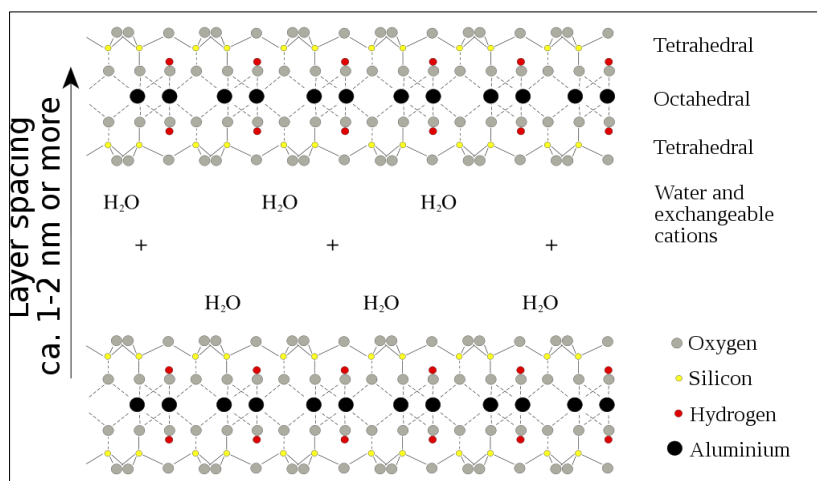


Figure1. Montmorillonite structure

The values of interlayer thickness and water content from the literature is shown in table. The specific volume is calculated from the measured (or calculated) number of water molecules per unit cell and the volume of the interlayer space ($a \times b \times (d_{001} - c^*)$), where c^* is the thickness of the TOT (Tetrahedra- Octahedra- Tetrahedra) layer (10^{-9} nm for divalent cations and K^+ , $0.96 \times 10^{-9} \text{ nm}$ for lighter alkalis). The TOT structure (Figure 2) of clay minerals, where T stands for the tetrahedral layer (mainly Si) and O stands for the octohedral layer (mainly Al)

. The density is relative to pure water with a specific volume of $3.00 \times 10^{-29} \text{ m}^3/\text{mol H}_2\text{O}$. In between, the spacing and number of water molecules per water-layer varies gradually, suggesting mixed-layer formation and a complicated distribution of the water over hydration water associated with the exchangeable cation and free water [15]. Table shows that the density of water in the interlayer space is smaller than of bulk water, except for the value extracted from Pitteloud et al. [16]. When spacing increases, it approaches 1, but not in the MD (modular dynamics) calculations of Karaborni et al [17]. The XRD results are more consistent and show that water starts with hydrating the cation and that the structure expands then slightly. With increasing humidity, and as more water enters the interlayer space (displacing the gas molecules from the laboratory atmosphere if not pumped vacuum), the relative density increases until a threshold value is reached where the structure converts from the 1- to the 2-layer hydrate. With Na^+ as exchangeable cation, the structure expands further into the 3-layer hydrate when the RH increases above 85 % [18]. With increasing spacing, the interlayer water can be expected to gain the density of free water, as observed in the XRD studies. Thus, the decreasing density calculated by Karaborni et al. and others [19] may be an artifact that is associated with approximations in the MD simulations [20]. In the model for calculating the distribution of the porosities, it was assumed that the density is 1 kg/L ($f_{\text{dens}} = 1$), and that may look erroneous given the results in Table. However, the XRD measurements are done at less than 90 % relative humidity, corresponding with activity of water less than 0.9. On the other hand, in free porewater in which the ionic strength is below 1, the activity of water is close to 1 and hence, the assumed density may be realistic.

Table. The values of interlayer thickness and water content

Author	mol H ₂ O/ unit cell	dm (nm)	V _{sp} (10 ⁻²⁹ m ³ / mol H ₂ O)	relative density	Cation (no of water layers)	Method
Pitteloud, 2000	3.9	1.20	2.90	1.03	Na (1W)	Neutron diffraction
Ferrage, 2007	0.5	1.17	0.16	0.19	Ca (1W)	XRD
	3	1.26	4.10	0.73	Ca (1W)	
	5.5	1.50	4.26	0.70	Ca (2W)	
	7	1.52	3.53	0.85	Ca (2W)	
Ferrage, 2005b	2.8	1.23	4.56	0.66	Na (1W)	XRD
	4.5	1.26	3.10	0.96	Na (1W)	
	6.4	1.54	4.29	0.70	Na (2W)	XRD
	7	1.55	3.95	0.76	Na (2W)	
Karaborni, 1996	4.30	1.25	3.19	0.94	Na (1W)	Molecular dynamics calculations
	7.60	1.55	3.67	0.81	Na (2W)	
	9.10	1.83	4.52	0.66	Na (3W)	

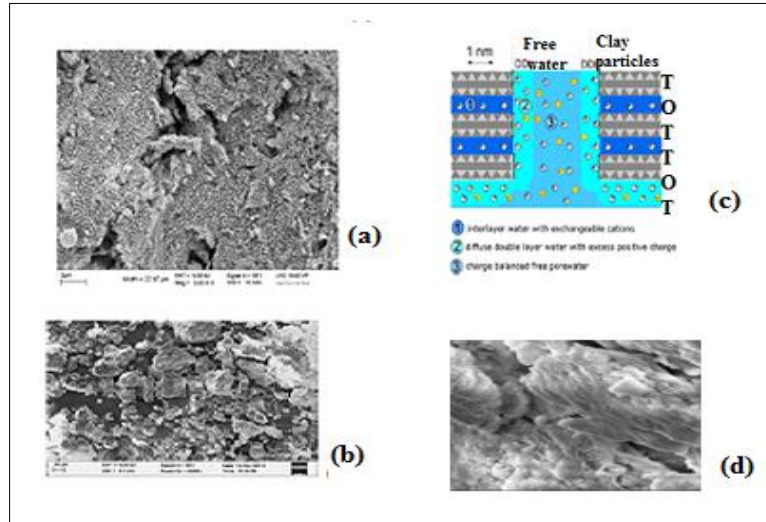
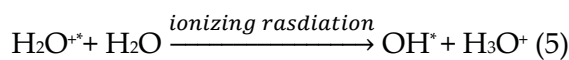
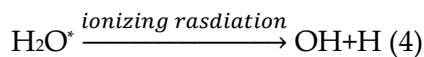
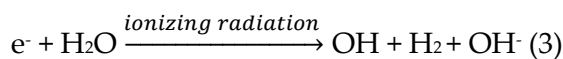
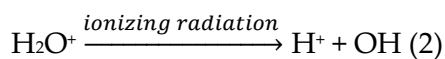
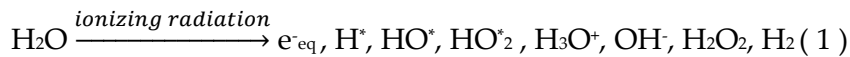


Figure 2. Illustrations of the bentonite structure and porosity types. (a) -SEM overviews of magnification : 5000 X and (b) - 500 X of samples bentonite clay; (c) - tetrahedral-octahedral-tetrahedral coordination of oxygen around cations in the structure; d)- layer structured agglomerates of sodium bentonite from Alpoide deposit.

The tetrahedral-octahedral-tetrahedral coordination of oxygen around cations in the bentonite structure taken from the literature[21]. A sketch of water in montmorillonite showing the heterogeneous distribution of anions and cations in three water types. Interlayer water has cations only, diffuse double layer water has an excess of cations, and free porewater is charge-neutral. TOT indicates the tetrahedral-octahedral-tetrahedral coordination of oxygen around cations in the structure of sodium-bentonite.

Based on FTIR spectrum analysis, where radiolysis of nanobentonite takes place in presence of oxygen , experimnets show that between 1 and 260 kGy doses there is an insignificant destruction of a solid phase of clays and radiolysis of pore water.

The water radiolysis process leads to formation the following primary products [22].

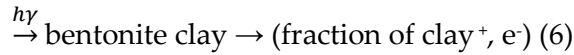


As a result of water radiolysis with a beam of gamma-radiation, it occur excitation and ionization of water molecules, phenomenon that leads to the formation of various ion species, radicals and new molecules- radical theory of water radiolysis [23-25]. The released water molecules in turn reacts with the another bentonite clay fracture. Also, attack of water molecules to excited benonite clay is not excluded. In this excited configuration of the catalyst, water molecules are subjected to Coulomb forces of attraction –repulsion of the ionic species in the clay structure.

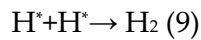
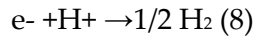
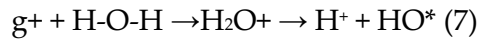
Under the action of gamma radiation, H-OH bonds in water molecules adsorbed on the catalyst surface will be easier to split towards non-adsorbed water molecules. Ionic species in

the composition of clay as Coulomb attraction – repulsion forces on the dipole water molecules, facilitating H-OH bonds break under the action of nuclear radiation.

In the case of sodium- bentonite clay, through the interaction of nuclear radiation on the surface, there might appear “charge carriers” e⁻ and fraction of clay⁺, namely:

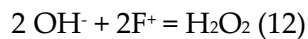
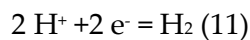
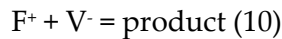


Water molecules can be broken down as it follows:



Sodium bentonite has a single water layer containing Na⁺ as exchangeable ions (with swelling properties). The surface defects formed in radiocatalytic reactions under the influence of ionizing beams play a key role in obtaining molecular hydrogen.

Under the effect of ionizing radiation valence electrons (F) and hole centers (V) form in bentonite clay crystals. As for relatively bigger sized (taking into account that bentonite clay’s particles size change in the range of $55 \leq d \text{ [nm]} \leq 175 \text{ nm}$) particles the electrons formed in bulk migrate to the surface, captured by the existing holes (V) on the surface and are recombined.



The relationship between pore water particles’ yield and radiolysis time shown in Figure 3 is based on literature data [26]. Analysis of presented date shows that in the radiolysis of pore water under the influence of ionizing radiation, the dominant role should be attributed mainly to hydronium ions (protonated water molecules H₃O⁺).

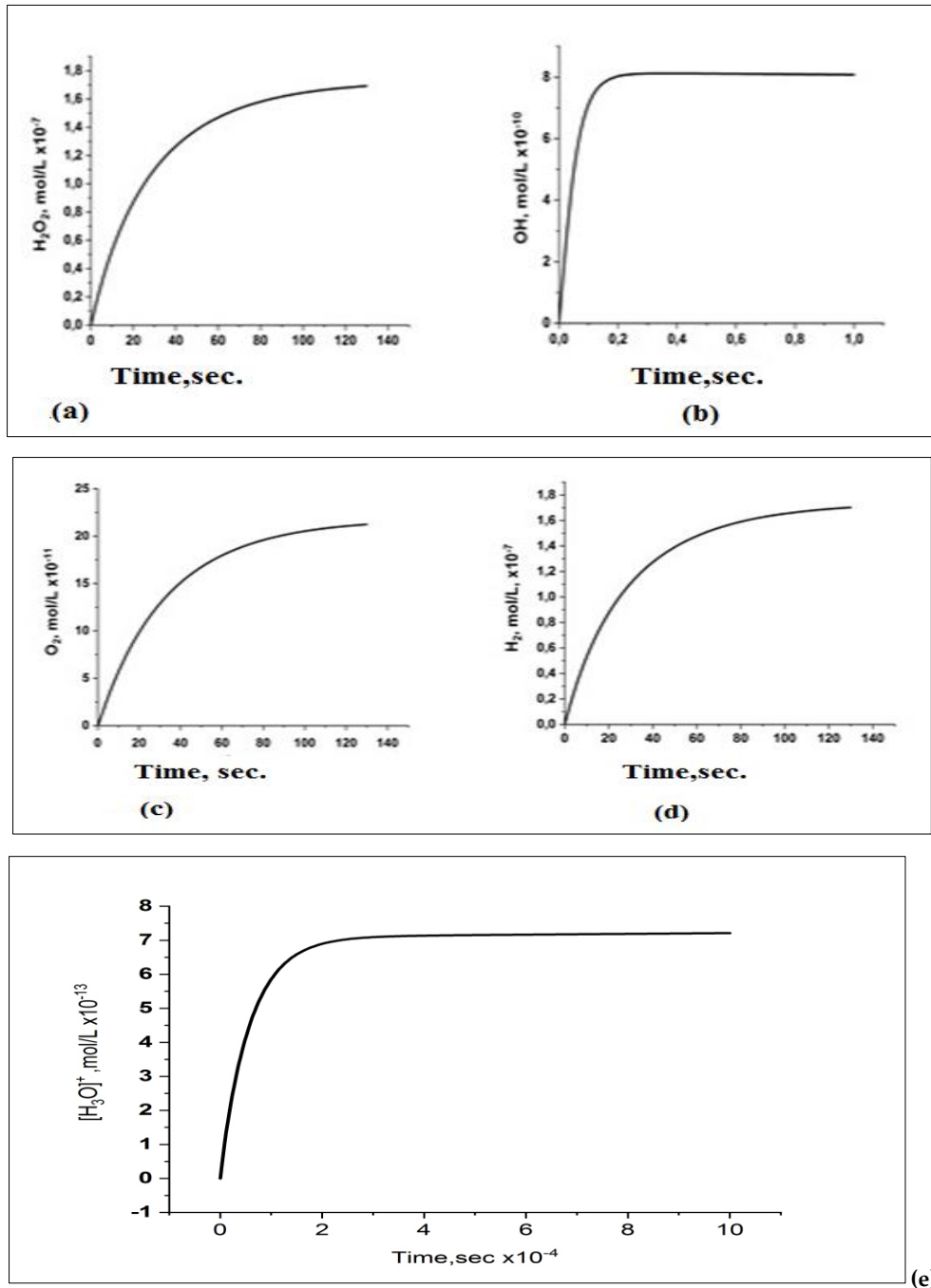


Figure 3. Radiolysis of bentonite's porewater:

- a) Time dependence for concentration or yield of H_2O_2 ;
- b) Time dependence for concentration or yield of OH;
- c) Time dependence for concentration or yield of O_2 ;
- d) Time dependence for concentration or yield of H_2 ;
- e) Time dependence for concentration or yield of H_3O^+ .

Conclusions:

- This study reveals the radiochemical characterization and catalytic behaviour of nano - sodium bentonite clay.
- In the radiolysis of pore water under the influence of ionizing radiation, the dominant role should be attributed mainly to hydronium (hydroxonium in traditional British English) ions (protonated water molecules H_3O^+).
- The novelty of this study is about sodium bentonite characterization and the results show the prominent behaviour with structural, elemental, morphological and radioanalysis.

REFERENCES:

1. Brown T.J., et al. World Mineral Production 2014–18. British Geological Survey, Nottingham, England, 2020.
2. Brown T.J et al. World Mineral Production 2014-18. British Geological Survey, Keyworth, Nottingham, 2019.
3. Brown T.J., et al. World Mineral Production 2007–11. British Geological Survey, Nottingham, England, 2013.
4. Ismayilova M.K. *Effects of gamma-irradiation on nanostructured Na-bentonite silicate layers at room temperature*, PAST. Vol.135, No 5, p. 51-56, 2021.
5. Nazir M.S., Kassim M.H., Mohapatra M.A. *Nanoclay Reinforced Polymer Composites*. Springer: Singapore, 2016, p. 35-55.
6. Ezquerro C. S., Gemma I.R., Cristina C. M., *Characterization of montmorillonites modified with organic divalent phosphonium cations*, Applied Clay Science, 111, 2015, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.03.022>.
7. Kumar A. , Lingfa P., Das S. K., Ahmed M. S., *Energy Recovery Processes from Wastes*, Springer Nature Singapore Pte Ltd., Vol.1, p. 213–224, 2020. <https://doi.org/10.1007/978-981-32-9228-4>.
8. Feng G., Saman A., Yinghui H., Yunpeng J. *A review of the synthesis and applications of polymer– nanoclay composites* , Appl. Sci. Vol. 8, No 9, p. 1696, 2018.
9. Ismayilova M.K., *Influence of energy transfer in the adsorbed state of the clay at the petroleum radiolysis under gamma radiation at room temperature* , Radiation effects and defects in solids. Vol. 175, No 5-6, p. 472-481, 2020.
10. Исмаилова М.К., Мустафаев И.И., *Применение рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для исследования бентонитовой глины из месторождения Алпод в Республике Азербайджан*, Химическая безопасность / Chemical safety science, Т.6, No2, С.258 – 264, 2022. DOI: 10.25514/CHS.2022.2.23017.
11. Mustafayev I.I., Ismayilova M.K., Nurmammadova F.N. *Evidence of radiocatalitic action of bentonite clay in petroleum formation: the role of dehydration reaction in hydrocarbons generation*, Scientific Collection Inter Conf, Vol.99, pp. 771-776, 2022. DOI: <https://doi.org/10.51582/interconf.19-20.02.2022> ojs.ukrlogos.in.ua , <https://ojs.ukrlogos.in.ua/index.php/interconf/issue/download/19-20.02.2022/719>.
12. Wagner J. F. Chapter 9: *Mechanical properties of clays and clay minerals*. In: Developments in Clay Science, 5, 347-381. 2013. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00011-0>.
13. CNRLT .Smectite: Definition of smectite, Earth that has the property of cleaning, 2022.
14. Gilles B., Razakamanantsoa A., Irini D. et al., *Swelling properties of natural and modified bentonites by rheological description*. Applied Clay Science. Vol.142, p.60–68, 2017. doi:10.1016/j.clay.2016.01.008.
15. Ferrage E., Logo E., Kirk C. et al. *A kinetic study of Ca-montmorillonite dehydration was performed based on information derived from X-ray diffraction*, American Mineralogist, Vol.92, No 7, p.989-993, 2007. doi:<https://doi.org/10.2138/am.2007.2570>
16. Pitteloud, C., Powell, D.H., Soper, A.K. and Benmore, C.J., *The structure of interlayer water in Wyoming montmorillonite studied by neutron diffraction with isotopic substitution*. Physica B, p. 276-278, 236-237, 2000.
17. Karaborni, S., Smit, B., Heidug, W., Urai, J. and Van Oort, E., *The swelling of clays: molecular simulations of the hydration of montmorillonite*. Science, Vol.271, p.1102 – 1104, 1996.

18. Bérend I., Cases J.-M., François M. et al. *Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonites. 2: The Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺ and Cs⁺ exchanged forms.* Clays and Clay Minerals, Vol.43, p. 324-336, 1995.
19. Marry V., Turq P., *Microscopic simulations of interlayer structure and dynamics in bihydrated heteroionic montmorillonites.* J. Phys. Chem. B, Vol. 107, p.1832–1839, 2003.
20. Young D.A., Smith D.E., *Simulations of clay mineral swelling and hydration: dependence upon interlayer ion size and charge.* J. Phys. Chem. B, Vol.104, p.9163-9170, 2000.
21. Wersin P., Van Loon L.R., Soler J.M. et al. *Long-term diffusion experiment at Mont Terri: first results from field and laboratory data.* Appl. Clay Sci. Vol.26, p. 123-135, 2004.
22. Plötze M., Stengele R.H., Kahr G., *Alteration of clay minerals-gamma-irradiation effects on physicochemical properties.* Applied Clay Science, Vol. 201, p.195-202, 2003.
23. Majer V., Kupsch H., Grundlagen J., Verlag, ISBN: 3-446-13377-1: Munchen, p. 369-396, 1982.
24. Kiefer J. *Biologische strahlenwirkung*, Birkhauser Verlag: Basel, pp.105-107, 1989.
25. Jonah C.D., Rao B.S.M., *Radiation chemistry: present status and future trends*, Elsevier science B.V.: Amsterdam, pp. 145-162, 2001.
26. Pikayev A.K. *Modern radiation chemistry. Radiolysis of gases and liquids.* Nauka, Moskva, p.133-140, 1986.

UOT: 65.018.2:678.742.2:547.915

SİRKONİL KOMPLEKSİ VƏ (C₂H₅)₃Al KATALİTİK SİSTEMİ İŞTİRAKINDA ETİLENİN POLİMERLƏŞMƏSİ

ƏTAYI-HACIYEV K.Ş., XAMIYEV M.C.

Akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft Kimya Prosesləri İnstitutu,

Az 1025, Bakı, Xocalı pr. 30

mxamiyev@yahoo.com

XÜLASƏ

Neft turşusunun 180–200 °C/5 mm Hg st qaynayan fraksiyası əsasında sintez olunmuş sirkonil naftenat və birgə katalizator kimi trietilalüminium birləşməsindən ibarət kompleks katalitik sistem hazırlanmış və onların iştirakında etilenin polimerləşməsi prosesi tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, katalitik sistemin aktivliyi reaksiya şəraitindən asılı olaraq 6.18-26.3 kq PE / mol Zr × s⁻¹ təşkil edir. Alınan polimerlərin quruluşu İQ-spektroskopiyası, DTA və SEM analizi vasitəsilə öyrənilmiş bu məhsulların həm kristal, həm də amorf quruluşa malik olması müəyyən edilmişdir.

Açar sözlər: etilen, polimerləşmə, polietilen, sirkonium və sirkonil kompleksləri.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ ЦИРКОНИЛЬНОГО КОМПЛЕКСА И (C₂H₅)₃Al КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

РЕЗЮМЕ

Разработана комплексная каталитическая система, состоящая из цирконий нафтената, синтезированного на основе фракции нефтяных кислот, выкипающей при 180–200 °C/5 мм.рт.ст. и соединения триэтилалюминия в качестве сокатализатора, исследован процесс полимеризации этилена в их присутствии. Было установлено, что в зависимости от условий реакции, каталитическая активность системы составляет 6,18-26,3 кг ПЭ/мол Zr * ч⁻¹. Структура полученных полимеров было изучена с помощью ИК-спектроскопии, ДТА, СЕМ методов анализа. Было установлено, что эти продукты имеют как кристаллическую, так и аморфную структуру.

Ключевые слова: этилен, полимеризация, полиэтилен, комплексы циркония и цирконила.

POLYMERIZATION OF ETHYLENE IN THE PRESENCE OF ZIRCONYL COMPLEX AND (C₂H₅)₃Al CATALYTIC SYSTEM

ABSTRACT

A complex catalytic system consisting of zirconyl naphthenate synthesized based on the fraction of petroleum acid boiling at 180-200°C/5 mm Hg and triethylaluminum as a co-catalyst was developed. Process oligomerization of ethylene was investigated in the presence of this catalytic system. It was determined that the activity of the catalytic system is 6.18-26.3 kg PE / mol Zr × s⁻¹ depending on the reaction conditions. The structure of the obtained polymers were examined by IR-spectroscopy, DTA and SEM analyzes and it was determined that these products had both crystalline and amorphous structures.

Keywords: ethylene, polymerization, polyethylene, zirconium and zirconyl complexes.

Giriş

Məlumdur ki, etilenin polimerləşməsi prosesi ən vacib neft – kimya proseslərindən biridir. Polietilen çox müxtəlif məhsullarda istifadə edilən termoplastikdir. Polietilen yumşaq və elastik, eləcə də sərt və ağır məhsul kimi istehsal edilə bilər və xarici mühit şərtlərinə və nəmə qarşı davamlılıq, zərbəyə və şaxtaya dözümlülük, dielektrik xüsusiyyətli olması ilə seçilir. Əsasən gündəlik tələbat məhsullarında, qablaşdırmada, polimer borular, izoləedici materiallar, polietilen toz (termoyapışqan kimi), hərbi zireh, plastik qutular, mətbəx əşyaları,

uşaq oyuncaqları və s. istehsalında istifadə olunur. Termoplastik material olduğu üçün təkrar istehsalə yararlıdır. Polietilen səmərəli xammal olduğu üçün il ərzində global polietilen istehsalında ümumi xam neft və təbii qazın bir faizdən də az hissəsi istifadə olunur [1,2].

Polietilen etilenin yüksək təzyiqlə (100 – 400 MPa) radikal, aşağı yaxud atmosfer təzyiqində (3 – 15 MPa) ion polimerləşmə reaksiyası ilə alınır. Bu mexanizmlərin hər biri fərqli tipdə polietilen alınmasını həyata keçirir [3].

Polietilenin ən əsas alınma üsullarından biri də, metalkompleks katalizdir. Etilenin radikal sistemlərdə geniş miqyasda polimerləşmə prosesi aparılmasına baxmayaraq, tələb olunan quruluşa malik polimer almaq üçün ən vacib istiqamətlərdən biri metalkompleks katalizatorlar iştirakında polimerləşmədir. Bu istiqamət üzrə liqandın təbiətinin, metalın, alüminium üzvi birləşmələrin dəyişdirilməsi ilə istənilən quruluşa malik polimerlər almaq mümkündür. Son zamanlar dünyada tərkibində Ti, Zr, Ni, V kimi keçid metallar saxlayan kompleks katalitik sistemlər iştirakında etilenin polimerləşmə prosesi geniş tədqiq edilmişdir [4-9]. Akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunda etilenin polimerləşməsi üçün calanmış ion maye liqandlı yeni əlverişli katalitik sistemlər işlənilib hazırlanmışdır [10-13].

Təqdim etdiyimiz məqalədə neft turşusunun 180 – 200 °C/5 mm Hg st - da qaynayan fraksiyası ilə ZrOCl₂·8H₂O – in qarşılıqlı təsirindən sintez olunmuş sirkonil naftenat (SN3) və birgəkatalizator kimi trietilalüminiumdan ibarət kompleks katalitik sistem iştirakında etilenin polimerləşməsi prosesinin tədqiqinin nəticələri verilmişdir.

Təcrübi hissə

Etilenin polimerləşmə prosesində istifadə olunan kompleks katalizatorların komponentləri inert atmosferində susuzlaşdırılmış həlledicilərdən istifadə etməklə aparılır. Neft turşusunun (NT) müxtəlif fraksiyaları əsasında sirkonil naftenatların sintezi müvafiq metodikaya uyğun olaraq həyata keçirilmişdir. Sintez olunmuş metal komplekslərin quruluşları müxtəlif analiz üsulları ilə öyrənilmiş və alınmış nəticələr əvvəlki işlərimizdə öz əksini [14, 15] tapmışdır. Sirkonil naftenatlardan - SN3 180–200 °C/5 mm Hg st qaynayan neft turşusu fraksiyasından sintez edilmişdir. ZrO(RCOO)₂ ümumi formuluna malik olan bu birləşmə üzvi həlledicilərdə yaxşı həll olan, su və spirtə həll olmayan ağ rəngli toz halında amorf birləşmədir.

Etilenin polimerləşmə prosesi həcmi 200 ml olan maqnit qarışdırıcısı ilə təchiz olunmuş reaktorda (avtoklavda) aparılır. Avtoklav toluol və aseton ilə yuyulur və vakuuma qoşularaq 1 – 1,5 saat müddətində onun köynəyinə verilən isti su ilə qızdırılaraq qurudulur. Reaktor vakuum altında qurudulduqdan sonra reaktora inert qaz (azot) verilir. Katalizator komponenti olan sirkonium birləşməsi azot altında həlledicidə (toluol və ya o-ksilol) həll edilir və reaktora yerləşdirilir.

Katalitik sistemin digər komponenti olan birgəkatalizator kimi istifadə olunan trietilalüminium azot altında müvafiq mol nisbətində əlavə olunandan sonra reaktor inert qaz altında bağlanılır. Reaktor reaksiya aparılan temperatura kimi qızdırılır, katalizator komponentləri maqnit qarışdırıcısı ilə qarışdırılır və reaktora etilen verilir. Reaktordakı etilenin təzyiqinə manometr vasitəsi ilə nəzarət edilir. Alınan polimer məhsul distillə suyu və spirtlə yuyularaq katalizatordan təmizlənir və qurudulur.

Etilenin polimerləşmə məhsulu İQ – spektroskopiyası, differensial termiki analiz (DTA) və skanedici elektron mikroskopu (SEM) analiz üsulları ilə tədqiq edilmişdir.

Alınmış polimerlərin İQ spektrləri Almaniyanın Bruker firmasının Furiye spektrometri-nin $400 - 4000\text{cm}^{-1}$ işçi sahələrində çəkilmişdir.

Polimerlərin termiki davamlığı NETZSCH şirkətinin Jupiter 449F3 markalı analizatoru-nun istifadəsi DTA analizi ilə tədqiq edilmişdir.

Alınmış polietilenin səthinin quruluşu isə SEM analizatoru ilə tədqiq edilmişdir.

Nəticələr və onların müzakirəsi

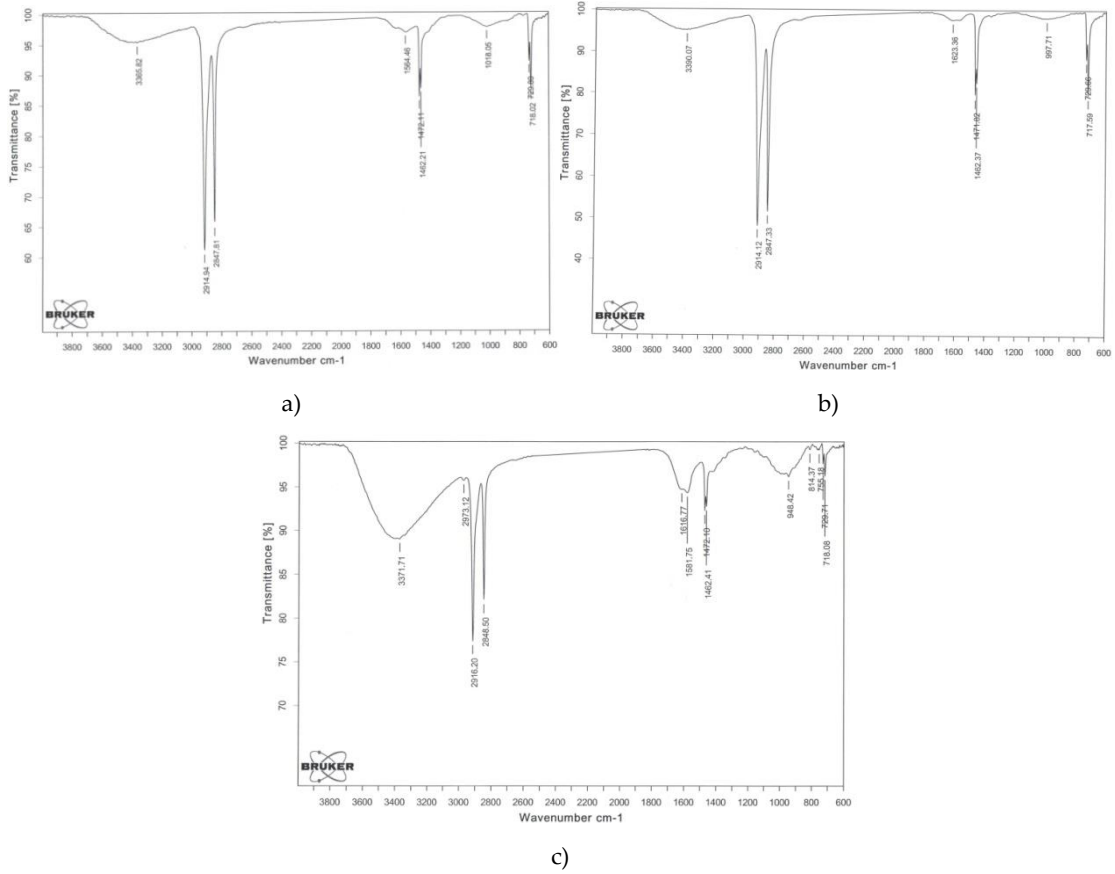
Sintez edilmiş SN3 kompleksi və trietilalüminiumdan ibarət kompleks katalitik sistem iştirakında etilenin polimerləşməsi prosesi zamanı alınan polimer məhsullara temperaturun təsiri öyrənilmiş və alınmış nəticələr cədvəl 1 – də verilmişdir.

Cədvəl 1. SN3 katalitik sistem iştirakında etilenin polimerləşməsi

№	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$	Al:Zr (molyar nisbəti)	P_{atm}	T, °C	Həlləddici	Rekasiyam üddəti, dəq.	Katalitik sistemin aktivliyi	
							kq PE / mol Zr \times s ⁻¹	q PE/ q Zr \times s ⁻¹
PE ₁	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$	1:100	13	90	o-ksilol	5	26,39	290
PE ₂	-	1:100	-	70	-	20	6,18	68
PE ₃	-	1:100	-	80	-	15	9,78	107,5

Cədvəldən göründüyü kimi etilenin polimerləşməsi zamanı alınmış polimer məhsul reaksiyanın aparılma şəraitindən birbaşa asılıdır. Katalizatorun aktivliyi 70°C temperaturda 6,188 kq PE /molZr \times s⁻¹ olduğu halda, 90 °C temperaturda 26,39kq PE /molZr \times s⁻¹ olmuşdur.

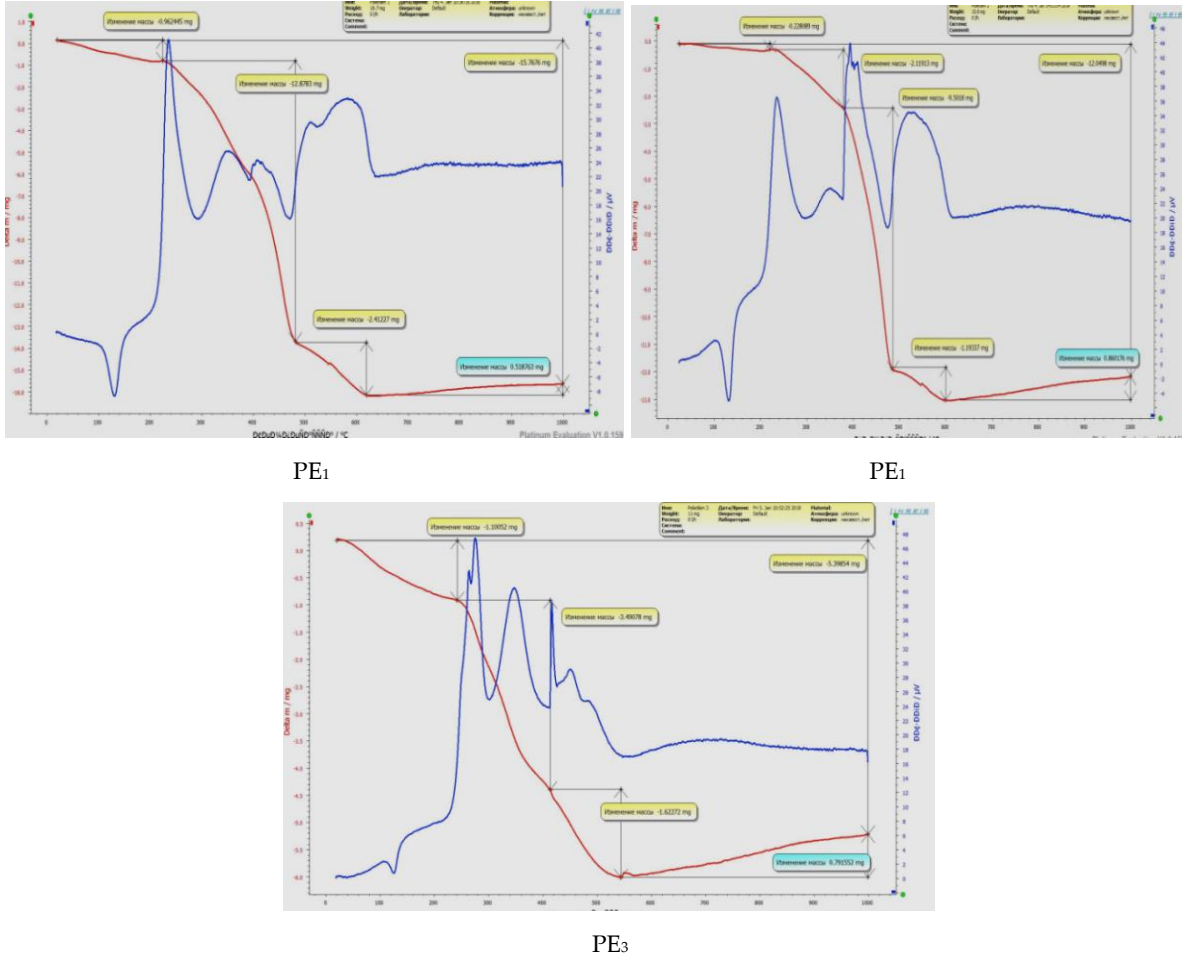
SN3 və $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ – dan ibarət kompleks katalitik sistem iştirakında, o – ksilol mühitində, 70, 80 və 90 °C reaksiya temperaturlarında etilenin polimerləşməsi məhsulunun İQ spekrləri şəkil –1 –də verilmişdir.



Şəkil 1. Polietilenlərin (a-PE₁, b-PE₂, c-PE₃) İQ spektrləri

Spektrdən görüldüyü kimi, alınan polimer məhsulda 718 cm^{-1} və 729 cm^{-1} $[-CH_2-CH_2-]$ qrupunun C-H rabitəsinin valent rəqslərinə, 1471 , 2847 və 2914 cm^{-1} udulma zolaqları isə C-H rabitəsinin deformasiya rəqslərinə uyğun gəlir.

Həmçinin, etilenin polimerləşməsi yolu ilə alınan polietilenlər DTA analizi vasitəsilə ilə identifikasiya edilmiş və spektrlər şəkil 2-də verilmişdir.



Şəkil 2. Sintez olunan polietilenlərin DTA ayriləri

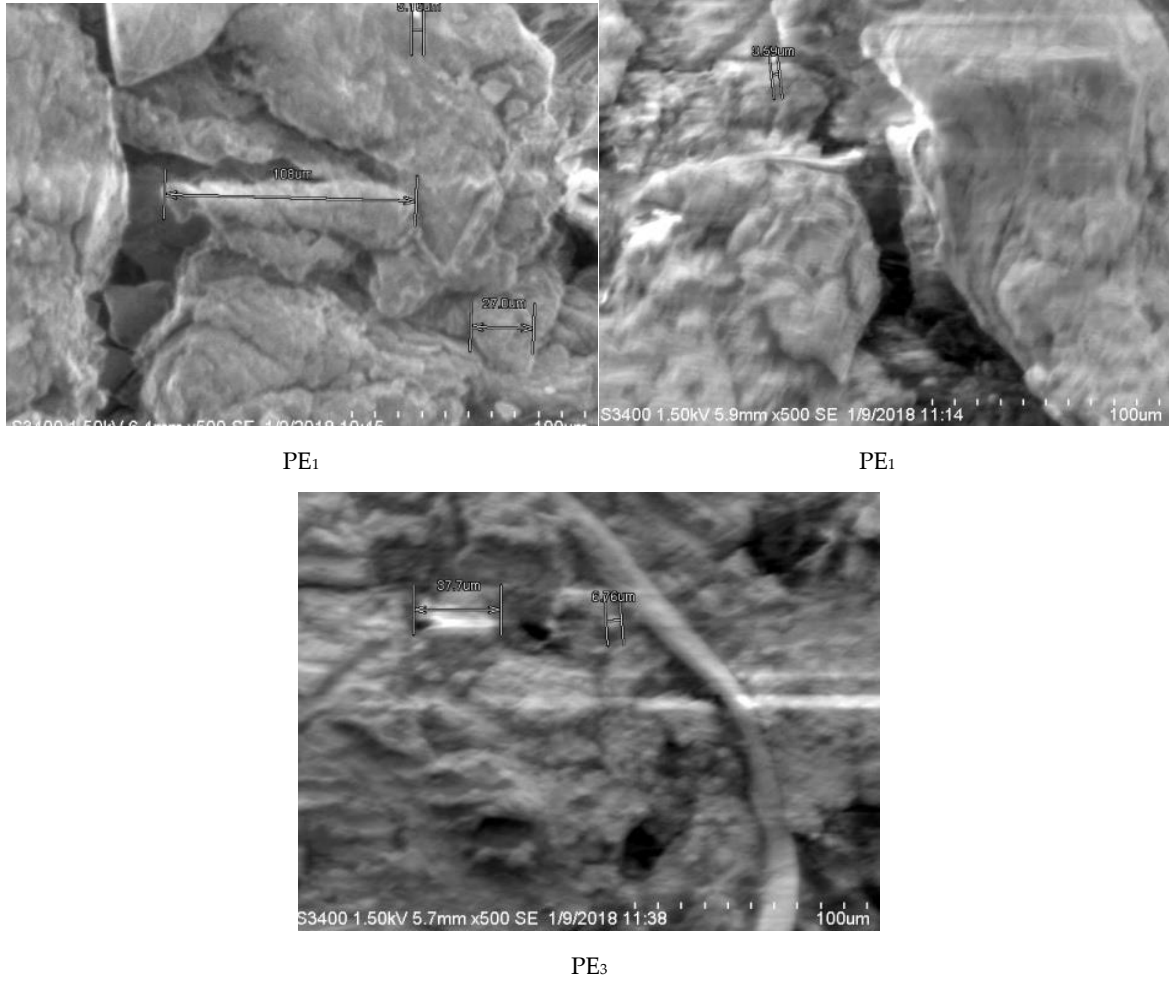
Polietilenlərin istilik – fiziki xassələri tədqiq edilmiş və alınmış nəticələr cədvəl – 2 –də verilmişdir.

Cədvəl 2. SN3 iştirakında alınan polietilenlərin istilik-fiziki xassələri

Nö	T _{ər.1}	T _{ər.2}	T _{ər.3}	Td.1	Td.2	Td.3	Td.4	Td.5	Td.6	Td.7	Td.8	Td.9
PE ₁	116,2	126,4	153,0	226,1	233,0	270,0	312,9	328,2	392,9	482,8	487,8	635,8
	ΔH _{ərimə} =106,1			ΔH _{destruksiya1} =846,18			ΔH _{destruksiya2} =937,80			ΔH _{destruksiya3} =1584,34		
PE ₂	118,5	129,6	150,1	218,7	230,2	279,4	384,1	386,2	425,4	486,8	492,0	611,4
	ΔH _{ərimə} =115,13			ΔH _{destruksiya1} =850,41			ΔH _{destruksiya2} =1723,95			ΔH _{destruksiya3} =1762,57		
PE ₃	118,3	126,8	141,7	254,8	367,6	296,6	430,2	429,7	421,1	318,8	336,5	388,8
	ΔH _{ərimə} =46,61			ΔH _{destruksiya1} =1477,64			ΔH _{destruksiya2} =887,70			ΔH _{destruksiya3} =1212,13		

T_{ər.2} - ərimə temperaturudur °C ilə göstərilmişdir, T_{ər.1} və T_{ər.3} – uyğun olaraq ərimə başlanğıcı və sonudur °C ilə göstərilmişdir, Td. – destruksiya temperaturudur °C ilə göstərilmişdir, ΔH – qeyd olunan proseslərin entalpiyalarıdır və Coullqr ilə göstərilmişdir.

Sintez olunan polietilenlərin SEM vasitəsilə alınan mikrofotoları çəkilmişdir.



Şəkil 3. Sintez olunan polietilenlərin SEM vasitəsilə alınan mikrofotoları.

Şəkillərdən görüldüyü kimi alınan polimerlər həm sferolit kristal, həm də amorf quruluşların mövcudluğu ilə xarakterizə olunur.

Beləliklə, aparılmış tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, hazırlanmış katalitik sistemlər iştirakında “yumşaq sərəitdə” xətti quruluşa malik polietilen almaq mümkündür. Aparılmış tədqiqatlardan görüldüyü kimi etilenin polimerləşməsi prosesində katalitik sistemin tərkib hissəsi kimi yerli xammal mənbəyi olan təbii neft turşusunun ayrılmış fraksiyalarından və sirkonium xloridin alınması zamanə əlavə məhsul kimi alınan sirkonil xloriddən istifadə olunur. Digər tərəfdən məlum olduğu kimi sirkonil karboksilatların sintezi nisbətən sadədir. Bütün bunları nəzərə alaraq etilenin polimerləşməsi prosesində bu tipli katalizatorlardan istifadə olunması tədqiqat işinin praktiki əhəmiyyətini artırır.

ƏDƏBİYYAT

1. Dünyada polietilen və polipropilen istehsalı haqqında ARAYIŞ Vasif Bayraməliyev BAKI – 2015.
2. <http://www.polypark.az/hqo.html>.
3. O.H.Əkbərov, A.Ə.Əzizov, E.O.Əkbərov Yüksəkmolekullu birləşmələr kimyası “Bakı universiteti” nəşriyyatı, 366 s.
4. P.A.Charpentier, S.Zhu, A.E.Hamielec, Michael A.Brook. Continuous Solution Polymerization of Ethylene Using Metallocene Catalyst System, Zirconocene Dichloride/Methylaluminumoxane/Trimethylaluminum. Departments of Chemical Engineering and Chemistry, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada. p. 5074–5082, 1997.
5. Makoto Mitani, Kunihiko Oouchi, Michiya Hayakawa, Tohru Yamada, Teruaki Mukaiyama. Mono-aryloxy or mono-alkoxy zirconium complexes / methylaluminumoxane catalyst system in ethylene polymerization. v.34. 1995.
6. Mahsa Kimiaghalam, Hossein Nasr İsfahani, Gholam Hossein Zoohuri, Ali Keivanloo. Single and binary catalyst systems based on nickel and palladium in polymerization of ethylene, v.32, 09 November 2017.
7. J.Braz. Dual catalyst system composed by nickel and vanadium complexes containing nitrogen ligands for ethylene polymerization. Journal of the Brazilian Chemical Society. v.16, 2005.
8. Akshay Mehta, Gopal Tembe, Parimal Parikh, Girish Mehta. Titanasilsesquioxane-Alkylaluminum Catalyst System for Ethylene Polymerization. Applied Chemistry Department, S. V. National Institute of Technology, Surat, India. P.39 – 42, 2012.
9. Wei Wang, Changcheng Liu. A Novel Ti-based Non-metallocene Catalyst System for Ethylene Polymerization. American Journal of Polymer Science and Technology. Vol.1, No. 2, p. 15-17. 2015
10. Алиева Р.В., Азизов А.Г., Багирова Ш. Р., Мамедова Р.З., Калбалиева Э.С., Азизбейли. Г.Р. Новые неметаллоценовые катализаторы полимеризации этилена и механизм их действия. VII Российская Конференция (с международным участием) «Механизмы каталитических реакций». Санкт-Петербург, РФ, 2006, с. 184.
11. Aliyeva R.V., Azizov A.H., Kalbaliyeva E.S., Bagirova Sh.R, Mamedova R.Z, Vakshouri A.R. The New Non-Metallocene Type Ti-containing Catalysts with the Graft Ionic Liquid Ligands for Ethylene Polymerization. “Europacat-VIII”, Turku Abo, Finland, 2007.
12. Алиева Р.В., Азизов А.Г., Мартынова Г.С., Калбалиева Э.С., Вахшური Э.Р., Багирова Ш.Р., Азизбейли Г.Р. Полимеризация этилена в присутствии новых каталитических систем ионножидкостного типа. XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Москва, 2007. с. 1434.
13. Khanmetov A.A., Azizov A.H., Ibragimova. M.D., Kyliiev.B.V. Aliyeva R.V., Kalbaliyeva E.S., BagirovaSh.R., Mamedova R.Z. The multiple – site Nature of Ethylene polymerization catalysts based on Zirconil Carboxylates / Petroleum Chemistry, № 3, Vol. 47p. 196-203.2007.
14. Khanmetov A.A., Hacıyeva K.Sh., Xamiyev M.J., Alieva R.V., Azizbeyli H.R., Ahmedbekova S.F. Synthesis of zirconilnaphthenates based on oil acids and application as complex catalytic systems in the processes of olygomerization (polymerization) of ethylene. Azerbaijan Chemical Journal, №3, p.91, 2018.
15. Vagif Abbasov, Akbar Khanmetov, Kamala Hacıyeva, Reyhan Aliyeva, Matlab Xamiyev, Rahima Mammadli. Thermophysical properties of zirconyl naphthenates synthesized based on natural oil acids. 6th Rostocker International Conference: “Thermophysical properties for technical thermodynamics”, Rostock, Germany, 17 – 18 july, 2017.

UDC: 547.54; 583

EPOXYCOMPOSITION ON THE BASIS OF 2-HYDROXYPROPYL-1,3-BIS-HYDROXYETHYLETHEROSULFOIMIDE OF SACCHARIN-6-CARBOXYLIC ACID AND RESIN ED-20

E.T. ASLANOVA, M.N. RASHIDOVA, A.A. GARAYEVA, S.YA. GEYDAROVA,
V.O. ATAKISHIYEVA, D.R. NURULLAYEVA

Institute of Polymer Materials of Azerbaijan National Academy of Sciences,

S.Vurgun Str., 124, AZ 5004, Sumgait, Azerbaijan

ipoma@science.az

ABSTRACT

With the aim of creation of new thermostable epoxycompositions, the curing process and the decay rate during heating, and also some physical-mechanical properties of the composition material obtained on the basis of epoxide resin ED-20 and 2-hydroxypropyl-1,3-bis-hydroxyethyletherosulfoimide of saccharin-6-carboxylic acid has been studied. The curing process of the composition was studied by methods of thermogravimetry and differential-thermal analysis on a derivatograph of "Paulik-Paulik-Erdei" system. For a comparative estimation of the thermal parameters of the obtained epoxide composition, the content of ED-20+PEPA composition has been also made. The study of physical-mechanical properties was carried out on the tearing machine WPM, VEB Thuringerindustriewerk, Rauenstein R-40, TYP-2092. It has been established that the obtained compound cures ED-20 epoxide resin in the hard temperature regime, but in use of UP 606/2 curing accelerator, the curing temperature of the composition is decreased. It has been shown that the obtained epoxycompositions have high thermal and physical-mechanical properties.

Key words: 2-hydroxypropyl-1,3-bis-hydroxyethyletherosulfoimide of saccharin-6-carboxylic acid, hardener, epoxide composition, differential-thermal analysis, physical-mechanical properties

SAXARİN-6-KARBON TURŞUSUNUN 2-HİDROKSİPROPİL-1,3-BİS-HİDROKSİETİLEFİROSULFOİMİDİ
VƏ ED-20 QATRANI ƏSASINDA EPOKSİKOMPÖZİSİYA

XÜLASƏ

Yeni termikidavamlı epoksikompozisiyaların yaradılması məqsədilə ED-20 epoksid qatranı və saxarin-6-karbon turşusunun 2-hidroksipropil-1,3-bis- hidroksietilefirosulfoimidi əsasında alınan kompozit materialın bərkimə prosesi və qızdırıldıqda parçalanma sürəti, həmçinin bəzi fiziki-mexaniki xassələri öyrənilmişdir. Kompozisiyanın bərkimə prosesi "Paulik-Paulik-Erdey" sistemli derivatoqrafiyasında termoqravimetriya və diferensial-termiki analiz üsulları ilə tədqiq edilmişdir. Alınan epoksikompozisiyanın tərkibinin termiki göstəricilərinin müqayisəli qiymətləndirilməsi üçün, həmçinin ED-20 + PEPA tərkibli kompozisiya da hazırlanmışdır. Fiziki-mexaniki xassələrin tədqiqi WPM, VEB Thuringerindustriewerk, Rauenstein R-40, TYP-2092 dartılma sınaq maşınında aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, əldə edilən birləşmə ED-20 epoksid qatranını sərt temperatur rejimində bərkidir, lakin UP 606/2 bərkidici sürətləndiricidən istifadə etdikdə kompozisiyanın bərkimə temperaturu aşağı düşür. Alınan epoksikompozisiyaların yüksək termiki və fiziki-mexaniki xassələrə malik olduğu göstərilmişdir.

Açar sözlər: saxarin-6-karbon turşusunun 2-hidroksipropil-1,3-bis-hidroksietilefirosulfoimidi, bərkidici, epoksid kompozisiya, diferensial termiki analizi, fiziki-mexaniki xassələri

ЭПОКСИКОМПОЗИЦИЯ НА ОСНОВЕ 2-ГИДРОКСИПРОПИЛ-1,3-БИС-ГИДРОКСИЭТИЛЭФИРОСУЛЬФОИМИДА САХАРИН-6-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И СМОЛЫ ЭД-20

АННОТАЦИЯ

С целью создания новых термостойких эпоксикомпозиций, изучен процесс отверждения и скорость распада при нагревании, а также некоторые физико-механические свойства композиционного материала полученного на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и 2-гидроксипропил-1,3-бис-гидроксиэтилэфир-

росульфоидами сахарин-6-карбоновой кислоты. Процесс отверждения композиции изучали методами термогравиметрии и дифференциально-термического анализа на дериватографе системы «Паулик-Паулик-Эрдей». Для сравнительной оценки термических показателей полученной эпоксидной композиции, также была изготовлена композиция состава ЭД-20 + ПЭПА. Изучение физико-механических свойств, производилось на разрывной машине WPM, VEB Thuringerindustriewerk, Rauenstein R-40, ТУР-2092. Установлено, что полученное соединение отверждает эпоксидную смолу ЭД-20 в жестком температурном режиме, но при использовании ускорителя отверждения УП 606/2 температура отверждения композиции понижается. Показано, что полученные эпоксикомпозиции обладают высокими термическими, и физико-механическими показателями.

Ключевые слова: 2-гидроксипропил-1,3-бис-гидроксиэтилэфиросульфоидами сахарин-6-карбоновой кислоты, отвердитель, эпоксидная композиция, дифференциально-термический анализ, физико-механические свойства

Introduction

The polymers on the basis of epoxide oligomers are currently one of the best types of binders for a large number of the polymer composition materials widely used on an industrial scale. The epoxide oligomers acquire the necessary exploitation properties only in their interaction with curing agents with formation of three-dimensional spatial structure, which indicates the importance of the development of effective hardeners [1].

The polymer production for this period is characterized, along with the creation of new polymers, by an increasing need to find ways of rational use of traditional materials, such as resin ED-20. This is achieved by creation of new types of hardeners, modifiers, stabilizers, which in combination with resin enables the preparation of the composition materials with new valuable properties [2-4].

The industrial aliphatic and aromatic diamines used for curing in the chemistry of the epoxide resins are toxic, volatile. The composition materials based on them have low viability, and their use as hardeners is accompanied by considerable self-heating, which hinders the preparation of large-sized products. The aromatic compounds containing amide, imide and sulfogroups in their composition have less toxicity. The epoxide resins cured with such hardeners are self-extinguishing and possess increased heat and heat resistance [7-9]. Taking into account the above-mentioned one, it was of interest to obtain effective and low-toxic hardeners for epoxide resins. In this connection, 2-hydroxypropyl-1,3-bis-hydroxyethylethersulfoimide of saccharin-6-carboxylic acid (2-HP-1,3-bis-HEESI S-6-CA) synthesized by us, containing plasticizing ether group, as well as hydroxyl group in its composition, providing cross-linking of the composition [10-12], has been tested as a hardener-plasticizer of epoxide resin ED-20.

The purpose of this work is the preparation of the epoxide composition with improved properties on the basis of epoxide resin ED-20 and 2-HP-1,3-bis-HEESI S-6-CA.

Materials and methods of investigation

The curing process was studied by differential-thermal analysis on a derivatograph "Paulik-Paulik-Erdei" Q-1500 D (Hungary). Sample weight – 200 mg, channel sensitivity – TG-200, DTA-250 μV , DTG-1 mv, temperature rise rate – 5°C/min in the air current.

The study of physical-mechanical properties was carried out on a tearing machine WPM, VEB Thuringerindustriewerk, Rauenstein R-40, ТУР-2092 (Germany).

It has been used the industrial epoxy diene resin of mark ED-20 with molecular weight of 390-430 and a content of epoxide groups – 20-21% (Russia).

PEPA – polyamine hardener polyethylene polyamine (OAS “Uralkhimplast”, Russia) – low-viscous light liquid has the following characteristics:– dynamic viscosity (η) at 25°C 90 MPa·s, amine number (A) 205 mg KOH/g.

Experimental part

Synthesis of 2-hydroxypropyl-1,3-bis-hydroxyethylethersulfoimide of saccharin-6-carboxylic acid. In a three-necked round-bottomed flask, a mixture consisting of 25,5 g. (0.05 mol) of 2-hydroxypropyl-1,3-bis-ethersulfoimide of saccharin-6-carboxylic acid, 8,5 g. (0.1mol) of ethylene chlorohydrin and 10 g. of KJ was dissolved in 120 ml of DMAA. The mixture was heated to 110°C during stirring for 1 h. Then, the reaction temperature was raised to 125-130°C and heated for another 2 h. The obtained mass was acidified with hydrochloric acid to a neutral medium, filtered, washed with cold distilled water and dried in air at room temperature, then in vacuum to a constant mass.

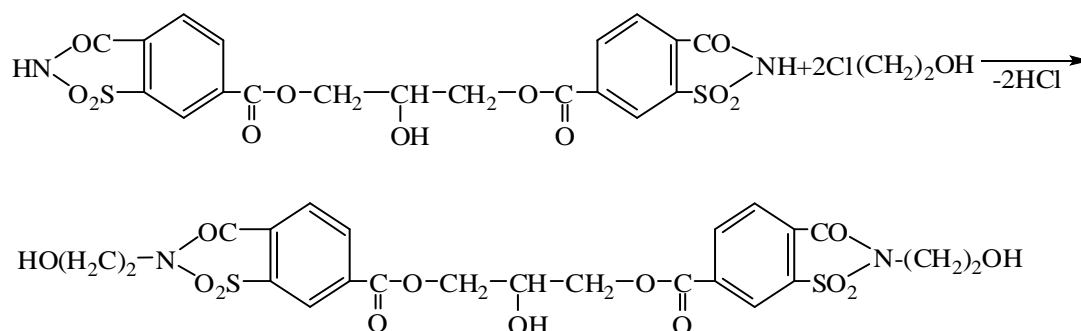
The physical-chemical properties of the solvents corresponded to the literature data [13,14].

The infrared spectra were taken on IR – Fourier spectrometers of LUMOS and ALPHA (firm BRUKER Germany) in the wave frequency range of 600-4000 cm^{-1} , using NPVO attachment with ZnSe crystal. The crystal diameter is 1 cm. The number of sample scans is 24, the measurement duration is 30 sec.

The elemental analysis has been made according to the method [15] based on pyrolytic combustion of organic substance in an oxygen flow with use of the Pregl apparatus.

Results and discussion

With the aim of creation of new thermostable epoxycompositions on the basis of industrial epoxide ones, as a result of the interaction of 2-hydroxypropyl-1,3-bis-ethersulfoimide of saccharin-6-carboxylic acid with ethylene chloride, a new polyatomic alcohol – 2-HP-1,3-bis-HEESI S-6-CA has been synthesized on the following scheme:



The yield of purposeful product – 83%.

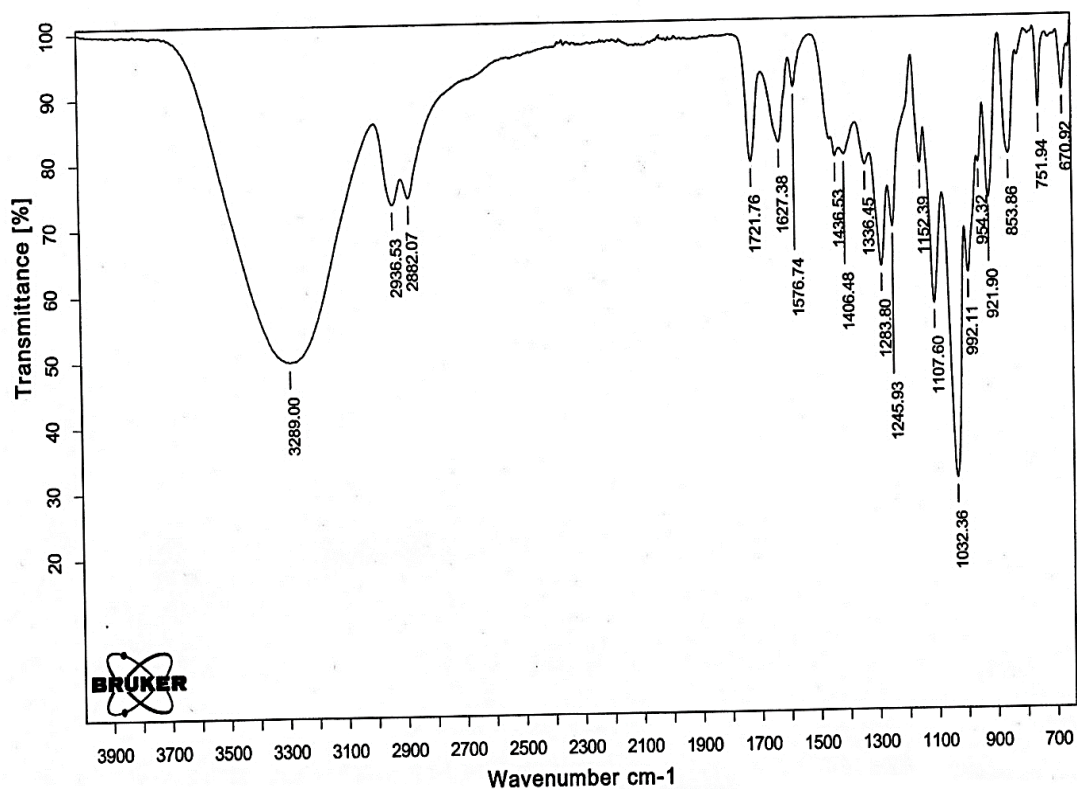
The synthesized substance is a grayish-white powder melting at temperature 185°C and is soluble in aprotic solvents, as well as in dioxane and m-xylene.

The composition and structure of the obtained compound have been determined by elemental analysis and IR spectroscopy.

Table 1. Physical constants of 2-HP-1,3-bis-HEESI S-6-CA

Compound	Brutto formula	Found, %				M W	M.p. °C	Yiel d, %
		Calculated, %						
		C	H	N	S			
2-HP-1,3-bis-HEESI S-6-CA	C ₂₃ H ₂₂ O ₁₃ N ₂ S ₂	45.05	3.54	4.61	10.1	598	185	83
		46.15	3.68	4.68	10.7			

It has been detected that in the IR spectra of this compound (Fig.1.) there are absorption bands in the field of 1406, 1436 cm⁻¹ of deformation vibrations and in the field of 2882, 2936 cm⁻¹ of valence vibrations of C–H bond of CH₂-group; valence vibrations of amide C=O-bond in the field of 1627 cm⁻¹; valence vibrations in the field of 1283 cm⁻¹ of C–N-bond; valence vibrations C–O- and O–H-bonds of alcohol in the field of 1032 cm⁻¹ and 3289 cm⁻¹; valence vibrations SO₂-bond in the field of 1245 cm⁻¹; valence vibrations of C–O-bond of ester in the field of 1107 cm⁻¹; valence vibrations of C=O-bond of ester in the field of 1721 cm⁻¹; deformation vibrations of C–H-bond (751, 853 cm⁻¹) of substituted benzene ring [16-18].

**Fig 1.** IR spectrum of 2-HP-1,3-bis-HEESI S-6-CA.

It is well known that for preparation of the cured epoxide material, it is necessary to create a composition characterized by high physical-mechanical, heat and thermal parameters. These conditions are first of all achieved by right selection of the quantity of hardener, accelerator and curing regime of the epoxide composition [19].

The curing of the developed compositions was studied by methods of thermal analysis, on a derivatograph of "Paulik-Paulik-Erdei" system [20]. The optimal quantity and curing regime for all hardeners have been found by a method of thermogravimetric and differential-thermal analyses on TG and DTA curves [21,22]. The methods are based on the fact

that an excess of unreacted epoxide groups or hardener leads to weight loss of the composition. Both phenomena deteriorate the thermal stability of the epoxide composition [23].

The thermal stability of epoxide compositions was estimated by the decay activation energy values (E_{act}) and the half-decay period ($\tau/2$) of the compositions. The optimal quantity of hardener and accelerator has been found by a method of thermogravimetry on TG curves. It has been established that the synthesized 2-HP-1,3-bis-HEESI S-6-CA is well combined with epoxide resin ED-20 and cures it in the hard temperature regime. According to the TG curve, the curing process begins at 150°C, passes through the curing exo-peak at 190°C, and at 225°C the process is completely finished, then the thermal decay of the composition occurs. But such high-temperature regime is undesirable, since with the curing temperature rise, the internal stress increases, which often leads to deterioration of the physical-mechanical properties of the composition. For the curing temperature reduction, the accelerator UP 606/2 (2,4,6-tris(dimethylaminomethyl) phenol) was used in a quantity of 1 mass p. of accelerator per 100 mass p. of resin.

As assumed, as a result of the use of accelerator UP 606/2, the curing process of the composition begins at lower temperature – 50°C, in this case, the curing exo-peak shifts to the field of lower temperatures – 75°C, and the full curing process is achieved at 115°C.

It has been experimentally established that the optimal quantity of hardener is 20 mass p. per 100 mass p. of resin. At this ratio, the thermal stability of the epoxide composition and its physical-mechanical parameters reach their greatest value. The developed composition material possess thermal stability, heat resistance, as well as thermogravimetric index (TGI), allowing to judge the temperature at which it loses its operational properties for 20 thousand hours.

The thermal stability of the composition was evaluated on the decay activation energy, and the comparative heat resistance on the thermogravimetric index determined on the formula:

$$TGI = \frac{A + B}{2K}$$

where A – the temperature of the intersection point at which the straight line passing through the points of 20 and 50% mass loss is intersected with the zero temperature line;

B – point temperature of 50% mass loss;

K – installation coefficient determined from unit thermogram of the material taken as a standard.

The optimal temperature and temporary curing regime were found on the methodology [24], according to which the degree of curing α is determined by the difference between the heat effect of the curing reaction of the uncured sample (Q_0) and the heat effect of partially cured sample (Q).

The degree of curing is calculated on the formula:

$$\alpha = \frac{Q_0 - Q}{Q} \cdot 100$$

Thus, one can determine the degree of curing (α) of the composition during a given time (t) at T=const.

It has determined been on the curing curves that the degree of curing of the obtained composition at the optimal curing regime reaches 93%.

The optimal quantity of 2-HP-1,3-bis-HEESI S-6-CA used as a plasticizer-hardener was determined empirically and controlled on the mass loss along the thermogravimetry curve, and also on the activation energy of thermal-oxidative decay.

For a comparative estimation of the thermal parameters of the obtained epoxide compositions, there have been also made the compositions of the content ED-20 + PEPA.

The comparative technical characteristics of the cured epoxide compounds are given in Table 2.

Table 2. Thermal parameters of the cured epoxide composition.

Composition	E _{decom.act.} , kD/mol	Half-decay period $\tau_{1/2}$, min.	Half-decay temperature $T_{1/2}$, °C	TGI, °C
ED-20 + 2-HP-1,3-bis-HEESI S-6-CA	262.73	62.2	298	124
ED-20 + 2-HP-1,3-bis-HEESI S-6-CA + UP 606/2	268.2	64.8	315	129.65
ED-20 + PEPA	106.20	56.05	140	144

Some physical-mechanical properties of the obtained epoxide composition have been also studied. The data obtained according to the results of physical-mechanical tests are presented in Table 3.

Table 3. Results of physical-mechanical tests

Composition	Tensile strength, MPa	Specific elongation, ϵ , %
ED-20 + 2-HP-1,3-bis-HEESI S-6-CA	53 - 55	4-4.5
ED-20 + 2-HP-1,3-bis-HEESI S-6-CA + UP606/2	57 - 61	4,8 - 5,3

Conclusions

It has been established that the synthesized 2-HP-1,3-bis-HEESI S-6-CA is well combined with ED-20 epoxide resin and cures it in a hard temperature regime.

It is shown that in introduction of the accelerator UP 606/2 (2,4,6-2,4,6-tris'dimethylaminomethyl phenol) into the epoxide composition in a quantity of 1 mass p. per 100 mass p. of ED-20, the temperature field of the composition curing shifts to a zone of lower temperatures.

It has been revealed in comparison of thermal and physical-mechanical parameters of the compositions ED-20+2-HP-1,3-bis-HEESI S-6-CA and ED-20+2-HP-1,3-bis-HEESI S-6-CA+

UP606/2 that in the introduction of the accelerator into the composition increases its thermal and physical-mechanical characteristics.

Summarizing the obtained data, it can be concluded that the synthesized 2-HP-1,3-bis-HEESI S-6-CA can be successfully used as highly effective hardener of epoxide resin, and the obtained epoxide composition materials are characterized by high thermal and physical-mechanical properties, and can be used in the manufacture of coatings of electro-isolation materials, and also in electronics and electrical engineering.

REFERENCES

1. Medvedeva K.A., Cherezova E.N. *The study of new aminophenol compounds as hardeners for epoxide oligomers*, Fundamental investigations, No.6 (part 5), p. 1085-1088, 2013.
2. Kostromina N.V., Olikhova Yu.V., Hlaing Zou., Osipchik V.S., Kravchenko T.P. *Modification of epoxide resin ED-20 by polyvinylformalethylal*, Plastic masses, No.9-10, p. 56-58, 2020.
3. Malakhovsky S.S., Hlaing Zo U, Repina A.A., Kostromina N.V. *Modified binders on the basis of epoxide oligomer, resistant to increased shock loads*, Advances in chemistry and chemical technology, Vol.33, No.6, p. 59-61, 2019.
4. Rustamov U.I., Atashov A.Sh., Mukhamedgaliev B.A. *Development of technology of modification of epoxide resin ED-20*, Chem. Industry, Vol.95, No.4, p. 188-195, 2018.
5. Buravov B.A., Bakhareva A.Yu., Burmaka N.A. *Development of composition material with reduced combustibility on the basis of epoxide resin ED-20 and magnesium hydroxosilicate*, Young scientist, No.9, p. 6-9, 2020. URL: <https://moluch.ru/archive/299/67800/> (date of application: 22.06.2022).
6. Chursin V.I. *Preparation and properties of a water-diluting epoxide composition*, Chemistry and chemical technology, Vol.55, No.12, p. 79-82, 2012.
7. Sopotov R.I., Zyukin S.V., Gorbunova I.Yu., Kerber M.L., Doroshenko Yu.E., Kravchenko T.P., Ilyin V.I., Tuzova S.Yu. *Reokinetics of curing of epoxide oligomer ED-20 modified with polysulfone and polyetherimide*, Plastic masses, Vol.43, Issue 10, p. 7-10, 2015. DOI:10.1177/0307174X1604301002
8. Aslanova E.T., Aslanov T.A., Mamedov B.A., Mamedova A.A. *Curing of ED-20 epoxide resin with diesterdisulfoanhydride of 2-hydroxypropyl of saccharin-6-carboxylic acid*, Inorganic Materials: Applied Research, Vol.10, No.2, p. 391-395, 2019.
9. Aslanova E.T. *Epoxycompositions based on sulfoimide-containing oligomers and resin ED-20*, Polymer materials and technologies, Vol.7, No.4, p. 59-63, 2021.
10. Lee Kh., Nevill K. *Reference guide on epoxide resins*. Trans. from English. 1973.
11. Aslanova E.T., Mamedov B.A., Ishenko N.Ya., Iskenderova E.G. *2-hydroxypropyl-1,3-bis-ethersulfoimide of saccharin-6-carboxylic acid-hardener-plasticizer of epoxide resins*, Plastic masses, No.9-10, p. 10-12, 2018.
12. Aslanov T.A., Mammadli U.M., Guliyev A.M., Ishenko N.Ya. *Curing of epoxide resin ED-20 with dietherdisulfimide of 4-sulfoisophthalic acid*, Plastic masses, No. 12, p. 41-42, 2011.
13. Gordon A., Ford R. *Sputnik Chemist*. Mir, 1976.
14. Kiper R.A. *Physical-chemical properties of substances: Handbook of Chemistry*. Khabarovsk, 2013.
15. Balandina V.A., Gurchich D.B., Klesheva M.S., Bezuglogo V.D. *Analysis of polymerization plastics*. Chemistry, 1965.
16. Kazitsina L.A., Kupletskaya N.B. *Application of UV, IR, NMR and mass spectroscopy in organic chemistry*. MSU Publishing House, 1979.
17. Tarasevich B.N. *IR spectra of the basic classes of organic compounds*. MSU Publishing House, 2012.
18. Prech E., Bulmann F., Affolter K. *Determination of the structure of organic compounds*. Mir, 2006.
19. Pere Castell, Serra Angels, Virginia Cádiz, Marina Galia. *Crosslinking derivatives of glycidylethertrimelliticimide acid*, Journal Applied Polymer Science, Vol.72, No.4, p. 537-542, 1999.
20. Wendlandt U. *Thermal methods of analysis*. Mir, 1978.
21. Prokopchuk N.R., Kasperovich O.M. *Physics and chemistry of polymers. Laboratory workshop*. BSTU, 2010.
22. Ageeva E.V. *Laboratory workshop on physics and chemistry of polymers: guidelines for performing laboratory work on physics and chemistry of polymers*. South-west. SU, 2013.
23. Kurenkov V.F. *Practicum on physics and chemistry of polymers*. Chemistry, 1990.
24. Nachrob G. *Untersuhung des Aushartungs grades von Duromeren mit Hilfe der Differential- Thermoanalyse*, Kunststoffe, No.4.60, p. 261, 1970.

UOT: 541.64-547.333.2

STUDY OF THE REACTIVITY OF SOME SUBSTITUTED METHACRYLATES

K. GULIYEV, V. VAHABOVA, R. ASADOV

Institute of Polymer Materials, AZ5004, Azerbaijan Republic, Sumgait, S.Vurgun Str., 124

vusalavahabova@gmail.com

ABSTRACT

New monomers aminopyridine methacrylate, para-aminophenyl cyclopropyl methacrylate and benzamide methacrylate have been synthesized. The regularities of the polymerization process have been studied. The structure of the synthesized monomers and the polymers obtained from them have been established. On the basis of spectral data it was revealed that the polymerization process proceeds by double bonding. The kinetics of homopolymerization of these monomers was studied. The activation energies of the process were found. It was shown that the most active monomer is benzamidmetacrylate. It is likely that this activity is due to conjugation and polarization of the monomer molecule. Preliminary biological tests showed rather high bactericidal (*E.coli*, *S.aureus*) and fungicidal (*candida albicans*) activities of the synthesized polymers. It was found that it is the functional groups that create the antimicrobial property in the macromolecule. In addition, these polymers were shown to exhibit high transparency. These polymers can be used in medicine as well as in optics.

Keywords: Para-aminophenylcyclopropyl methacrylate, aminopyridine methacrylate, benzamide methacrylate, energy activation, polymerization

BƏZİ ƏVƏZ EDİLMİŞ METAKRİLATLARIN REAKSİYAQABİLLİYİNİN TƏDQIQI XÜLASƏ

Yeni monomerlər aminopiridin metakrilat, para-aminofenilsiklopropil metakrilat və benzamid metakrilat sintez edilmişdir. Polimerləşmə proseslərinin qanunauyğunluqları tədqiq edilmişdir. Sintez olunan monomerlərin quruluşu müəyyən edilmiş və onların əsasında polimerlər alınmışdır. Spektral məlumatlara əsasən, polimerləşmə prosesinin ikiqat rabitə vasitəsilə gətirdiyi aşkar edilmişdir. Bu monomerlərin homopolimerləşməsinin kinetikasi tədqiq edilmişdir. Prosesin aktivləşmə enerjisi tapılmışdır. Göstərilmişdir ki, ən aktiv monomer benzamid metakrilatdır. Çox güman ki, bu aktivlik monomer molekulunun qoşulması və qütbləşməsi ilə bağlıdır. İlk bioloji sınaqlar sintez edilmiş polimerlərin kifayət qədər yüksək bakterisid (*E.coli*, *S.aureus*) və funqisid (*candida albicans*) aktivliyini göstərmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, makromolekulda antimikrob xassəni yaradan funksional qruplardır. Bundan əlavə, bu polimerlərin yüksək şəffafıq nümayiş etdirdiyi göstərilmişdir. Bu polimerlərdən həm tibdə, həm də optikada istifadə etmək olar.

Açar sözlər: Para-aminofenilsiklopropil metakrilat, aminopiridin metakrilat, benzamid metakrilat, aktivləşdirmə enerjisi, polimerləşmə

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ НЕКОТОРЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ МЕТАКРИЛАТОВ РЕЗЮМЕ

Синтезировано новые мономеры аминопиридинметакрилат, пара-аминофенилциклопропилметакрилат и бензамидметакрилат. Изучено закономерности процессы полимеризации. Установлено структура синтезированных мономеров и получено на их основе полимеров. На основании спектральных данных выявлено, что процесс полимеризации протекает по двойной связи. Изучены кинетика гомополимеризации этих мономеров. Найдено энергии активации процесса. Показано, что самый активный мономер является бензамидметакрилат. Вероятно, что это активность связано с сопряжение и поляризации молекулы мономера. Предварительные биологические испытания показали достаточно высокую бактерицидную (*E.coli*, *S.aureus*) и фунгицидную (*candida albicans*) активности синтезированных полимеров. Установлено, что именно функциональные группы создают антимикробное свойство в макромолекуле. Кроме этого показано, что эти полимеры проявляют высокую прозрачность. Эти полимеры может использовать в медицине, а также в оптике.

Ключевые слова: Пара-аминофенилциклопропилметакрилат, аминопиридинметакрилат, бензамидметакрилат, энергиактивация, полимеризация

Introduction

The problem of combating pathogenic and technically harmful microflora is one of the important directions of resource conservation and prevention of losses associated with biocorrosion of raw materials, materials, products and structures, as well as human health disruption.

A widespread way to combat harmful microorganisms is the use of antimicrobial substances with biostatic or biocidal properties. In the case of a biostatic effect, the reproduction of microorganisms is slowed or stopped, but the cells are not killed and continue metabolizing [1-8]. Therefore, the relevance of the synthesis and search for substances with biological activity remains to this day. We set a goal to obtain new polymers based on polymethacrylic derivatives and study their antibacterial properties.

Experimental part

Synthesis of 2-paraaminophenyl-1-p-cyclopropyl methacrylate

0.5 mol (81.5 g) of 2-p-aminophenyl-1-p-hydroxymethylcyclopropane in tertiary amine medium was placed in a reflux condenser flask. Then 0.6 mol of methacryloyl chloride in 30 ml of absolute benzene was added dropwise at 30° C for 2 hours under stirring. After completion of the reaction the mixture was extracted with sulfuric ether, dried, distilled into light fractions and then into the main fraction under reduced pressure. Yield 95%, B. p. 115-117 °C (3 mm merc.c.), $n_D^{20}=1.5680$, $d_4^{20}=1.080$.

Synthesis of aminopyridine-substituted methacrylate

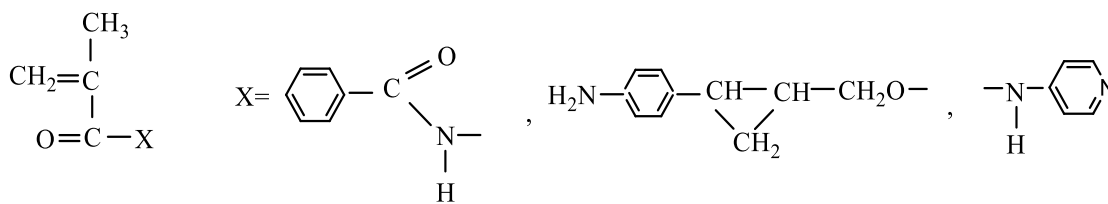
In a reflux condenser flask 0.5 mole (47 g) of aminopyridine in tertiary amine medium was placed, then 0.6 mole (62.7 g) of methacryloyl chloride in 30 ml of absolute sulfuric ether was added dropwise at 30°C under stirring. After completion of the reaction (1 hour) the mixture was extracted, then dried, the light fractions were distilled and then the main fraction in vacuo. Yield 92%, B. p. 114-116 °C (3 mm merc.c.), $n_D^{20}=1,4202$; $d_4^{20} = 0,936$.

Synthesis of benzamidmethacrylate

0.5 mole of benzamide in the medium of tertiary amine was placed in a reflux condenser flask. Then 0.6 mol of methacryloyl chloride in 30 ml of absolute benzene was added dropwise at 30° C for 2 hours with stirring. After completion of the reaction the mixture was extracted with sulfuric ether, dried, distilled into light fractions and then into the main fraction under reduced pressure. Yield 95% (166 g), B. p. 110-112°C (3 mm merc.c.) $n_D^{20} = 1,510$, $d_4^{20} = 1,030$.

Results and discussion

In order to investigate the comparative reactivity of the synthesized new benzamide, aminophenylcyclopropane and aminopyridine substituted methacrylates. We studied the kinetics of their homopolymerization for a more detailed study of the influence of substituents of methacrylate monomers on the polymerization process and properties of the polymers obtained. The monomers selected for the study are represented by the general formula:



The reactivity of the above monomers was studied in the presence of azoisobutyric acid dinitrile (AAD) in benzene by dilatometric method, under standard conditions: monomer concentration 1mol/l and AAD - $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l. In order to quantify the reactivity the initial rates at shallow (6-11%) monomer conversion depths were determined and their effective rate constants (K) of polymerization were determined from the conventional equation of chain process in the liquid phase $V=K[M]-[J]^{1/2}$. Total activation energy of the polymerization process was determined graphically from K values at 60, 70, 80°C. In order to clarify the influence of different substituents in methacrylate the polymerization of methyl methacrylate under similar conditions was studied and the relative velocities were calculated.

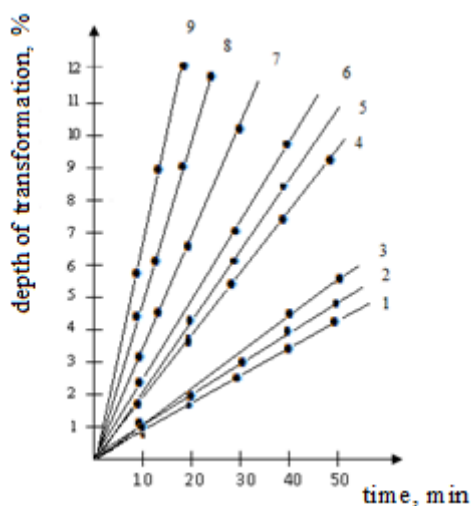


Fig. 1. Kinetic curves of polymerization; 1,5,8-benzamide; 3,6,7-paraaminophenylcyclopropane; 2,4,9-aminopyridine

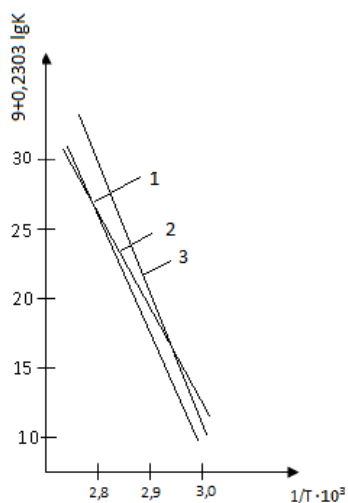
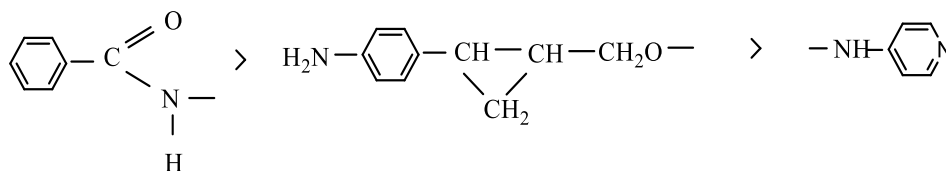


Fig. 2. Dependence of the logarithm of the effective polymerization rate constant. 1- Benzamide; 2- para-aminophenylcyclopropane; 3- aminopyridine

From the data found it is evident that the introduction of any grouping of methacrylic monomer significantly accelerates the polymerization. It was found that the presence of electron acceptor grouping leads to conjugation and polarization of vinyl fragment as a result the reactivity of monomers increases. Depending on the nature of the substituent of methacrylic acid, the polymerization rate is as follows:



All synthesized methacrylate monomers exhibit a higher polymerization rate than methyl methacrylate. The reason for this behavior is the resulting growing macroradical that (due to the weak additional conjugation), is less stabilized and therefore has a higher activity. Viscosity of the solutions was measured in benzene at $293 \pm 0.5\text{K}$ in an Ubbelode viscometer. The functional groups were analyzed by IR spectroscopy.

It was found that polymerization of synthesized monomer in mass is accompanied by autoacceleration. The onset of autoacceleration begins at $\sim 25\%$ monomer conversion during polymerization, which is consistent with the data [9].

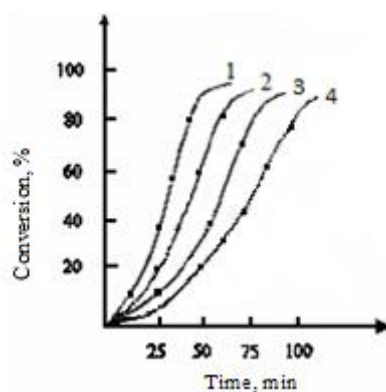
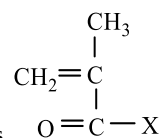


Fig.3. Kinetic curves 1. benzamide; 2. para-aminophenylcyclopropane; 3. aminopyridine; 4. methyl methacrylate

Among the methacrylate monomers studied, the amide-containing monomer has the highest polymerization rate. The identified benzamide fragment enters the conjugation. On the vinyl group, changing as a result the polarization of the monomer molecules. Thus, polar effects are of great importance in the polymerization of methacrylate monomers.

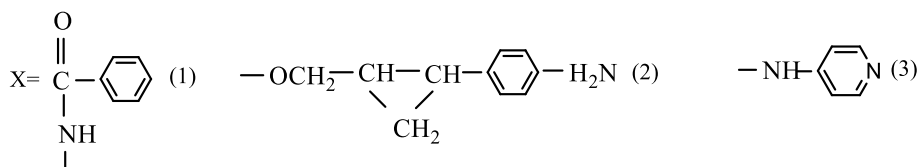
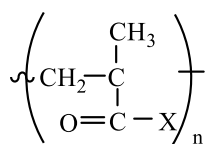
The characteristic viscosity $[\eta]$, optical transparency $n_D^{20} = 1,4202 - 1,5680$; $d_4^{20} = 0,936 - 1,080$, as well as physical-mechanical, thermal and other properties were determined.

The results of the study and some properties of polymers are shown in Figures 1-3 and in the tables.


Table 1. Polymerization of substituted methacrylates

X	T, °C	V·10 ⁴ , Mol/l·sec	K·10 ⁴ , l/mol·sec	ε, kcal/m ol	[η] dl/g	Relative speed
$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{CH}_2)-\text{CH}(\text{OCH}_2)-$	80	0,290	4,102	-	0,09	1,00
	60	0,250	3,522			
	70	0,560	7,911	18,51	0,21	4,05
	80	1,171	16,620			
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-$	60	0,303	4,285			
	70	0,723	10,221	17,50	0,32	6,21
	80	1,804	25,490			
$\text{HN}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-$	60	0,282	4,010			
	70	0,605	8,486	20,54	0,37	5,06
	80	1,470	20,760			

The study of the thermomechanical properties of the synthesized polymers showed that the obtained polymers were stable when heated in air at temperatures from 250 to 350°C. For comparison, the starting point for the degradation of methyl methacrylate produced under analogical conditions was also determined.



Thus, it should be noted that the introduction of these groups into the methacrylic monomer leads to a significant increase in the polymer thermostability. The DTA analysis of polymers showed that the heat-resistant products in the case of MMA substituent have weight loss at 350°C from 8 to 11%.

The radical copolymerization was carried out in block and solution in sealed ampoules at 343±0.01K in the presence of DAC (1% by weight of monomers). The polymers were precipitated from benzene in pentane or methanol.

Table 2. Physical and mechanical properties of polymers.

Polymer	Tensile strength, MPa			Specific impact strength kJ/m ²	Heat resistance by Vic, C°
	Tensile	Flexural	In compression		
Benzamidmetacrylate	94	173	126	24-28	149
Aminophenylcyclopropyl methacrylate	98	177	129	24-27	145
Aminopyridine methacrylate	95	175	125	26-31	152
Plexigum M-272	70	120	105	18-25	90

The table shows that the produced polymers are characterized by increased physical-mechanical and heat-resistant properties in relation to the polymethylmethacrylate brand «Plexigum M-272» [10].

The study of the bactericidal activity of the synthesized polymers showed that all polymers are very active and have a biocidal effect with respect to Gram-positive (*St. aureus*) and Gram-negative (*E. coli*) microorganisms. This generally confirms the validity of the assumption about the important contribution of the transport function of the macromolecule to the biocidal effect, which in this case is enhanced by the presence of links and segments in the macromolecules of polymers.

REFERENCES

- Munoz-Banilla A., Fernandez-Garcia M. *Polimeric materials with antimicrobial activity*, Progress Polymer. Sci., Vol.37, p.281-339, 2012
- Донцова Э.П., Жарненкова О.А., Снежко А.Г., Узденский В.Б. *Полимерные материалы с антимикробными свойствами*, Пластик, Т. 131, № 1-2, с. 30-35, 2014
- Tatsuo Tashiroa. *Antibacterial and Bacterium Adsorbing Macromolecules*, Macromol. Mater. Eng. 286, p. 63–87, 2001
- El-Refaie Kenawy, Worley S. D., and Roy Broughton. *The Chemistry and Applications of Antimicrobial Polymers: A State-of-the-Art Review*, Biomacromolecules. Vol. 8, No. 5, p. 1359-1384, 2007
- Штильман М.И. *Полимеры в биологически активных системах*, Соросовский образовательный журнал, №5, С.48-53, 1998
- Ивашев М.Н., Круглая А.А., Савенко И.А., Усманский Ю.В., Сергиенко А.В. и др. *Биологическая активность соединений, полученных синтетическим путем*, Фундаментальные исследования №7, С.441-444, 2012
- Hans Rudolf Pfaendler and Wolfgang Jenni. *Synthesis and biological activity of 1-cyclopropyl 1,4-dihydro-4-oxo-3-pyridinecarboxylic acid*, Heterocycles, vol. 50, No. 2, 1999
- Tashiro, T., *Antibacterial and Bacterium Adsorbing Macromolecules*, Macromolecular Materials and Engineering 286, (2), 63–87, 2001
- Лачинов М.Б., Королев Б.А., Древаль В.Е., Черен Е.И., Зубов В.П., Кобанов В.А. *Связь автоускорения при радикальной полимеризации*, Высокомолекулярное соединения, т. 24А, №10, с.2220-2226, 1982
- Гололобов Ю.Г., Грубер В., *2-Цианакрилаты: синтез, свойства и применение*, Успехи химии, 66 (11), 1054–1063, 1997

UOT: 546.56,546.57,546.811.22

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ Cu_2SnS_3 - Ag_2SnS_3

О.Ш. КЕРИМЛИ, А.Н.МАМЕДОВ, В.А. РЗАГУЛИЕВ, *Ш.Г. МАМЕДОВ

Институт катализа и неорганической химии им.академика М. Нагиева,

г.Баку, Az1143,пр. Г. Джавида, 113

**azxim@mail.ru*

РЕЗЮМЕ

Методами дифференциально-термического, рентгенофазового, микроструктурного анализа, измерения микротвердости исследована система Cu_2SnS_3 - Ag_2SnS_3 и построена ее диаграмма состояния. Установлено, что система Cu_2SnS_3 - Ag_2SnS_3 является квазибинарным разрезом квазитройной системы Ag_2S - SnS_2 - Cu_2S и относится к перитектическому типу. Растворимость на основе тиостанната меди Cu_2SnS_3 при комнатной температуре достигает 35 мол.% (α -фаза), а на основе тиостанната серебра (Ag_2SnS_3) 40 мол.%. Cu_2SnS_3 . α -Твердые растворы на основе Cu_2SnS_3 кристаллизуются в кубической сингонии и с увеличением концентрации тиостанната серебра Ag_2SnS_3 параметр решетки «а» увеличивается: $a = 5,445 \text{ \AA}$ для Cu_2SnS_3 и $a = 5,766 \text{ \AA}$ для сплава, содержащего 35 мол%. Ag_2SnS_3 ; β -твердые растворы на основе тиостанната серебра (Ag_2SnS_3) кристаллизуются в моноклинной сингонии и с увеличением содержания Cu_2SnS_3 увеличиваются параметры решетки $a = 6,275$, $b = 5,796$, $c = 13,179 \text{ \AA}$, $\beta = 93,17^\circ$ для Ag_2SnS_3 и $a = 6,464$, $b = 6,204$, $c = 13,265 \text{ \AA}$, $\beta = 93^\circ$ для сплава, содержащего 40 мол. % Cu_2SnS_3

Ключевые слова: фазовая диаграмма, твердый раствор, кристаллическая структура, соединение, Ag_2S - SnS_2 - Cu_2S , перитектика.

PHASE EQUILIBRIUM AND SOME PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS IN THE Cu_2SnS_3 - Ag_2SnS_3 SYSTEM

ABSTRACT

The Cu_2SnS_3 - Ag_2SnS_3 system has been studied by differential thermal, X-ray diffraction, microstructural analysis, microhardness measurement and its state diagram has been constructed. It is established that the Cu_2SnS_3 - Ag_2SnS_3 system is a quasi-binary section of the Ag_2S - SnS_2 - Cu_2S quasi-ternary system and belongs to the peritectic type. The solubility on the basis of copper thiostannate Cu_2SnS_3 at room temperature reaches 35 mol% (α -phase), and on the basis of silver thiostannate (Ag_2SnS_3) 40 mol%. α -Solid solutions based on Cu_2SnS_3 crystallize in a cubic system and with an increase in the concentration of silver Ag_2SnS_3 thiostannate, the lattice parameter "a" increases: $a = 5.445 \text{ \AA}$ for Cu_2SnS_3 and $a = 5.766 \text{ \AA}$ for an alloy containing 35 mol% Ag_2SnS_3 ; β -solid solutions based on silver thiostannate (Ag_2SnS_3) crystallized in a monoclinic syngony and with increasing Cu_2SnS_3 content, the lattice parameters increase $a = 6.275$, $b = 5.796$, $c = 13.179 \text{ \AA}$, $\beta = 93.17^\circ$ for Ag_2SnS_3 and $a = 6.464$, $b = 6.204$, $c = 13.265 \text{ \AA}$, $\beta = 93^\circ$ for an alloy containing 40 mol.% Cu_2SnS_3

Keywords: phase diagram, solid solution, crystal structure, compound, Ag_2S - SnS_2 - Cu_2S , peritectic

Cu_2SnS_3 - Ag_2SnS_3 SİSTEMİNDƏ FAZA TARAZLIĞI VƏ ALINMIŞ BƏRK MƏHLULLARIN BƏZİ XASSƏLƏRİ

XÜLASƏ

Cu_2SnS_3 - Ag_2SnS_3 sistemi diferensial termiki, rentgenfaza, mikroquruluş analizləri, mikrobərkliyin ölçülməsi yolu ilə tədqiq edilmiş və kəsiyin hal diaqramı qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, Cu_2SnS_3 - Ag_2SnS_3 sistemi Ag_2S - SnS_2 - Cu_2S kvaziüçlü sistemin kvazibinar kəsiyi olub, peritektik tiplidir. Otaq temperaturunda mis tiostannat (Cu_2SnS_3) əsasında həllolma sahəsi 35 mol% Ag_2SnS_3 -ə, gümüş tiostannat (Ag_2SnS_3) əsasında isə 40 mol% Cu_2SnS_3 -ə çatır. Cu_2SnS_3 əsasında α -bərk məhlullar kubik sinqoniyada kristallaşır və gümüş (Ag_2SnS_3) tiostannatın qatılığı artması ilə qəfəs parametri $a = 5,445 \text{ \AA}$ -dən $a = 5,766 \text{ \AA}$ qədər artır. Gümüş tiostannat (Ag_2SnS_3) əsasında alınan β -bərk məhlullar isə monoklinik sinqoniyada kristallaşır və Cu_2SnS_3 qatılığı artdıqca qəfəs parametrləri $a = 6,275$, $b = 5,796$, $c = 13,179 \text{ \AA}$, $\beta = 93,17^\circ$ -dən $a = 6,464$, $b = 6,204$, $c = 13,265 \text{ \AA}$, $\beta = 93^\circ$ qədər artır.

Açar sözlər: faza diaqramı, bərk məhlul, kristal quruluş, birləşmə, Ag_2S - SnS_2 - Cu_2S , peritektik

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что тройные тио- и селеностаннаты меди и серебра типа Me_2SnX_3 (Me-Cu, Ag; X= S, Se), относящиеся к классу алмазоподобных полупроводников, привлекают внимание, как перспективные функциональные материалы для применения, в оптических приборах и фотодиодах, как преобразователи солнечной энергии в электрическую [1-16]. Поэтому поиск новых сложных функциональных материалов на основе тиостаннатов меди и серебра, посредством изучения фазовых равновесий между ними, является актуальной.

В настоящей работе представлены результаты фазового равновесия в системе Cu_2SnS_3 - Ag_2SnS_3 .

Система Cu_2S - SnS_2 впервые изучена в работе [17] и установлено, что Cu_2SnS_3 плавится конгруэнтно при $854^\circ C$, что согласуется с данными [18]. По данным [19] соединение Cu_2SnS_3 имеет моноклинную структуру с параметрами решетки $a=6,653$, $b=11,537$, $c=6,665 \text{ \AA}$, пр. группа Cc, $z=4$, $\beta=109.39^\circ$, а по данным [20] Cu_2SnS_3 имеет моноклинную структуру с искаженной кубической решеткой типа цинковой обманки ($a=5,445 \text{ \AA}$). По данным [21] соединение Cu_2SnS_3 триморфно, кроме вышеуказанной кубической модификации получены тетрагональная ($a=5,426$, $c=10,88 \text{ \AA}$) и триклинная модификация ($a=6,64$, $b=11,51$, $c=19,93 \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=109,45^\circ$, $\gamma=90^\circ$).

Соединение Ag_2SnS_3 образуется в квазибинарной системе Ag_2S - SnS_2 [7] и плавится без разложения при температуре $663^\circ C$ [7,19]. По данным [7], Ag_2SnS_3 изоструктурно с Cu_2GeS_3 и относится к моноклинной структуре с параметрами решетки $a=6,270$, $b=5,796$, $c=13,179 \text{ \AA}$, $z=2$, $\beta=93,27^\circ$

Цель настоящей работы: изучение фазового равновесия, построение диаграммы состояния и рентгенографическое исследование сплавов системы Cu_2SnS_3 - Ag_2SnS_3 .

МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Сплавы системы Cu_2SnS_3 - Ag_2SnS_3 получали сплавлением исходных тройных сульфидов, предварительно синтезированных из элементарных компонентов с чистотой не менее 99,999% в откачанных кварцевых ампулах в однозонной электрической печи при температуре $900-950^\circ C$ в течение 8 часов. После окончания синтеза образцы медленно охлаждали ($10-15^\circ/\text{час}$) до $600^\circ C$ и в этом режиме проводили гомогенизирующий отжиг в течение 240ч. По данным РФА, полученное соединения Cu_2SnS_3 кристаллизуется в кубической сингонии, (см.табл.1)

Таблица 1. Расчет рентгенограммы соединения Cu_2SnS_3

$d_{\text{экс}}$	I/I_0	$1/d^2$ экс	$1/d^2$ выч	hkl
5,5115	5	0,0329	0,0337	100
4,1441	3	0,0555	0,0674	110
3,1368	100	0,1016	0,1012	14
2,7189	30	0,1353	0,1349	200
2,2962	3	0,1896	0,1886	210
2,1661	3	0,2131	0,2024	211
1,9222	55	0,2706	0,2698	220
1,6390	34	0,3723	0,3710	311
1,5682	6	0,4066	0,4047	222
1,3589	10	0,5415	0,5396	400
1,2468	20	0,6433	0,6408	331
1,2155	5	0,6768	0,6746	420

Сплавы исследовали методами физико-химического анализа: ДТА выполняли на низкочастотном термографе НТР-70 в температурном интервале 25-900°C. Скорость нагрева 10°/мин. Термопара хромель-алюмелевая, в качестве стандарта использовали оксид алюминия. Дифрактограммы снимали на установке D2 Phaser фирмы Bruker ($\text{CuK}\alpha$ - излучение, Ni-фильтр). МСА проводили на микроскопе МИМ-8 (в качестве травителя использовали разбавленный раствор азотной кислоты), а микротвердость измеряли на микротвордомере ПМТ-3 при нагрузках, выбранных в результате измерения микротвердости каждой фазы (0,02 кг).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

По данным термического анализа (см.табл.2) на термограммах сплавов имеются по два,иногда по три тепловых эффекта. Все тепловые эффекты эндотермические и обратимые.

Диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-Ag}_2\text{SnS}_3$, построенная по данным физико-химического анализа (ДТА, РФА, МСА) приведена на рис.1. Как видно,

Таблица 2. Результаты ДТА и кристаллографические данные сплавов системы $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-Ag}_2\text{SnS}_3$

Состав мол.% Ag_2SnS_3	Термические эффекты нагревания, °C	Сингония	Параметры решетки, Å			β°
			a	b	c	
0,0	855	кубич	5.445	-	-	-
10	795,845	кубич	5.482	-	-	-
20	750,830	кубич	5.568	-	-	-
30	725,820	кубич	5.684	-	-	-
35	715,805	кубич	5.704	-	-	-
40	715,795	кубич	5,746	-	-	-
60	700,720,770	монокл	6.464	6.204	13.265	93.10°
70	690,720,760	монокл	6.402	6.180	13.260	93.10°
80	685,730	монокл	6.346	5.966	13.242	93.18°
90	670,700	монокл	6.302	5.845	13.206	93.20°
100	663	монокл	6.270	5.796	13.179	93.27°

система $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-Ag}_2\text{SnS}_3$ является квазибинарным сечением квазитройной системы $\text{Ag}_2\text{S-Cu}_2\text{S-SnS}_2$ и относится к перитектическому типу. МСА отожженных сплавов (в качестве травителя использовали хромовую смесь и разбавленный раствор азотной кислоты) показал, что все сплавы системы $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-Ag}_2\text{SnS}_3$ однофазны за исключением сплавов, содержащих 35-60 мол.% Ag_2SnS_3 . Перитектическое равновесие $\text{ж}+\alpha \leftrightarrow \beta$ (здесь α и β - твердые растворы на основе исходных сульфидов) происходит при температуре 720°C. Перитектическая точка соответствует составу 75мол.% Ag_2SnS_3 .

Результаты рентгенофазового анализа хорошо согласуются с данными микроструктурного анализа и подтверждают образование в системе $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-Ag}_2\text{SnS}_3$ широкой области твердых растворов на основе компонентов.

Установлено, что дифракционная картина сплавов, содержащих 0-35мол.% Ag_2SnS_3 , идентична с дифрактограммой исходного тройного соединения тиостанната меди Cu_2SnS_3 , т.е. они являются твердыми растворами замещения на основе Cu_2SnS_3 (α -фаза).

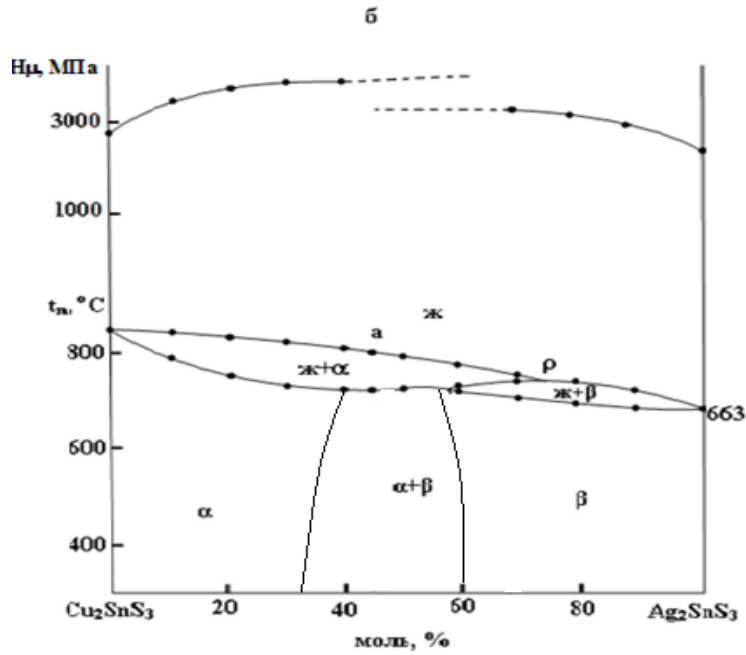


Рис.1. Фазовая диграмма системы Cu_2SnS_3 - Ag_2SnS_3 (а) и зависимость микротвердости от состава (б)

α -Твердые растворы по данным РФА относятся к кубической сингонии типа ZnS и с увеличением концентрации Ag_2SnS_3 параметр решетки увеличивается (табл.2)

Изоморфное замещение катионов Cu^+ и Ag^+ , как правило зависит от трех факторов: сходство электронного строения катионов, близости их размеров (атомных и ионных радиусов) и подобие строения соединения. В различных классах соединений каждый из этих факторов может играть определенную роль в реализации тех или иных типов равновесий [22].

Установлено, что взаимозамещение катионов Cu^+ и Ag^+ в системе Cu_2SnS_3 - Ag_2SnS_3 регулируется в основном типом электронного строения катионов, кристаллической структуры и координационным числом катионов.

Рентгенограммы сплавов системы Cu_2SnS_3 - Ag_2SnS_3 приведены на рис.2.

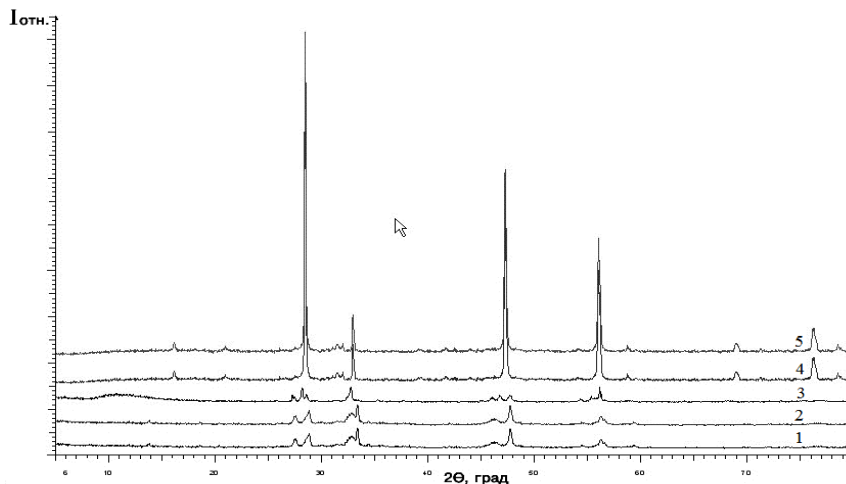


Рис.2. Дифрактограммы сплавов системы Cu_2SnS_3 - Ag_2SnS_3
 1- Ag_2SnS_3 , 2-68мол% Ag_2SnS_3 , 3-60 мол% Ag_2SnS_3 , 4-45мол% Ag_2SnS_3 ,5- Cu_2SnS_3

β -Твердые растворы на основе Ag_2SnS_3 кристаллизуются в моноклинной сингонии и относятся к структурному типу Cu_2GeS_3 . Полученные значения параметров кристаллической решетки, вместе с данными термического анализа представлены в табл.2.

Как видно из таблицы, в пределах областей гомогенности α -фаз концентрационные зависимости параметров кристаллических решеток практически линейны. На рис.1. представлены также кривые измерения микротвердости H_{μ} в зависимости от состава, типичные для твердых растворов. В гетерогенной области (35-60 мол.% Ag_2SnS_3) параметры кристаллических решеток α и β -фаз, а также значения их микротвердости практически остаются постоянными.

Построенная диаграмма состояния может быть использована для выбора координат раствор-расплавного метода при выращивании монокристаллов α -фаз заданного состава методом направленной кристаллизации.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Границы $\alpha(\text{Cu}_2\text{SnS}_3)$ и $\beta(\text{Ag}_2\text{SnS}_3)$ твердых растворов в квазибинарном разрезе $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$ уточнили с помощью температурно-концентрационной зависимости свободной энергии Гиббса. Соединения Cu_2SnS_3 и Ag_2SnS_3 существенно отличаются по структуре [7,21]. Так $\alpha(\text{Cu}_2\text{SnS}_3)$ имеет кубическую, а $\beta(\text{Ag}_2\text{SnS}_3)$ моноклинную структуру. Поэтому для термодинамических расчетов использовали модифицированный вариант модели регулярных растворов, который успешно апробирован в [23,24]:

$$\Delta G_T^o = ax^m(1-x)^n + pRT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] \quad (1)$$

Здесь: x -мольная доля Ag_2SnS_3 в системе $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-Ag}_2\text{SnS}_3$; первое слагаемое представляет энтальпию смешения твердых растворов в рамках асимметричного варианта модели регулярных растворов; для твердых растворов с распадом на две фазы параметр смешения $a > 0$; второе слагаемое представляет конфигурационную энтропию смешения твердых растворов в рамках модели немолекулярных соединений [25]; $P=2$, представляет число разноименных атомов в Cu_2SnS_3 и Ag_2SnS_3

Для решения уравнения, содержащего два функциональных параметра (температур, состав) и избыточную свободную энергии Гиббса, использовали Многоцелевой Генетический Агоритм [26]. Для осуществления процесса интерпретации использованы следующие условия:

$$x=0 \div 1; a > 0; ; m > n > 1; 650\text{K} < T < 1000 \quad (2)$$

В результате расчетов зависимость (1) получена в следующем виде

$$\Delta G_T^o (J / mol) = 7 \cdot 10^5 x^{3.7} (1-x)^4 + 2 \cdot 8.314T[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] \quad (2)$$

Зависимости свободной энергии смешения твердых растворов для температур представлены на рис. 3, из которых следует, что в средних областях концентрации твердые растворы неустойчивы и должны распадаться на две фазы. Исходя из условия внутреннего равновесия $(\partial^2 G / \partial x^2)_{P,T} > 0$ [27] определены границы $\alpha(\text{Cu}_2\text{SnS}_3)$ и $\beta(\text{Ag}_2\text{SnS}_3)$ спинодального распада твердых растворов (рис.4).

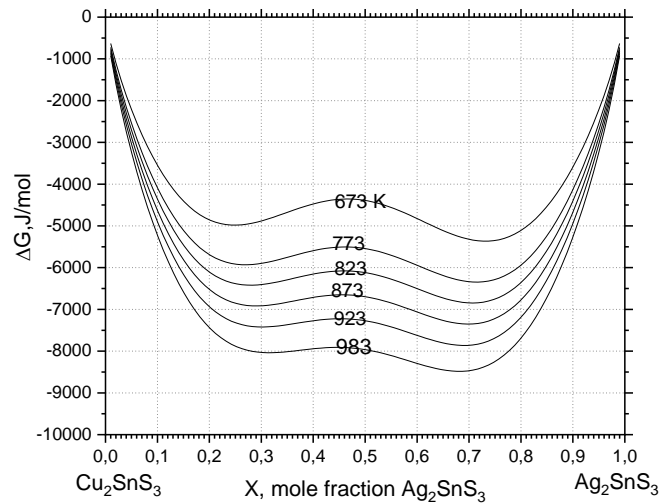


Рис.3. Зависимости свободной энергии образования твердых растворов $(\alpha\text{-Cu}_2\text{SnS}_3)_{1-x}(\beta\text{-Ag}_2\text{SnS}_3)_x$ от температуры.

Исходя из условия внутреннего равновесия $(\partial^2 G/\partial x^2)_{P,T} > 0$ [27] определены границы $\alpha(\text{Cu}_2\text{SnS}_3)$ и $\beta(\text{Ag}_2\text{SnS}_3)$ спинодального распада твердых растворов (рис.4).

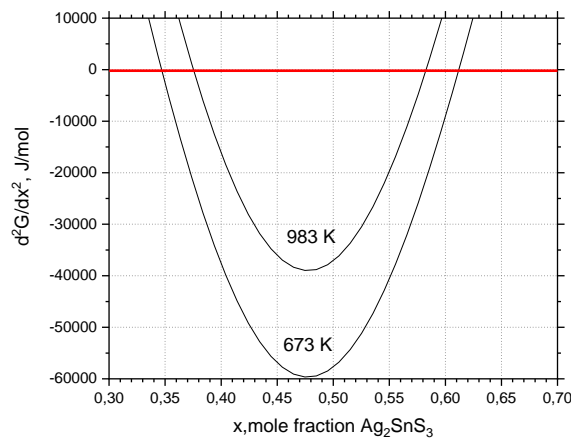


Рис.4. Зависимости функции внутренней стабильности $(\partial^2 G/\partial x^2)_{P,T} > 0$ твердых растворов $(\alpha\text{-Cu}_2\text{SnS}_3)_{1-x}(\beta\text{-Ag}_2\text{SnS}_3)_x$ от температуры.

Расчеты выполнены и визуализированы с помощью программы OriginLab2018.

Выводы

1. Впервые изучена и построена диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-Ag}_2\text{SnS}_3$. Установлено, что система является квазибинарным сечением квазитройной системы $\text{Ag}_2\text{S-SnS}_2\text{-Cu}_2\text{S}$ и относится к перитектическому типу.

2. В системе $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-Ag}_2\text{SnS}_3$ обнаружено образование ограниченных областей твердых растворов на основе исходных компонентов. Растворимость на основе тиостанната меди при комнатной температуре достигает 35 мол.% Ag_2SnS_3 , а на основе тиостанната серебра 40 мол.% Cu_2SnS_3 .

3. Для определения границ твердых растворов на основе $\alpha(\text{Cu}_2\text{SnS}_3)$ и $\beta(\text{Ag}_2\text{SnS}_3)$, отличающихся по составу и кристаллографическим данным, использован асимметричный вариант модели регулярных растворов и термодинамическое условие внутреннего равновесия $(\partial^2 G/\partial x^2)_{P,T} > 0$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Avellaneda D., Nair M.T., Nair P.K. *Cu₂SnS₃ and Cu₄SnS₄ thin films via chemical deposition for photovoltaic application*// J. Thermochem. Soc., V.158. №6. P.346-352, 2010.
2. 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., V. 64. P. 1859-1862, 2003.
3. Gurieva G., Levchenko G., Levchenko S. et al. *Characterization of Cu₂SnSe₃ by spectroscopic ellip sometry*// Thin Solid films, V. 535. №2. P. 384-386, 2013.
4. Kim K.M., Tampo H., Shibata H. et al. *Growth and characterization of coevaporated Cu₂SnSe₃ thin films for photovoltaic applications*// Thin Solid Films, V. 536. №1. P. 111-114, 2013.
5. Delgado G.E., Mora A.Y., Marcano G. et al. *Crystal structure refinement of the semiconducting compound Cu₂SnSe₃ from X-ray powder diffraction data*// Mater. Res. Bull. V. 38. P.1949-1955. 2003.
6. Parasyuk O.V., Gulay L.D., Piskach L.V. et al. *The Ag₂Se-HgSe-SnSe₂ system and the crystal structure of the Ag₂HgSnSe₄*// J. Alloys and Compounds, V.339. P.140-143, 2002.
7. Parasyuk O.V., Chykhrij S.I., Bozhko V.V. et al. *Phase diagram of the Ag₂S-HgS-SnS₂ system and single crystal preparation, crystal structure and properties of Ag₂HgSnS₄*// J. Alloys and Compounds. V.399. P.32-37, 2005.
8. Parasyuk O.V., Fedorchuk A.O., Kogut Yu.M. et al. *The Ag₂S-HgS-GeS₂ system: Phase diagram, glass-formation region and crystal structure Ag₂ZnGeS₄*// J. Alloys and Compounds, V.500. P.26-29, 2010.
9. Олексеюк И.Д., Остапчук Т.А., Юхимук Т.В., и др. *Фазовые равновесия на изотермическом сечении при 570K в системах Ag₂Se-Ge(Sn)Se₂-Sb₂Se₃*// Неорган. Химия, Т.29. № 2. С.120-126, 2009.
10. Zmiy O.F., Gulay L.D., Ostapchuk T.A. et al. *Interaction of the components in the Ag₂Se-Ag₂Se₃-SnSe₂* // Chem. Met. Alloys. №1. P. 115-119, 2008.
11. Olekseyk I.D., Krykhovets O.V. *The Ag₂Se-In₂Se₃-SnSe system*// J. Alloys. and Compounds. V.316. P.193-202, 2001.
12. Parasyuk O.V., Oleksuyuk I.D., Marchuk O.V. *The Cu₂Se-HgSe-SnSe₂* // J. Alloys and Compounds. V.287. P.197-205, 1999.
13. Parasyuk O.V., Gulay L.D., Piskach L.V. et al. *The Ag₂Se-HgSe-SnSe₂ system at 670K and the crystal structure of the Ag₂CdSnSe₄*// J. Alloys and Compounds V.335. P.176-180, 2002.
14. Olekseyuk I.D., Dudchak I.V., Piskach L.V. *Phase equilibria in the Cu₂S-ZnSe-SnS₂ system* // J. Alloys and Compounds. V.368. P.135-143, 2004.
15. Gulay L.D., Olekseyuk I.D., Parasyuk O.V. *Crystal structure of $\beta\text{-Ag}_3\text{SnSe}_6$* // J. Alloys and Compounds, V.339. P.113-117, 2002.
16. Marchuk O.V., Gulay L.D., Parasyuk O.V. *Crystal structure of Cu₆Hg_{0,92}GeSe_{5,92}*// J. Alloys and Compounds. V.333. P.143-146, 2002.
17. Khanafer M., Rivet J., Flahaut J. *The phase equilibria the Cu₂S-SnS₂ systemes*// Bull. Soc. Chim. France. №12. P.2670-2676, 1974.
18. Бергер Л.И., Прочухан В.Д. *Тройные алмазоподобные полупроводники*. М.: Металлургия, 1968. 150 с.
19. Бабанды М.Б., Юсипов Ю.А., Абишов В.Т. *Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра*. Баку: Изд-во БГУ. 341с, 1993.
20. Onoda M., Chen X.A. Sato A., Wada H. *Crystal structure and twinning of monoclinic Cu₂SnS₃*// Mater. Res. Bull., 2000, V.35, №8, p.1563-1570.
21. *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ*. Справочник /Под ред. Новоселовой А.В. и Лазарева В.Б. М.: Наука, 339 с. 1979
22. Алиев О.М., Аждарова Д.С., Рагимова В.М. *Синтез и физико-химические свойства лантан содержащего аналога минерала бертерита FeSb₂S₄*// Журн. Неорган. Химии. Т.63. №3. С.1-4, 2018.

23. Mamedov A.N., Tagiev E.R., Aliev Z.S, and Babanly M.B. *Phase Boundaries of the $(YbTe)_x(PbTe)_{1-x}$ and $(YbTe)_x(SnTe)_{1-x}$ Solid Solution Series*// Inorganic Materials V. 52, № 6. PP. 543–545. 2016.
24. Asadov S.M., Mamedov A.N, Kulieva S.A. *Composition-and Temperature-Dependent Thermodynamic Properties of the Cd, Ge | Se, Te System, Containing $CdS_{1-x}Te_x$ Solid Solutions*// Inorganic Materials, V. 52. №. 9. PP. 876–885,2016.
25. Bakhtiyarov I.B., Mamedov A.N., M. M. Abbasov M.M.. *The System $Ga_2S_3-Pr_2O_3$* //Z. Anorg. Allgem. Chem. V. 545. №.2. P.197-201, 1987.<https://doi.org/10.1002/zaac.19875450223>
26. Preuss M., Wessing S., Rudolph G., Sadowski G.: *Solving phase equilibrium problems by means of avoidance-based multiobjectivization. In springer handbook of computational intelligence. Part E.58, Evol. Comput., pp.1159-1169 (2015).*
27. Stolen S., Grande T. *Chemical thermodynamics of materials: macroscopic and microscopic aspects*. John Wiley & Sons, England, 2004. (Ltd ISBN 0 471 492320 2))

UOT: 635.656 : 632.9

AZƏRBAYCANIN NOXUD (CİCER ARIETINUM L.) KOLLEKSİYASINDA MƏHSULDARLIQ, BİOKİMYƏVİ VƏ ÇÖRƏKBİŞİRMƏ KEYFİYYƏTİ

MƏHBUBƏ RAFIQ QIZI SALMANOVA

AMEA Genetik Ehtiyatlar İnstitutu, AZ1106, Azadlıq pr., 155,

Bakı, Azərbaycan

salmanovamahbuba@gmail.com

XÜLASƏ

Tədqiqat işində Azərbaycanda becərilən noxud genotiplərində keyfiyyət, məhsuldarlıq və texnoloji göstəriciləri üç il ərzində öyrənilmişdir. Müşahidələr nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, nümunələrdə birinci il vegetasiya müddəti 185-198 gün, ikinci il 220-225 gün, üçüncü il 210-217 gün təşkil edir. Boyunun hündürlüyünə görə ən hündür boylu genotip Flip11-198c (80sm) olmuşdur. Yüz toxumun maksimum kütləsi Flip10-332c (24.8g) nümunəsində qeydə alınmışdır. Korelyasiya analizinin təhlili nəticəsində nümunələrdə bitki hündürlüyü ilə birinci paxlaya qədər məsafə ($r=0.729^{**}$), bitkidə paxla sayı ($r=0.525^{**}$), bir bitkinin məhsuldarlığı ($r=0.641^{**}$), bir kvadrat metr sahədəki məhsuldarlıq ($r=0.557^{**}$) arasında müsbət əhəmiyyətli asılılıq, yüz toxumun kütləsi ($r=0.276^*$) arasında az əhəmiyyətli asılılıq mövcuddur. Çörəyin həcm və keyfiyyəti ən yüksək standart Nərmin sortunda müşahidə edilmişdir. Standart Nərmin, Flip 10-318c sort nümunələrinin Qobustan yumşaq buğda sortuna 5% qatqısı yüksək həcm və keyfiyyətə malik olmuşdur.

Açar sözlər: noxud, zülal, məhsuldarlıq, keyfiyyət, kəmiyyət, suudma qabiliyyəti

PRODUCTIVITY, BIOCHEMICAL AND BAKING QUALITY OF CHICKPEA (CICER ARIETINUM L.) OF THE AZERBAIJANI COLLECTION

ABSTRACT

Quality, productivity, and technological indicators of chickpea genotypes cultivated in Azerbaijan were studied for three years. According to observations, the vegetation period in the first, second, and third years was 185-198, 220-225, and 210-217 days, respectively. The tallest genotype was Flip11-198c (80cm). The maximum mass of 100 seeds was recorded in the sample Flip10-332c (24.8g). As a result of the correlation analysis, a positive significant correlation was found between the plant height and the distance to the first bean ($r=0.729^{**}$), the number of beans per plant ($r=0.525^{**}$), the productivity of one plant ($r=0.641^{**}$), productivity per square meter area ($r=0.557^{**}$), a less significant correlation was observed between 100-seed mass ($r=0.276^*$). The highest volume and quality of bread were observed in the standard Narmin variety. The 5% percent additions of standard Narmin and Flip 10-318c specimens to the bread wheat variety Gobustan resulted in a high volume and quality.

Keywords: chickpea, protein, productivity, quality, quantity, water absorption capacity

ПРОДУКТИВНОСТЬ, БИОХИМИЧЕСКИЕ И ХЛЕБОПЕКАРНЫЕ КАЧЕСТВА НУТА (CICER ARIETINUM L.) АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ КОЛЛЕКЦИИ

РЕЗЮМЕ

Качество, продуктивность и технологические показатели генотипов нута, возделываемых в Азербайджане, были изучены в течение трех лет. Вегетационный период в первый, второй и третий год составил соответственно 185-198, 220-225 и 210-217 дней. Самый высокий генотип был Flip11-198c (80см). Максимальная масса 100 семян отмечена у образца Flip10-332c (24,8 г). В результате корреляционного анализа выявлена положительная значимая корреляция между высотой растения и расстоянием до первого боба ($r=0,729^{**}$), количеством бобов на растении ($r=0,525^{**}$), продуктивностью одного растения ($r=0,641^{**}$), продуктивностью с квадратного метра площади ($r=0,557^{**}$), менее значимая корреляция наблюдалась между массой 100 семян ($r=0,276^*$). Наибольший объем и лучшее качество хлеба наблюдали у стандартного сорта Нармин. Добавление сортообразцов Нармин и Flip 10-318c (5%) к муке, полученной из мягкой пшеницы сорта Гобустан приводил к увеличению объема и улучшению качества хлеба.

Ключевые слова: нут, белок, продуктивность, качество, количество, водопоглощительная способность.

GİRİŞ

Noxud birillik bitki olub, kök sistemi güclü inkişaf etmişdir. Kök sistemi 20 sm dərinlikdə inkişaf edir, 100 sm dərinliyə qədər gedir. Bitki hündürlüyü 20 sm dən 1m-ə qədərdir. Orta hesabla 45-55 sm-dir. Noxud kola bənzər ot bitkisidir. Çiçəkləri mavi, bənövşəyi, çəhrayı və ağ rəngdədir. Birevli bitki olduğu üçün öz-özünə tozlanma gedir, meyvələri paxladır. Gövdələri dik, sərilən, yarıdik formada olur, tüklüdür, 0,21 ilə 1m arasındakı hündürlüyə qədər böyüyə bilirlər. Yarpaqlar mürəkkəbdir, tək lələkvari quruluşa malikdir [1]. Noxud cicer cinsinə, fabacea ailəsinə məxsus olan paxlalı bitkidir. Təxminən 690 nəsildən 17600 növ olan bitki leguminosal ailəsinə aiddir [2]. Noxudun genetik bazasının genişləndirilməsi, onun istehsalını asanlaşdırmalıdır. Bunun üçün istehlakçının tələblərinə cavab verən yeni növlər yaradılmalıdır ki, bu növlər kənd təsərrüfatında təcrübədən çıxmış, dəyişən iqlim şəraitinə davamlı formalar olmalıdır. Noxudun əhliləşdirilməsi və yetişdirilməsi məhsula ciddi bir genetik keçid qoydu, vəhşi əcdad və müasir elit sortlar arasında müxtəlifliyin təxmini >95%-ni itirdiyi təxmin edilir [3]. Ölkənin ərzaq təhlükəsizliyinin təminatı baxımından Elmi Tədqiqat Əkinçilik institutunun mandatına daxil olan prioritet bitkilərdən biri olan noxudun genetikası, seleksiyası və toxumçuluğu istiqamətlərində böyük işlər görülür. İnstitutun fəaliyyət dövründə 140 dənli və dənli-paxlalı, yem və tütün bitkisi sortları yaradılmış və rayonlaşdırılmışdır. Burada dənli və dənli-paxlalı bitkilərin quraq dağlıq dəmyə şəraitinə uyğunlaşa bilən, yüksək məhsuldar və keyfiyyətli, quraqlığa, qısa, xəstəliklərə davamlı sort və hibridlərinin yaradılması istiqamətində seleksiya işlərinin aparılması təşkil olunur [4]. İCRISAT beynəlxalq təşkilatı 1998-2019-cu illər ərzində 182605 toxum nümunəsini 127 ölkəyə ixrac etmişdir ki, ixrac edilən nümunələrin maksimum sayı sorqo (51309), noxud (48513) və mirvari darı (39771) olmuşdur[5]. Rusiyada əkin sahələrinin strukturunda noxudun payı 1%-dən azdır. Onun becərilməsinin əsas bölgələri Stavropol, Altay əraziləri və Rostov vilayətidir. 2016-2018-ci illərdə Rusiyada Orta Ural şəraitində alimlər yüksək məhsuldar, xəstəliklərə davamlı və məhsul yığılı zamanı az itkiyə məruz qalan yeni noxud növlərinin yaradılması məqsədilə təcrübələr apardı. Aparılan tədqiqatlar zamanı meteoroloji şərait çox dəyişkən oldu. Hər il dörd təkrarla 30-35 çeşid öyrənilirdi. Bıgıçlıq formalar üçün Krasnoufimsky 11, yarpaqlı noxudlar üçün isə Marathon sortu standart forma kimi götürülmüşdür. Yeni perspektivli sortlar Edem və Fakel sınaqlarda məhsuldarlıq və digər əlamətlərinə görə standartdan üstün nəticə göstərməklə seçilmişlər [6]. Seleksiya işində qarşıda duran əsas məsələlərdən biri kənd təsərrüfatı üçün yeni məhsuldar və yüksək keyfiyyətli noxud sortları yaratmaqdan ibarətdir [7]. Noxud dietik təsirə malikdir, pəhriz saxlayanlar üçün əhəmiyyətli qidadır. Tərkibi yüksək miqdarda qida maddələri, xüsusən dəmir, fosfor, mis, kalium, maqnezium var. Tərkibində olan fosfor qan hüceyrələrinin sağlamlığının qorunmasına səbəb olur. Bundan başqa A, B, C vitaminləri ilə zəngindir. Noxuddan şorba, püre, sıyıq, müxtəlif salatlar hazırlanır, həmçinin çərəz kimi də istifadə olunur [8]. Çin alimləri tərəfindən aşağı temperaturda noxudunu əlavə edilmiş sazan balığı ətindən hazırlanan kolbasaların istehsalını inkişaf etdirmək üçün müxtəlif miqdarda noxudunu əlavə etməklə rəngə, gələn möhkəmliyinə, su tutma qabiliyyətinə və balığın bişirilmə vaxtının itkisinə təsiri öyrənilmişdir. Noxudunun 6%-ə qədər artması ilə sərtlik, çeynəmə, gel gücü, su tutma qabiliyyəti artdı, bişmə vaxtı itkisi azaldı. Noxudunu balıq kolbasalarının keyfiyyətinə təsir etdiyini görmək olar. Müəyyən miqdar noxudunu əlavə etməklə balıq kolbasasının keyfiyyətini artırmaqla yanaşı, ona unikal bir ləzzət verir [9]. Quebec əyalətində 4 fabrik

tərəfindən istehsal edilən noxudun qida tərkibini qiymətləndirmək üçün (çiy, konservləşdirilmiş və dondurulmuş) vəziyyətlərdə üç illik bir araşdırma aparılmışdır. Nəticədə çiy və işlənmiş (yəni qaynadılmış, konservləşdirilmiş) noxudun qida elementlərinin fərqli olduğu aşkar edilmişdir. Fərqlər əsasən C vitamini və mineral tərkibinə görə idi. Nəticələr göstərdi ki, çiy noxud optimal şəraitdə qaynadılındanda dondurulmuş noxuda oxşar və konservləşdirilmiş noxuda nisbətən üstün qida elementlərinə malikdir. Konservləşdirilmiş noxudda Na göstəricisi orta qiymətdən aşağı olmuşdur [10]. Qədim zamanlardan insan cəmiyyətinin mühüm qidalarından biri çörək olmuşdur. Çörək adətən yumşaq buğda sortlarından bişirilir ki, onun keyfiyyəti buğda dəninin keyfiyyətindən asılıdır. Cəmiyyət inkişaf etdikcə onların qidaya tələbatı dəyişmiş və buna uyğun olaraq çörəyin daha dadlı alınması üçün ona kəpək, müxtəlif ədviyyatlar, qarğıdalı unu, meyvə və giləmeyvələr də əlavə etməyə başlanmışdır. Hər ölkənin özünəməxsus çörəyi olduğuna görə onlara əlavə edilən qatqılar da fərqlənir. Məsələn Hindistanda əhali darı, sorqo, arpa və qarğıdalını qarışdıraraq çörək bişirirlər, Cənubi-Şərqi Asiyada çörəyə soya, Ukraynada isə sarımsaqlı qarabaşaq əlavə edilir [11]. Azərbaycanda çörəyə noxud unu qatılmaqla çörəyin keyfiyyətinin necə dəyişildiyini təyin edə bilərik. Bu dövrümüz üçün əhalinin qida tələbatına uyğundur.

Material metodika

Tədqiqat işində ICARDA-dan introduksiya olunmuş noxud nümunələrindən istifadə olunmuşdur. AMEA Genetik Ehtiyatlar İnstitutunun Abşeron Təcrübə Bazasında 76 nümunə əkilmiş, tarla təcrübələri noyabr ayının II-III ongünlüyündə qoyulmuş, vegetasiya dövrü ərzində öyrənilən nümunələr üzərində mütəmadi olaraq fenoloji müşahidələr aparılmış, çiçəkləməyə, tam yetişməyə kimi olan günlərin sayı təyin olunmuş, bitkilərin boyu, birinci paxlaya qədər olan məsafə, məhsuldarlığı, 100 toxumun kütləsi, bir bitkidə olan paxlaların sayı, paxlanın eni-uzunu, bir bitkidə toxumların sayı, bir bitkidə olan toxumun kütləsi, bir kvadrat metr sahədəki məhsuldarlıq müəyyən edilmişdir. Nümunələrin biokimyəvi və texnoloji analizləri KTN-nin ETƏİ-da "Dənin keyfiyyəti " laboratoriyasında aparılmış, 76 nümunədə ümumi zülalın [12], yağın [13], triptofanın [14] təyini, nəmlik [15], toxumun su udma qabiliyyəti [16], qabıqın ləpəyə nisbəti [17], bişirilmə müddəti [18], çörəyin bişirilmə keyfiyyətinin tədqiqi [19] öyrənilmişdir. Zülalın təyini Keldal, yağın təyini isə Sokslet üsulu ilə aparılmışdır. Üç illik nəticələr əsasında bəzi statistik təhlillər aparılmış, nümunələrdə biomorfoloji və təsərrüfat göstəriciləri 2019-2022-ci illər üzrə müqayisəli təhlil olunmuşdur. Tədqiq olunan nümunələr cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1. Tədqiq olunan nümunələr:

Nümunənin adı	Mənşəyi	Nümunənin adı	Mənşəyi	Nümunənin adı	Mənşəyi	Nümunənin adı	Mənşəyi
1 Flip13-70c	İcarda	20 Flip13-320c	İcarda	39 Flip11-21c	İcarda	58 Flip11-215c	İcarda
2 Flip13-151c	İcarda	21 Flip13-330c	İcarda	40 Flip10-338c	İcarda	59 Flip11-45c	İcarda
3 Flip13-153c	İcarda	22 Flip13-335c	İcarda	41 Flip11-167c	İcarda	60 Flip11-72c	İcarda
4 Flip13-154c	İcarda	23 Flip13-336c	İcarda	42 Flip11-76c	İcarda	61 Flip11-210c	İcarda
5 Flip13-194c	İcarda	24 Flip13-338c	İcarda	43 Flip11-175c	İcarda	62 Flip10-318c	İcarda
6 Flip13-227c	İcarda	25 Flip13-340c	İcarda	44 Flip11-70c	İcarda	63 Flip11-	İcarda

						16c	
7 Flip13-234c	İcarda	26 Flip13-343c	İcarda	45 Flip10-332c	İcarda	64 Flip11-58c	İcarda
8 Flip13-240c	İcarda	27 Flip13-356c	İcarda	46 Flip11-125c	İcarda	65 Flip11-138c	İcarda
9 Flip13-247c	İcarda	28 Flip13-358c	İcarda	47 Flip11-05c	İcarda	66 Flip10-345c	İcarda
10 Flip13-250c	İcarda	29 Flip13-364c	İcarda	48 Flip11-208c	İcarda	67 Flip88-85c	İcarda
11 Flip13-251c	İcarda	30 Flip13-369c	İcarda	49 Flip93-93c	İcarda	68 Flip11-105c	İcarda
12 Flip13-253c	İcarda	31 Flip13-376c	İcarda	50 Flip11-32c	İcarda	69 Flip11-01c	İcarda
13 Flip13-258c	İcarda	32 İLC-482c	İcarda	51 Flip11-66c	İcarda	70 İLC-482c	İcarda
14 Flip13-261c	İcarda	33 Flip82-150c	İcarda	52 Flip11-205c	İcarda	71 Flip11-216c	İcarda
15 Flip13-277c	İcarda	34 Flip88-85c	İcarda	53 Flip11-140c	İcarda	72 Flip82-150c	İcarda
16 Flip13-278c	İcarda	35 Flip93-93c	İcarda	54 Flip11-08c	İcarda	73 Flip11-214c	İcarda
17 Flip13-282c	İcarda	36 St Nərmin	Azərb	55 Flip11-198c	İcarda	74 Sultan	Azərb
18 Flip13-308c	İcarda	37 Flip11-12c	İcarda	56 Flip11-11c	İcarda	75 Flip11-190c	İcarda
19 Flip13-314c	İcarda	38 Flip11-104c	İcarda	57 Flip11-209c	İcarda	76 Flip11-15c	İcarda

Nəticələr

Biomorfoloji müşahidələr nəticəsində bitkinin piqmentasiyası, tüklülüüyü, gövdənin forması, yarpağın tipi, cavan yarpaqların ölçüləri, çiçəyin rəngi və sayı təyin edilmiş, fenoloji müşahidələrdən çıxış günləri, sahədə toxumların cücrmə faizi, çiçəkləmə və yetişmə fazasına qədər olan günlərin sayı qeydə alınaraq müqayisəli öyrənilmişdir. Yığımdan sonra hər nümunədən 5 bitki üzərində struktur analiz aparılmış, bitkinin hündürlüyü, budaqların sayı, bir bitkidə olan paxlaların sayı, paxlanın ölçüləri, hər paxlada toxumun sayı, 100 dənin kütləsi, bir bitkidən məhsuldarlıq təyin edilmişdir. Əkin nümunələri standart yerli Nərmin sortu ilə yanaşı əkilmiş, müqayisəli öyrənilmişdir. Birinci il vegetasiya müddəti 185-198 gün, ikinci il 220-225 gün, üçüncü il 210-217 gün təşkil etmişdir. Noxud nümunələrində çiçəkləmə fazası həm birinci, həm də ikinci il 156-163 gün, üçüncü il 155-166 gün təşkil etmiş, paxlaəmələgəlmə fazası birinci il 174-180 gün, ikinci il 172-180 gün, üçüncü il 168-185 gün təşkil etməklə digər illərdəkinə nisbətən üstün göstəriciyə malik olmuşdur. Tədqiq etdiyimiz nümunələrdən Flip11-198c (80sm) hündür boylu, Flip11-12c (43sm) isə ən alçaq boylu nümunələr kimi qiymətləndirilmişdir. Yüz toxumun maksimum kütlə göstəriciləri Flip10-332c (24.8q) nümunəsində, minimum Flip13-240c (4.1q) nümunəsində qeydə alınmışdır. Birinci paxlanın hündürlük göstəricilərinə əsasən ən hündür Flip11-138c (43sm), ən aşağı Flip13-356c (20sm) nümunələrində müəyyən edilmişdir. Paxla ölçülərinə nəzər yetirsək ən böyük ölçü Flip11-208c (1.6;3.3), ən kiçik ölçü Flip13-240c (1.1;2.3) nümunələri olmaqla seçilmişlər. Bitkidə paxlaların sayı ən çox olan İLC482c (81), ən az Flip11-167c (17) nümunələridir. Yüz toxumun maksimum kütlə göstəriciləri Flip11-208c (49.65q) nümunəsində, minimum Flip11-175c (20.55q) nümunəsində qeydə alınmışdır. Bir bitkidə

məhsuldarlıq göstəriciləri maksimum Flip10-332c (24.8 q), minimum Flip13-1240c (4,1q), bir kvadrat metr sahədəki məhsuldarlıq maksimum Flip10-318c (511.46), minimum Flip13-335c (73.03) nümunələrində qeydə alınmışdır. Nümunələr arasından ən perspektivli olanları Flip11-70c, Flip10-332c, Flip11-11c, Flip11-198c, Flip11-138c, Flip10-318c, Flip11-16c seçilib ayrılmışdır. Bu genotiplər gələcəkdə yeni sortların alınmasında başlanğıc material kimi istifadə edilə bilər.

Nümunələrdə biokimyəvi və texnoloji analizlər aparılmışdır. Üçillik nəticələrə əsasən qiymətləndirmə aparılaraq, nümunələr arasında ən keyfiyyətli olan genotiplər seçilib ayrılmışdır. Tədqiq olunan nümunələrdən zülalın faizlə miqdarına görə Flip 11-16c (25.1%) zülal faizi çox olan, Flip13-240c (18.8%) az olan nümunələrdir. Standart Nərmin sortunda zülalın faizlə miqdarı orta göstəricidə (23.4%) olmuşdur. Yağın faizlə miqdarı ən yüksək Flip 13-234c (11%), ən aşağı Flip11-15c (6%) nümunələrində müşahidə olunmuşdur. Triptofanın analiz göstəricilərinə diqqət yetirsək Flip11-167c (12.27%) ən yüksək, Flip13-253c (6.69%) ən aşağı nəticəyə malik nümunələrdir. Standart Nərmin sortu (7.87%) faiz göstəricisinə malik olmuşdur. Nümunələrin texnoloji analiz göstəricilərindən nəmlik, suudma qabiliyyəti, qabığın ləpəyə nisbəti, bişirmə müddəti müqayisəli öyrənilmişdir. Nəmlik göstəricilərindən Flip11-11c (12%) yüksək, Flip11-190c (10%) aşağı nəticəyə malik olan nümunələrdir. Qabığın ləpəyə nisbəti ən yüksək Flip11-11c (7%), ən aşağı Flip11-208c (4%) olmaqla seçilmişlər. Standart Nərmin sortunda (6%) -dir. Suudma qabiliyyətinin nəticələrinə əsasən Flip 13-336c (99%) yüksək su udmaq qabiliyyətinə, Flip11-140c (65%) aşağı su udmaq qabiliyyətinə malik olmuşdur. Standart Nərmin sortu (90%) orta dərəcədə su udmaq qabiliyyəti göstərmişdir. Ən gec bişirmə müddətinə Flip13-227c (2s37d), ən tez bişirmə müddətinə İLC 482c (1s 03d) malik olmuşdur. Standart Nərmin sortu (2s 03d) bişirmə müddəti göstərmişdir. Nümunələr arasından Flip11-01c, Flip 88-85c, Flip 11-214c, Flip 11-210c, Flip10-318c, Flip11-45c, Flip11-215c, Flip11-11c, Flip11-198c, Flip11-205c, Flip13-343c ən perspektivli sort nümunələr olaraq seçilib ayrılmışdır. Bu nümunələr gələcəkdə seleksiya proqramında yeni sortların alınmasında istifadə edilə bilər.

Məlumatların statistik analizi: Hər bir parametrin orta qiyməti statistik heablamlar üçün istifadə edilmişdir. Statistik analizlər SPSS statistik kompüter proqramında həyata keçirilmişdir.

Tədqiq edilmiş əlamətlər cədvəl 2-də görüldüyü kimi orta qiymətlər, standart kənarlaşma (SK), standart xəta (SX) və variasiya əmsalı (CV%), variasiya genişliyi (diapazon), minimum, maksimum qiymətlər verilmişdir. Bitkidə paxla sayı (CV=222.175), bitki hündürlüyü (CV=75.127), birinci paxlaya qədər məsafə (CV=30.872) yüksək variasiya əmsalına malik olmuşdur. Tədqiq edilən əlamətlərin hər biri yüksək genetik variasiya göstərmişdir. Əlamətlər arasında ən yüksək variasiya genişliyi bir kvadrat metr sahədəki məhsuldarlıqdır, onun variasiya əmsalı (CV=12325,233), ən aşağı variasiya genişliyi paxla enində müşahidə olunmuşdur ki, onun variasiya əmsalı (CV=0.012) göstəricisində olmuşdur. Yüz toxumun kütləsi (CV=28.023), bir bitkidəki məhsuldarlıq (CV=22.565), su udma qabiliyyəti (CV=29.71) orta variasiya əmsalına malik olmuşdur. Yağ (CV=1.262), zülal (CV=1.583), triptofan (CV=1.775) aşağı variasiya əmsalına malik olsalar da, geniş variasiya genişliyi göstərmişlər. Paxla uzunluğu (CV=0.037) kiçik variasiya əmsalına malik olmaqla digərlərindən fərqlənmişdir.

Cədvəl 2. Nümunələrin statistik analizi:

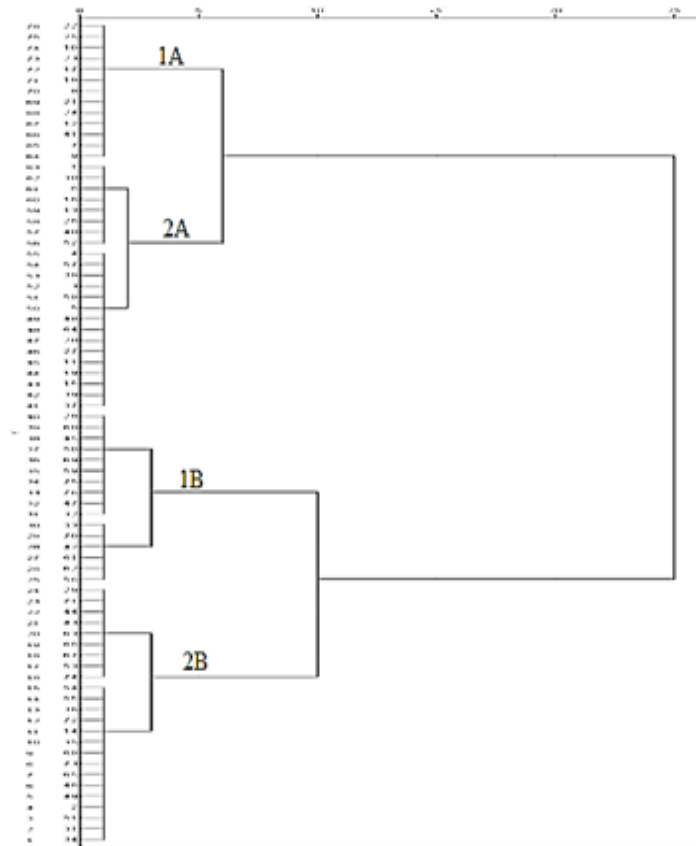
	bh	bdgs	idgs	bph	bps	pe	pu	ytk	bbm	ökmm	yağ	zülal	tripto	nmlk	qln	suq	bm
SX	.99424	.01848	.05774	.63735	.170978	.01281	.02212	.60722	.54489	12.73476	12700	.14431	.15284	.0800	.0689	.6253	.0536
SK	8.66757	.16114	.50332	5.55627	14.90553	.11167	.19285	5.29365	4.75024	111.0190	1.10715	1.25806	1.33243	.6978	.6011	5.451	4675
CV%	75.127	.026	.253	30.872	222.175	.012	.037	28.023	22.565	12325.23	1.226	1.583	1.775	.487	.361	29.71	219
Diapazon	37.00	1.00	1.00	23.00	64.00	.50	1.00	29.10	20.70	438.43	5.00	6.30	5.58	2.00	3.00	34.00	1.34
Minimum	43.00	2.00	1.00	20.00	17.00	1.10	2.30	20.55	4.10	73.03	6.00	18.80	6.69	10.00	4.00	65.00	1.03
Maksimum	80.00	3.00	2.00	43.00	81.00	1.60	3.30	49.65	24.80	511.46	11.00	25.10	12.27	12.00	7.00	99.00	2.37

Korelyasiya analizi: İki əlamət arasındakı korrelyasiya hesablanmışdır. Korelyasiya analizi genotiplərin qiymətləndirilməsində ən əhəmiyyətli xüsusiyyətlər haqqında dəyərli məlumatlar verə bilər (Norman et al., 2011) [20]. Əhəmiyyətli dərəcədə korelyasiya göstərmiş əlamətləri müəyyən edərək bir əlamətə görə digəri haqqında əvvəlcədən proqnoz vermək olar və bu müvafiq genotiplərin seçimini asanlaşdırma bilər. Cədvəl 3 də tədqiq etdiyimiz nümunələrdə bitki hündürlüyü ilə birinci paxlaya qədər məsafə ($r=0.729^{**}$), bitkidə paxla sayı ($r=0.525^{**}$), paxla eni ($r=0.404^{**}$), paxla uzunluğu ($r=0.383^{**}$), bir bitkinin məhsuldarlığı ($r=0.641^{**}$), bir kvadrat metr sahədəki məhsuldarlıq ($r=0.557^{**}$), zülal ($r=0.372^{**}$) arasında müsbət əhəmiyyətli asılılıq, yüz toxumun kütləsi ($r=0.276^*$), triptofan ($r=0.280^*$) arasında az əhəmiyyətli asılılıq, yağ ($r=-0.366^{**}$), ikinci dərəcəli gövdələrin sayı ($r=-0.285^*$), su udma qabiliyyəti ($r=-0.244^*$) arasında mənfi əhəmiyyətli asılılıq mövcuddur. Birinci dərəcəli gövdələrin sayı ilə bir kvadrat metr sahədəki məhsuldarlıq arasında ($r=0.294^{**}$) müsbət, yağ arasında (-0.242^*) mənfi əhəmiyyətli asılılıq mövcuddur. İkinci dərəcəli gövdələrin sayı ilə paxla eni arasında ($r=-0.237^*$) mənfi, zülal arasında ($r=0.246^*$) az əhəmiyyətli asılılıq mövcuddur. Birinci paxlanın hündürlüyü ilə paxla uzunluğu ($r=0.371^{**}$), paxla eni ($r=0.305^{**}$), bir bitkidəki məhsuldarlıq ($r=0.365^{**}$), bir kvadrat metr sahədəki məhsuldarlıq ($r=0.485^{**}$), zülal ($r=0.464^{**}$), triptofan ($r=0.299^{**}$) arasında müsbət əhəmiyyətli, yağ ($r=-0.441^{**}$), suudma qabiliyyəti arasında ($r=-0.385^{**}$) mənfi əhəmiyyətli asılılıq mövcuddur. Bitkidə paxla sayı ilə bir bitkidəki məhsuldarlıq ($r=0.830^{**}$), bir kvadrat metr sahədəki məhsuldarlıq ($r=0.649^{**}$), bişmə müddəti ($r=0.296^{**}$) arasında müsbət, yağ ($r=-0.274^*$) arasında mənfi əhəmiyyətli asılılıq olduğu aşkar edilmişdir. Paxla eni ilə paxla uzunluğu ($r=0.762^{**}$), yüz toxumun kütləsi ($r=0.533^{**}$), bir bitkidəki məhsuldarlıq ($r=0.320^{**}$), zülal ($r=0.304^{**}$) arasında müsbət, yağ ($r=-288^*$) arasında mənfi əhəmiyyətli asılılıq mövcuddur. Paxla uzunluğu ilə yüz toxumun kütləsi ($r=0.654^{**}$), bir bitkidəki məhsuldarlıq ($r=0.322^{**}$) arasında müsbət, yağ ($r=-0.439^{**}$), qabığın ləpəyə nisbəti ($r=-0.245^*$) arasında mənfi əhəmiyyətli asılılıq mövcuddur. Yüz toxumun kütləsi ilə bir bitkidəki məhsuldarlıq arasında ($r=0.347^{**}$) müsbət, qabığın ləpəyə nisbəti ($r=-0.453^{**}$), yağ ($r=-0.245^*$) arasında mənfi əhəmiyyətli asılılıq mövcuddur. Bir bitkinin məhsuldarlığı ilə bir kvadrat metr sahədəki məhsuldarlıq ($r=0.685^{**}$) arasında müsbət əhəmiyyətli, zülal ($r=0.267^*$), bişmə müddəti ($r=0.260^*$) arasında az əhəmiyyətli, yağ ($r=0.373^{**}$), suudma qabiliyyəti arasında ($r=-0.315^{**}$) mənfi əhəmiyyətli asılılıq mövcuddur. Bir kvadrat metr sahədəki məhsuldarlıq ilə triptofan arasında ($r=0.340^{**}$) müsbət əhəmiyyətli, yağ ($r=-0.520^{**}$), suudma qabiliyyəti ($r=-0.415^{**}$) arasında mənfi əhəmiyyətli asılılıq mövcud olmuşdur. Yağla zülal arasında ($r=-0.350^{**}$) mənfi əhəmiyyətli, zülalla qabığın ləpəyə nisbəti arasında ($r=0.259^*$), triptofanla nəmlik arasında ($r=0.258^*$), qabığın ləpəyə nisbəti ilə bişmə müddəti arasında ($r=0.239^*$) az əhəmiyyətli asılılıq mövcud olmuşdur.

Cədvəl 3. Əlamətlər arasındakı korrelyativ asılılıq:

	bdgs	idgs	bph	bps	pe	pu	ytk	bbm	bkmm	yağ	zülal	tripto	nmlk	qln	suq	bm
bh	0.076	-0.285*	0.729**	0.525**	0.404**	0.383**	0.276*	0.641**	0.557**	-0.366**	0.372**	0.280*	0.089	0.098	-0.244*	0.124
bdgs	1	-0.164	0.055	0.096	0.062	0.131	0.096	0.112	0.294**	-0.242*	0.068	0.157	0.1	0.043	0.036	0.086
idgs		1	-0.074	-0.158	-0.237*	-0.179	-0.123	-0.224	-0.131	0.012	0.246*	-0.014	-0.19	0.132	-0.036	0.052
bph			1	0.13	0.305**	0.371**	0.216	0.365**	0.485**	-0.441**	0.464**	0.299**	0.105	0.053	-0.385**	0.04
bps				1	0.09	0.038	-0.018	0.830**	0.649**	-0.274*	0.121	0.061	0.037	0.073	-0.164	0.296**
pe					1	0.762**	0.533**	0.320**	0.098	-0.288*	0.304**	-0.081	0.112	-0.1	0.029	0.025
pu						1	0.654**	0.322**	0.230*	-0.439**	0.216	-0.024	0.031	-0.245*	-0.078	0.037
ytk							1	0.347**	0.081	-0.245*	0.141	0.095	0.042	-0.453**	-0.088	-0.038
bbm								1	0.685**	-0.373**	0.267*	0.128	0.025	-0.123	-0.315**	0.260*
bkmm									1	-0.520**	0.196	0.340**	-0.017	0.041	-0.415**	0.214
yağ										1	-0.350**	-0.17	-0.004	-0.002	0.151	-0.114
zülal											1	-0.003	-0.044	0.259*	-0.088	0.118
tripto												1	0.258*	0.101	-0.156	0.141
nmlk													1	0.157	-0.117	0.197
qln														1	0.185	0.239*
suq															1	0.018

Klaster analizi: Klaster analizi SPSS statistik proqram paketinin Evklid genetik məsafə indeksinə görə qurulmuşdur. Məlumdur ki, klaster analizi genotiplərin oxşarlıq və fərqliliklərini ortaya çıxarmaq üçün əhəmiyyətli metodddur (QAU Qadjiyeva 2020) [21]. Tədqiq etdiyimiz genotiplər göstərilən əlamətlərə görə 2 əsas klasterdə qruplaşdığı üçün uyğun olaraq dendroqramın 2 klasterə bölünərək analiz ediləcək. Şəkil (2) də göstəriləyi kimi hər klaster iki subklasterə bölünmüşdür.



Şəkil 2 Nümunələrin Evklid genetik məsafə indeksinə görə qruplaşdırılması

Birinci klasterin 1A subklasterində 13 genotip, 2A subklasterində 23 genotip yer almışdır. Birinci subklasterdəki nümunələr birinci və ikinci dərəcəli gövdələrin sayı, paxla eni, paxla uzunluğu, zülal, yağ, nəmlik, suudma qabiliyyəti, qabığın ləpəyə nisbətində görə bir-birinə yaxın olan genotiplərdir. Suudma qabiliyyətinə görə ən yüksək nəticə göstərən genotiplər Flip13-234c, Flip13-335c, Flip13-336c, Flip13-340c, Flip13-308c, Flip13-282c bir – birinə yaxın olmaqla birinci subklasterdə yer almışlar. Zülalın faizlə miqdarına görə Flip10-330c, Flip13-282c, Flip13-308c, Flip13-336c, Flip13-340c yüksək nəticə göstərməklə yanaşı, bir-birinə yaxın olan genotiplərdir. Triptofanın faizlə miqdarına görə ən yüksək nəticəyə malik olan Flip11-167c (12.27%), ən gec bişən genotip Flip13-227c (2s37d) bu subklasterdə yer almışdır. Bu subklasterdə qruplaşmış Flip13-335c, Flip13-340c nümunələr arasında Evklid uzaqlıq indeksi ən aşağı (3.960) olmuşdur, yəni bu genotiplər ən yaxın genotiplər hesab edilir. İkinci subklasterdəki nümunələr geniş diapazonda yer almaqla yağ, triptofan, nəmlik qabığın ləpəyə nisbəti, yüz toxumun kütləsi, birinci paxlanın hündürlüyünə görə bir-birinə yaxın olan genotiplərdir. Yağın faizlə miqdarına görə yüksək olan genotiplər Flip 13-240c, Flip13-356c, Flip13-251c bu subklasterdə yer almışdır.

İkinci klasterin 1B subklasterində 16 genotip, 2B subklasterində 24 genotip yer almışdır. Birinci subklasterdəki nümunələr bitkidə paxla sayı, bir bitkidəki məhsuldarlıq, bir kvadrat metr sahədəki məhsuldarlıq, nəmlik göstəricilərinə görə yaxın olan genotiplərdir. Bir kvadrat metr sahədəki məhsuldarlığa görə ən yüksək nəticəyə malik olan Flip10-318c, Flip11-210c, Flip11-76c, bitkidə paxla sayı ən çox olan İLC-482c, Flip11-05c, Flip10-332c genotiplər bu subklasterdə yer almışdır. İkinci subklasterdəki nümunələr daha geniş diapazonda yer almışdır. Boy hündürlüyü, birinci paxlanın hündürlüyü, yüz toxumun kütləsi, yağ, zülal, triptofan, nəmlik, qabığın ləpəyə nisbəti, bişmə müddətinə görə yaxın olan genotiplərdir. Boy hündürlüyünə və birinci paxlanın hündürlüyünə görə ən yüksək nəticəyə malik olan Flip11-198c, Flip11-11c, Flip11-08c, yüz toxumun ən böyük kütlə göstəricisinə malik olan Flip11-208c, Flip11-105c, Flip10-345c, Flip11-16c genotipləri bu subklasterdə yer almışdır. Birinci paxlanın hündürlüyünə görə yüksək nəticəyə malik olan genotiplər Flip11-140c, Flip11-58c, Flip93-93c bu subklasterdə yer almışdır. Standart Nərmin sortu da orta göstəriciyə malik olmaqla bu subklasterdə yerləşir. İkinci klasterin ikinci subklasterində yerləşən genotiplər həm keyfiyyət, həm də kəmiyyət əlamətlərinə görə digər subklasterdə yerləşən nümunələrdən yüksək nəticəyə malik olmaqla seçilmişlər. Bu nümunələr gələcəkdə yeni sotların alınmasında başlanğıc material kimi istifadə edilə bilər.



№ 58 Flip11-215



№

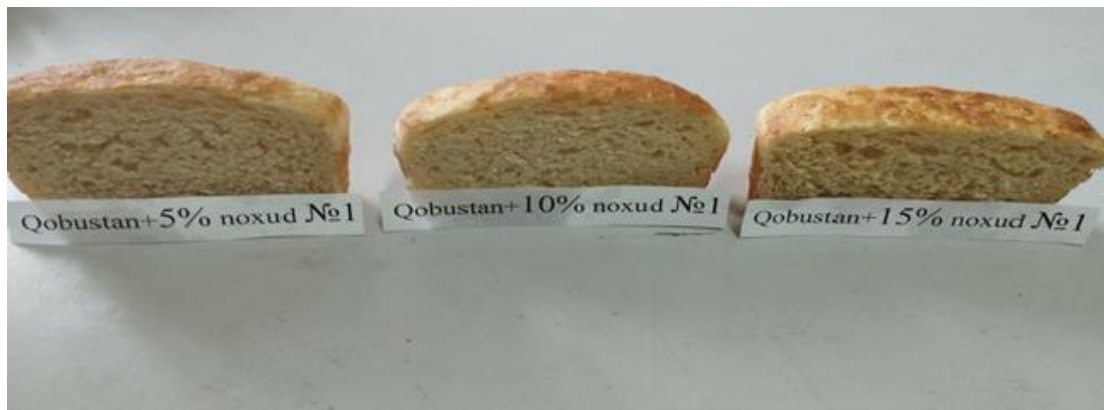
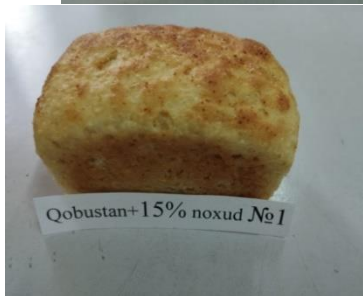
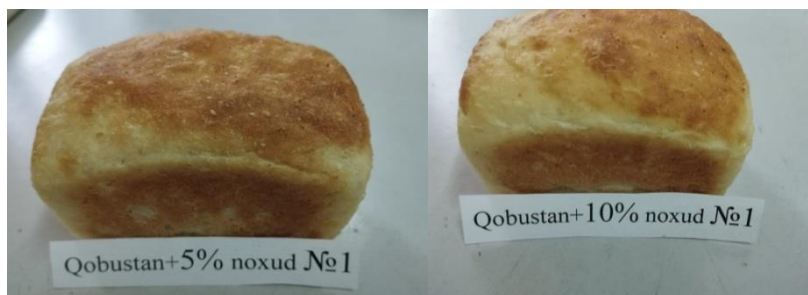
62

Flip10-318c

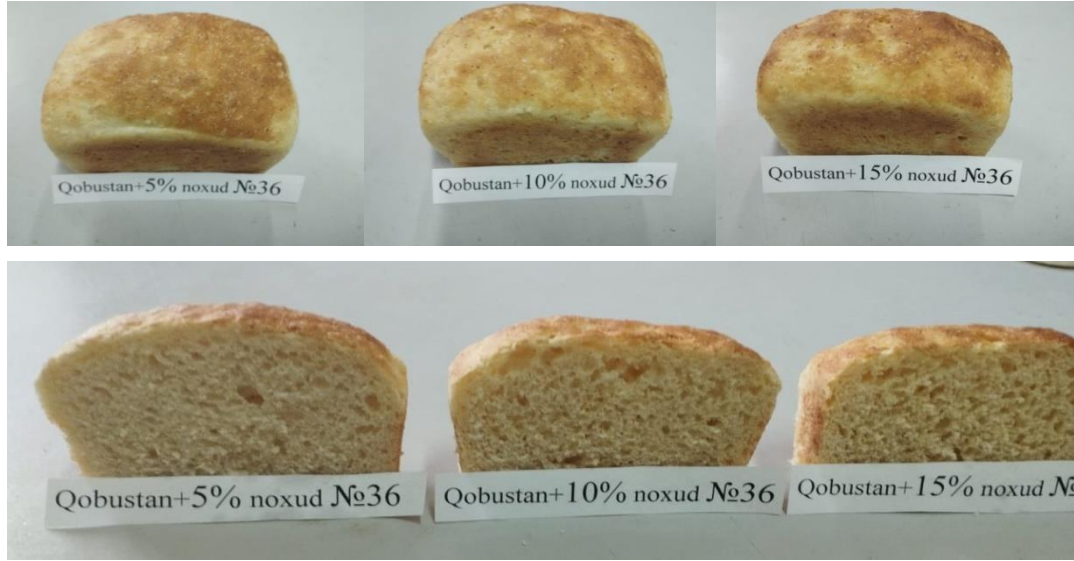




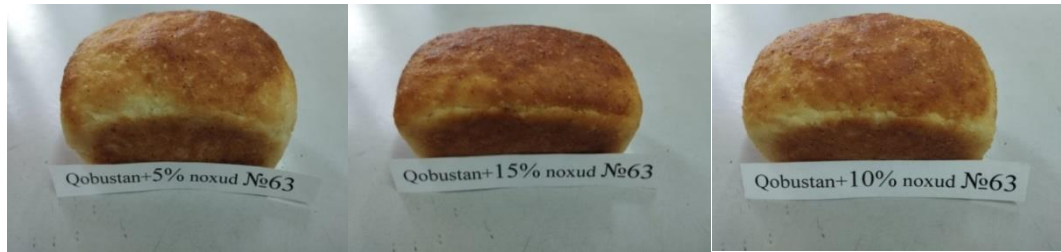
№ 1 Flip13-70c



№ 36 ST Nərmin



№ 63 Flip11-16c



Cədvəl 4. Qobustan sortunun ununa noxud sortlarının müxtəlif faizlərlə qatqısının çörək keyfiyyətinə təsiri:

№	Nümunə adı	%-lə qatqı	Su udma	Xəmirin çəkisi	Çörəyin çəkisi	Çörəyin həcmi	Həcm balı	Çörəyin üst his	Çörəyin forması	Qabığın rəngi	Yumşaq his xar	Məsəməliliyi	Rəngi	Ümumi balı
1	Qobustan		62.5	166.0		590	4.5	5	5	5	5	4	5	4.8
2	Flip11-215c	5	60	162	147.2	520	3.5	5	5	5	5	3	5	4.5
3	Flip11-215c	10	60	164	149.4	500	3.3	5	5	5	5	3	4	4.3
4	Flip11-215c	15	59	163.8	151.0	500	3.3	3	4	5	4	3	4	3.8
5	Flip13-70c	5	60	165	147.2	500	3.3	5	5	5	5	3	5	4.5
6	Flip13-70c	10	60	164.5	152.2	450	2.5	5	5	5	5	3	4	4.2
7	Flip13-70c	15	60	164	149.0	400	1.8	3	4	5	4	3	4	3.5
8	Flip11-16c	5	60	164	144.2	450	2.5	5	5	5	5	3	5	4.4
9	Flip11-16c	10	60	164.6	148.2	400	1.8	5	5	5	5	3	4	4.1
10	Flip11-16c	15	60	165.8	146.4	390	1.7	5	5	5	4	3	4	3.9
11	Flip10-318c	5	61	165.8	147.2	550	4.0	5	5	5	5	4	5	4.7

12	Flip10-318c	10	61	165.2	146.0	510	3.4	3	4	5	5	3	4	3.9
13	Flip10-318c	15	60	162.2	147.4	500	3.3	3	4	5	4	4	4	3.9
14	St Nərmin	5	60	166	149.0	550	4.0	5	5	5	5	4	5	4.6
15	St Nərmin	10	60	166	148.6	520	3.5	5	5	5	5	4	4	4.5
16	St Nərmin	15	60	164	147.6	500	3.3	5	5	5	4	4	4	4.2

Cədvəl 4-dən görüldüyü kimi bütün hallarda müxtəlif noxud sortlarında qatqıların faizindən asılı olmayaraq çörəyin həcmi Qobustan yumşaq buğda sortunda yüksək olmuşdur. Çörəyin həcm və keyfiyyəti ən yüksək standart Nərmin sortunda müşahidə edilmişdir. Standart Nərmin, Flip 10-318c sortnünmələrinin Qobustan yumşaq buğdasortuna 5% qatqısı yüksək həcm və keyfiyyətə malik olmuşdur. Ən aşağı həcm və keyfiyyətə Flip11-16c sortunun müxtəlif faizlərlə qatqısı olmuşdur və bu sortdan gələcəkdə qatqı kimi istifadə olunması məsləhət görülmür. Tədqiqatdan belə nəticəyə gəlmək olar ki noxud sortlarının 10-15% qatqısı rəng effektini sarıya çalan ağdan, açıq sarıya kimi dəyişir, çörəyin həcm və keyfiyyətinin azalmasına səbəb olur. Buna görə də noxud sortlarının az faizli qatqısından istifadə etmək daha sərfəlidir.

ƏDƏBİYYAT

1. Агроконсалтинг 2019.май 8. Алексея Орлова.(Agroconsulting 2019.may 8.Alexey Orlov).
2. (FAOSTAT(2012). Food and agriculture organization of the United Nations, FAO Statistics Division 2014, Assessed on, 14 March 2014 from.http:// faostat.fao.org /site/567/ Desktop Default.aspx.page/D=567#ancor)
3. Von Wettberg, E.J.; Chang, p.L.; Başdemir, F.; Carrasquilla-Garcia, N.; Korbu, L.B.; Moenga, S.M.; Cordeiro, M.A. Ecology and community genomics of an important crop wild relative as a prelude to agricultural innovation. Nat. Commun.2018,9,1-13.
4. C.M.Təlai, N.Q.Hümmətov, A.A.Zamanov, Ş.H.Əhmədov, P.M.Məmmədova, S.M.Məmmədova, S.K.Naciyeva. Əkinçilik Elmi Tədqiqat İnstitutu. Müəllim nəşriyyatı Bakı-2018. S.8-33.
5. Rajan Sharma, P.Humayun, A.G.Girish, S.K.Chakrabarty, B. Sarath Babu, Prasanna Holajjer “ Plant quarantine measures for the safe global distribution of germplasm of İCRİSAT mandate crops” Crop Protection volume 148, October 2021, 105718.
6. Л.И.Лихачева, В.С.Гималетдинова Перспективные сорта гороха селекции Красноуфимского селекционного центра Уральский научно- исследовательский судьского хозяйства. Екатеринбург. АПК.2019.Т.33.№6.С.30-32.(L.I.Likhacheva, V.S.Gimaletdinova Promising varieties of peas bred at the Krasnoufinsk Breeding Center Ural Research Sud Farm. Ekaterinburg. АПК.2019.Т.33.№6.С.30-32.).
7. Quliyev R.Ə., Əliyeva K.Ə. “Genetika”.Dərslik.-Bakı Dövlət Universitetinin nəşriyyatı, 2002, s 300-301.
8. Əhmədov Əhməd-Cabir İsmayıloğlu. Dos Musayev Nizami Xıdır oğlu. Ərzaq mallarının ekspertizası. Bakı-2005.
9. Wang YuHe; Tuniyazi,S.; Yu Peng Xin, Abulikemu, B.”Effect of chickpea flour addition on the quality characteristics of low-temperature fish sausage”.Journal: Meat Research Roulei Yanjiu Vol.34 № 10 pp.14-18 ref.39 China 2020.(46)
10. Joseph Marhlouf, John Zel, Nicolas Tremblay, Andre Belanger, Maril-Helene Michaud, Andre Gosselin “Some nutritional characteristics of beans, sweet corn and peas (row, canned and frozen) produced in the province of Quebec” Food Research International 1995 pages 253-259.(45)
11. Q.M.Həsənova, S.A.Əsədova, F.A.Əkbərova, K.Ə.Musayeva”Təbii qatqıların çörəyin həcm və keyfiyyətinə təsiri”Ə.E.T.İ-nun elmi əsərləri məcmuəsi XXIX (2018): 288-293.
12. Парахним П.В., Кобозев И.В., Горбачев И.В. Зернобобовые культуры. М. Колос, 2006.с. 78-90.(Parakhnim P.V., Kobozev I.V., Gorbachev I.V. Grain crops. M. Kolos, 2006.p. 78-90.).

13. Вавилов П.П.,Посыпанов Г.С. Бобовые культуры и проблемы растительного белка.М.: Россельхозиздат,1983.256с.(Vavilov P.P., Posypanov G.S. Legumes and problems of vegetable protein. М. : Rosselkhozizdat, 1983.256s.).
14. Методы биохимического исследования растений. Д-ра биолог.наук А.И.Ермакова.Ленинград, издательство «Колос», 1972.(Methods of biochemical research of plants. Doctor of Biological Sciences A.I. Ermakova. Leningrad, publishing house "Kolos", 1972.).
15. Вавилов П.П.,Посыпанов Г.С. Бобовые культуры и проблемы растительного белка.М.: Россельхозиздат,1983.256с.(Vavilov P.P., Posypanov G.S. Legumes and problems of vegetable protein. Moscow: Rosselkhozizdat, 1983.256p.).
16. Gamlath J.,Aldred G.P., Panozzo J.F.Barley (1-3;1-4)- -gluca and arabinoxilan content are related to kernel hardness and üater uptake/Journal of Cereal Science/-2008-Vol.47.N2.-P.365-371
17. Sedat Sayar, Selen Çalışkantürk Karatas “Nohutta tane (tohum) kabuğunun tüm tanenin fiziksel, kimyasal və beslenme özellikləri üzerine etkisi” Mersin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Mersin Türkiye GIDA The Journal of Food (2017) 42 (4): 468-476.
18. Crop Quality evaluation methods and guidelines.International Center for agricultural research in the Dry Areas.(ICARDA) Syria-1988.
19. Лабораторная микровыпечка хлеба из пшеничной муки. Методические рекомендации по оценке качества зерна Москва 1977.
20. Norman PE, Tongoona P, Shanahan PE (2011) Determination of interrelationships among agr-morphological traits of yams (*Discorea* spp.) using correrlation and factor analyses. *J. Appl. Bios.* 45: 3059–3070.
21. Гаджиева С.В. Изучение генетического разнообразия генотипов дикого граната (*Punica granatum* L.) Азербайджана с использованием маркеров ISSR // Вестник КрасГАУ. № 3. 2020. С. 20-28.(Gadzhieva S.V. Study of the genetic diversity of the genotypes of the wild pomegranate (*Punica granatum* L.) of Azerbaijan using ISSR markers. Vestnik KrasGAU. No. 3. 2020. С. 20-28.)

Uot: 551.576.1 ; 502.55:632.95

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ГРЯЗЕВЫХ ВУЛКАНАХ ГОБУСТАНА И ШАМАХИ

ГАДЖИЕВА СЕВИНДЖ, АЛИЕВА ТАРАНА, ШАХНАЗАРОВА НАРМИНА

Бакинский Государственный Университет

s.hajiyeva-bsu@mail.ru, aliyevat80@gmail.com

shahnazarovanarmina@gmail.com

РЕЗЮМЕ

В представленной работе исследовался химический состав грязевых вулканов, расположенных на территории Гобустана и Шамахи. С этой целью образцы вулканической грязи были подготовлены к анализу по известной методике и исследовались современными физико-химическими методами. В пробах вулканической грязи изучалось содержание полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Согласно полученным результатам, в пробе вулканической грязи были обнаружены полиароматические углеводороды и их гомологи.

Ключевые слова: грязевые вулканы, извержения, брекчия грязевых вулканов, минералы, микроэлементы, углеводороды

DETERMINATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN THE MUD VOLCANOES OF GOBUSTAN AND SHAMAKHI

ABSTRACT

In the presented work, the chemical composition of mud volcanoes located on the territory of Gobustan and Shamakhi was studied. For this purpose, samples of volcanic mud were prepared for analysis by a well-known method and studied by modern physical and chemical methods. The content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) was studied in samples of volcanic mud. According to the results obtained, polyaromatic hydrocarbons and their homologues were found in the volcanic mud sample.

Keywords: mud volcanoes, eruptions, breccia of mud volcanoes, minerals, trace elements, hydrocarbons

QOBUSTAN VƏ ŞAMAXI PALÇIQ VULKANLARINDA POLİTSİKLİK AROMATİK KARBOHİDROGENLƏRİN TƏYİNİ

XÜLASƏ

Təqdim olunan işdə Qobustan və Şamaxı ərazisində yerləşən palçıq vulkanlarının kimyəvi tərkibi tədqiq edilmişdir. Bu məqsədlə vulkanik palçıq nümunələri məlum üsulla analiz üçün hazırlanmış və müasir fiziki-kimyəvi üsullarla tədqiq edilmişdir. Vulkanik palçıq nümunələrində polisiklik aromatik karbohidrogenlərin (PAH) tərkibi tədqiq edilmişdir. Alınmış nəticələrə əsasən, vulkan palçığı nümunəsində poliaromatik karbohidrogenlər və onların homoloqları aşkar edilmişdir.

Açar sözlər: palçıq vulkanları, püskürmələr, palçıq vulkanlarının brekçiyaları, minerallar, mikroelementlər, karbohidrogenlər

ВВЕДЕНИЕ

Из известных в мире более чем 2000 грязевых вулканов 344 расположены в Азербайджане, в основном, на Юго-Восточном Кавказе, на территории Абшеронского полуострова, в Шамаха-Гобустанской зоне, Нижне-Куринской впадине, Бакинском архипелаге и на границе с Грузией.

Продукты извержения вулканов могут быть в твердом, жидком и газообразном состоянии. Твердые продукты извержения состоят из брекчии и обломков пород. Грязевые массы могут быть различной концентрации и строения. Вулканическая грязь может быть от однородной, полужидкой до относительно твердой со множеством обломков пород. Брекчия грязевых вулканов содержит примерно 90 видов минералов. Эти минералы состоят из сульфидов, сульфатов, карбонатов, фосфатов, боратов. Основу брекчии составляют 30 микроэлементов. К этим микроэлементам относятся бор, ртуть, марганец, барий, щелочные металлы – литий, рубидий, цезий.

Воды грязевых вулканов являются, в основном, щелочного и кальций-хлоридного типа. В составе вод щелочного типа присутствуют хлориды, карбонаты и бикарбонаты щелочноземельных металлов. Воды этого типа мало минерализованы относительно жестких вод. Как и в составе вод нефтяных месторождений, в водах грязевых вулканов также присутствуют сульфосоединения. В составе вод грязевых вулканов также присутствуют нафтеновые кислоты. Кроме того, в этих водах присутствуют такие характерные элементы, как бор, бром, йод, кальций.

Изучение химического состава проб воды грязевых вулканов показало, что их состав идентичен с составом вод близлежащих нефтяных месторождений. Как и в составе вод нефтяных месторождений, в водах грязевых вулканов также присутствуют хлориды, натрий, калий, карбонаты и бикарбонаты. В составе вод грязевых вулканов также присутствуют характерные для нефтяных месторождений нафтеновые кислоты. Кроме того, в этих водах в той или иной степени присутствуют такие характерные элементы, как бор, бром, йод, кальций. Воды грязевых вулканов взаимосвязаны с водами нефтяных месторождений.

В образовании вулканов большую роль играют подземные воды. Газовая фаза извержения грязевых вулканов представлена насыщенными и ненасыщенными углеводородными газами. В основном, эти газы состоят из метана (до 99%), в малых количествах из тяжелых углеводородов, CO_2 , N_2 и инертных компонентов (гелия, аргона). Химический состав газов грязевых вулканов из различных географических зон меняется в зависимости от ряда геологических и геохимических факторов. Высокое содержание углекислого газа и ряда элементов в вулканических газах и продуктах извержения вулканов (ртути, бора, лития) связано с геологическими и тектоническими условиями развития. Выделение метана в составе вулканических газов характерно для азербайджанских вулканов [1, с.221, 2, с. 196, 3,4].

Химический состав вод грязевых вулканов Азербайджана разнообразен и отличается относительно высокой минерализацией. Богатые йодом, бором, бромом вулканические воды, а также грязь широко используются при лечении ряда заболеваний (ЦНС, кожных заболеваний, радикулита, урологии, гинекологии и др.).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика работы:

Определение полициклических и летучих ароматических углеводородов в природных объектах относится к числу сложных аналитических задач. Для их решения применяются современные методы анализа: хромато-масс-спектрометрия (ГХ-МС), газовая хроматография (ГХ) и высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ)

[7,с.345]. Определению ароматических углеводородов не мешают галоген-, азот- и серосодержащие соединения.

Пробы вулканической грязи, взятые из территорий Гобустана и Шамахи, были проанализированы на газовом хроматографе-масс спектрометре (ЕРА 3550С, ЕРА 3630С).

1. Пробы вулканической грязи (40 г) взвешиваются на весах. Переносятся в колбу Эрленмейера и к ним приливается растворитель. В качестве растворителя используется смесь метанол+дихлорметан. Каждая проба трижды экстрагируется до получения безводного растворителя.

2. Перед внесением пробы в ультразвуковую баню ее фильтруют с помощью делительной воронки. Основная цель фильтрации состоит в отделении жидкого слоя от почвы.

3. На выходе проба готова к концентрированию, очищению и к анализу. Проба в безводном состоянии перемешивается с дихлорметаном. Часть экстракта собирается для очищения и анализа. Если экстракт очищен не полностью, процесс повторяется с помощью органического растворителя.

4. Этот способ предполагает применение стандартно-колоночной хроматографии. В общем, метод стандартно-колоночной хроматографии в большем количестве использует адсорбент, и поэтому, характеризуется большей степенью чистоты.

5. Стандартная колонка заполняется 5 г адсорбентом, смесью метилхлорид-пентана (1:2), и затем вводится анализируемая проба.

6. 35 мл экстракта, полученного в результате такого очищения, вводится в круглодонную колбу. Далее проба концентрируется в вакуумном приборе. Оставшийся экстракт помещается в азотный генератор для полного концентрирования. Полученный 1 мл пробы полностью готов к анализу на хроматографе [5-6].

Выводы:

Как видно из таблицы 1, при анализе пробы из Гобустана в наибольшем количестве найдены полициклические ароматические углеводороды, а в наименьшем – ацетонафтилен. Из органических соединений в наибольшем количестве содержится кризен 6,0 мг/г, а содержание ацетонафтилена составляет 0,5 мг/г.

Таблица 1.Содержание ПАУ в пробах грязевого вулкана взятых из Гобустана

Параметры	Найдено
Σ ОНУ (C ₁₀ -C ₄₀), мкг.к ⁻¹	71
ПАУ, мкг/к ^г	
Naftalin	1.0
Acenaftilen	<0.5
Acenaften	1.7
Fluoren	0.6
Fenantren	2.6
Antrasen	0.7
Fluoranten	2.0
Piren	3.9
Benz(a)antrasen	2.1
Krizen	6.0

Benz(b+j+k)fluoranten	1.8
Inden(1,2,3-cd)piren	0.8
Benz(ghi)perilen	4.2
Dibenz(ah)antracen	0.7
Σ 16 ПАУ	29.0

Из таблицы 1 видно, что в пробах вулканической грязи, взятых из территории Гобустана количество всех органических соединений превышает предельно допустимую концентрацию. По результатам, представленным в таблице 2, в пробах вулканической грязи, взятых из территории Шамахи количество всех органических соединений не превышает предельно допустимую концентрацию. В этих пробах вулканической грязи наибольший показатель у фенантрена/антрацена и их C₁-C₃ алкил гомологов - 167,5 мг/кг, наименьшее содержание у 6- звеньевых ПАУ с молекулярной массой 276 и их C₁ и C₂ алкил гомологов.

Таблица 2. Содержание ПАУ в пробах грязевого вулкана взятого из Шамахи

Полициклические ароматические углеводороды, mg/kg	Найдено
Naftalin	1.0
C ₁ Naftalin	2.5
C ₂ Naftalin	9.7
C ₃ Naftalin	19.2
C ₄ Naftalin	49.2
Всего:	81.7
Fenantren	4.1
C ₁ Fenantren	12.0
C ₂ Fenantren	77.4
C ₃ Fenantren	74.0
Всего:	167.5
Dibenzotiofen	0.5
C ₁ Dibenzotiofen	7.8
C ₂ Dibenzotiofen	15.8
C ₃ Dibenzotiofen	24.6
Всего:	48.8
MW 202	7.3
C ₁ 202	12.9
C ₂ 202	51.9
C ₃ 202	20.2
Всего:	92.3
MW 228	8.2
C ₁ 228	13.7
C ₂ 228	25.5
Всего:	47.4
MW 252	29.7
C ₁ 252	15.6
C ₂ 252	8.2
Всего:	53.6
MW 276	5.9
C ₁ 276	2.7
C ₂ 276	1.5
Всего:	10.2
Всего: 2-6 звеньевые ПАУ	501.5

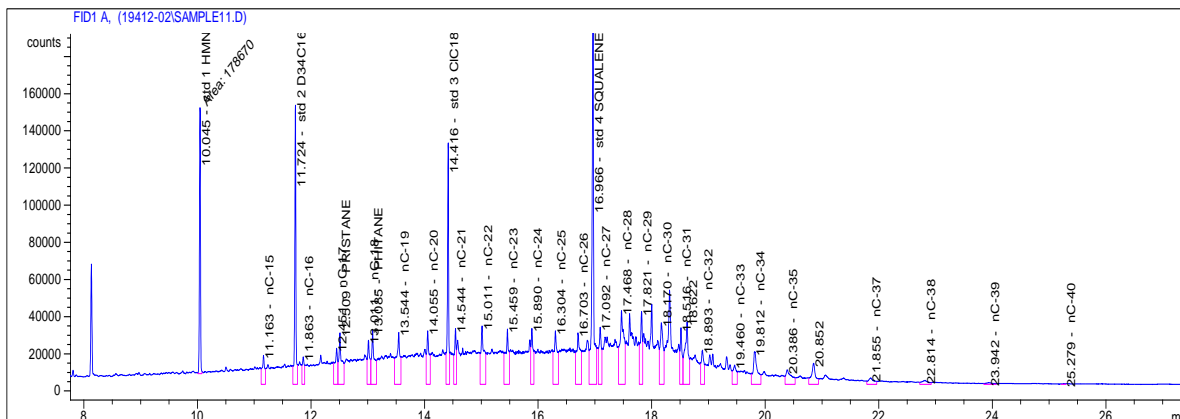


Рисунок 1. Хроматограмма пробы грязевого вулкана, взятого из Гобустана

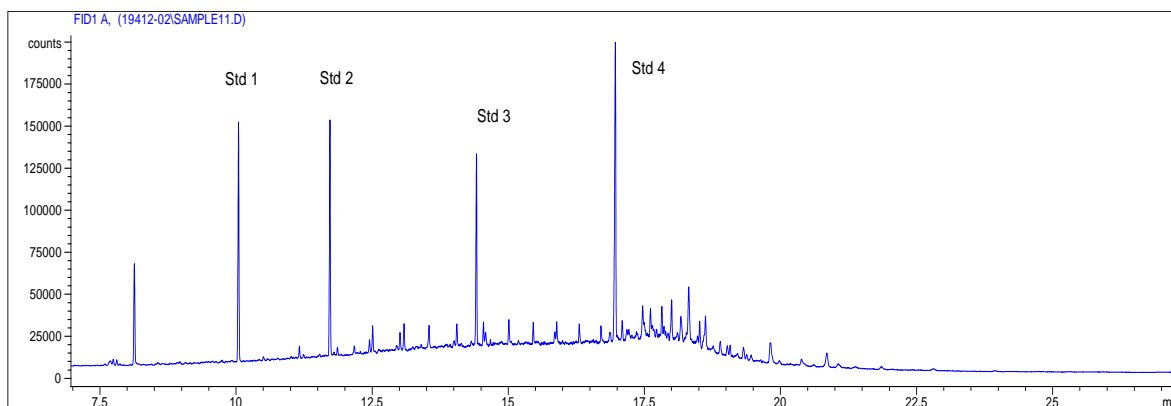


Рисунок 2. Хроматограмма ПАУ вулканической грязи взятого из Шамахи

Как видно из хроматограммы на рисунке 1, при анализе образцов найдены большие количества полициклических ароматических углеводородов, а количество ацетонафтилена самое низкое. Наибольшее количество органических соединений составляет 6,0 мг / кг, а наименьшее количество - ацетаминифена, 0,5 мг / кг.

Хроматограмма на рис.2 показывает, что количества фенантрена и антрацена высокие, а их C₁-C₃ алкильных гомологов 167,5 мг / кг, а 6-кольцевые ПАУ и их C₁ и C₂ алкильные гомологи были найдены 10,2 мг / кг.

Известно, что полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) чрезвычайно устойчивы в любой среде и трудно поддаются разрушению. Бензол и его гомологи оказывают более быстрое токсическое действие на организм, чем полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). Последние действуют медленнее, но более длительное время, являясь хроническими токсикантами.

К группе ПАУ относятся сотни химических веществ. В европейских странах рекомендуется контролировать в природных объектах 16 веществ из группы ПАУ: нафталин, аценафтилен, аценафтен, флуорен, антрацен, фенантрен, флуорантен, бенз(а)антрацен, хризен, пирен, бенз(а)пирен, дибенз(аh)антрацен, бенз(g, h,i) перилен, бенз(а)флуорантен, бенз(k)флуорантен и индено(1,2,3-сd)пирен. Бенз(а)пирен, наиболее стойкий и сильный канцероген среди ПАУ, который является индикатором наличия канцерогенных ПАУ в окружающей среде. В пробах грязевых вулканов взятых из Гобустана и Шамахи не найдено бенз(а)прена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.А.Алиев, И.С.Гулиев, Р.Р.Рахманов. Каталог извержений грязевых вулканов Азербайджана, Баку, 1960.
2. С.С.Салаев, М.И.Зейналов. Грязевые вулканы в Азербайджане. Баку, 1960.
3. С.Р.Гаджиева, Т.И.Алиева, Х.Ф.Гаджиева, З.Т. Валиева Р.А.Абдуллаев. *Грязевые вулканы Азербайджана*, Журнал научных публикаций аспирантов и докторантов, N 1, с.59-62,2016.
4. С.Р. Гаджиева, Т.И. Алиева, Х.Ф. Гаджиева, Р.А. Абдуллаев. Чрезвычайные природные явления Азербайджана- грязевые вулканы, **Десятая международная научно-практическая конференция по проблемам снижения природных опасностей и рисков, Анализ, прогноз и управление природными рисками с учетом глобального изменения климата «Геориск – 2018»**, Москва, 2018, с. 322-327.
5. С.Р. Гаджиева, Т.И. Алиева, Н.М.Шахназарова. *Изучение химического состава вулканических грязей из Гобустана*, Актуальные проблемы современной науки, № 2, с.70-75, 2020.
6. С.Р. Гаджиева, Т.И.Алиева, Н.М.Шахназарова. *Рентгено-дифрактометрическое определение минералов в грязевых вулканах Азербайджана*, Естественные и технические науки, №10, с.126-131, 2021.
7. Д.Э. Юнинг. Инструментальные методы химического анализа. М.: Мир, 1989.

UOT: 541.15:541.183:620.3

НОВЫЕ ПОДХОДЫ ДЛЯ МЕТАМОРФИЗМА ПРИРОДНОЙ ГЮНАШЛИНСКОЙ НЕФТИ

М.К.ИСМАИЛОВА¹, И.И.МУСТАФАЕВ¹, Ф.Н.НУРМАМЕДОВА²

¹ Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,

AZ 1143, Баку, ул.Б.Вагабзаде, 9

ismayilovamehpara@gmail.com

² Бакинский Инженерный Университет

РЕЗЮМЕ

Изучены особенности динамики преобразования функциональных групп в сырой нефти и показано роль нанобентонита в радиокаталитическом процессе. Выявлено роль поверхностно-промежуточных продуктов в динамике изменений процесса радиолитического распада. Исследовано влияние роли активных центров глинистых минералов в адсорбционном взаимодействии. Структурно-групповой состав преобразованной нефти под воздействием γ -квантов в присутствии натриевой бентонитовой глины изучали методом ИК-спектроскопии. Взаимодействия наночастиц глины с углеводородами может вызывать кооперативные эффекты, тем самым вызывая, либо предотвращая образование ароматических углеводородов. На основе исследования физико-химических процессов на поверхности наноглины можно разработать новые подходы для метаморфизма природной нефти. Сведения о свойствах и составе нефти при радиолитическом распада в присутствии наноглины могут использоваться для установления ее генезиса, так как характерная особенность катализа связана с циклическостью процессов.

Ключевые слова: нанобентонит, углеводород, радиолитический распад, нефть.

NEW APPROACHES FOR THE METAMORPHISM OF NATURAL GUNASHLI OIL

ABSTRACT

The features of the dynamics of the transformation of functional groups in crude oil are studied and the role of surface – intermediate products in the dynamics of changes in the radiolysis process has been revealed. The influence of the role of active centers of clay minerals in the adsorption interaction has been studied. The structural-group composition of the transformed oil under the influence of gamma-quanta in the presence of sodium bentonite clay was studied by IR –spectroscopy. Interactions of clay nanoparticles with hydrocarbons can cause cooperative effects, thereby causing or preventing the formation of aromatic hydrocarbons. On the base of study physicochemical processes on the surface of nanoclay, new approaches can be developed for the metamorphism of natural oil. The informations about the properties and composition of crude oil during radiolysis in the presence of nanoclay can be used to establish its genesis, since a characteristic feature of catalysis is associated with the cyclic nature of the processes.

Key words: nanoclay, hydrocarbon, radiolysis, petroleum.

GÜNƏŞLİ NEFTİNİN METAMORFİZMİNİN TƏDQIQI ÜÇÜN YENİ YANAŞMALAR

XÜLASƏ

Məqalədə xam neftdə funksional qrupların çevrilmə dinamikasının xüsusiyyətləri öyrənilmiş və nanobentonitin radiokatalitik prosesdə rolu göstərilmişdir. Radioliz prosesinin dəyişmə dinamikasında səth-aralıq məhsulların rolu aşkar edilmişdir. Gilin tərkibindəki aktiv mərkəzlərin adsorbsiyaya təsiri öyrənilmişdir. Na-bentonit gilinin iştirakı ilə qamma kvantların təsiri altında neftin struktur-qrup tərkibi İQ-spektroskopiyaya ilə tədqiq edilmişdir. Aşkar edilmişdir ki, gil nanohissəciklərinin karbohidrogenlərlə qarşılıqlı təsiri kooperativ effect yarada bilər, bu da, aromatic karbohidrogenlərin əmələ gəlməsinə səbəb olur, ya da onun qarşısını alır. Nanobentonitin səthində gedən fiziki-kimyəvi proseslərin öyrənilməsi ilə təbii neftin metamorfizminə dair yeni yanaşmalar işlənib hazırlana bilər. Bentonit gilinin iştirakı ilə radiolizə məruz qalan neftin xassələri və tərkibi haqqında əldə edilən məlumatlar onun genəzisini müəyyən etmək üçün istifadə edilə bilər, çünki katalizin xarakterik xüsusiyyəti proseslərin tsiklik təbiəti ilə bağlıdır.

Açar sözlər: nanogil, karbohidrogen, radioliz, neft

ВВЕДЕНИЕ

Некоторые особенности взаимодействия и активации парафинов Гюнашлинской нефти на поверхности бентонита рассмотрены в работах [1–2]. Однако к настоящему времени протекание радиационных процессов в гетерогенной системе нанобентонит - углеводород сырой нефти изучено недостаточно. Также в литературе фактически отсутствуют данные о процессах химического превращения парафинов Гюнашлинской сырой нефти на поверхности наноструктурированной натриевого бентонита Алпоидского месторождения, стимулированных гамма-излучением.

Основным механизмом процесса адсорбции является ионный обмен. При адсорбции молекул на кислотных центрах образуются молекулярные ионы в результате контакта молекул с поверхностью при комнатной температуре. Одной из основных целей данной исследовательской работы является повышение эффективности трансформации адсорбированной энергии пучка в твердой фазе в систему и улучшение реакций изменения углеводородов в сырой нефти. Целью данной работы является исследование влияния нанокатализатора на радиолиз сырой нефть.

В настоящей работе представлены результаты ИК-спектроскопического исследования радиационно-химического превращения парафина на поверхности наноглины при комнатной температуре в области поглощенной дозы 7-259 кГр, с целью выявления роли поверхностных промежуточно-активных частиц и их продуктов в динамике изменений процесса радиолиза.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Образец сырой бентонитовой глины, использованный в этих экспериментах, имеет наноструктурированную композицию с размером частиц в диапазоне $55 \leq d[\text{нм}] \leq 175$ нм[1].

Сырая нефть брали из скважины без обработки. ИК-спектры показывают отсутствие воды. Радиолиз сырой нефти на поверхности нанобентонита в области поглощенной дозы $0.72 \leq D_\gamma \leq 6,12$ кГр проведен в предыдущей работе[1]. Исследование показали, что при облучении сырой нефти при малых дозах в присутствии бентонита образуется ароматические углеводороды. Поэтому интересно было изучать процесс взаимодействия полярных жидкостей с глиной.

Образцы сырой нефти по 0.01–0.025 г, помещенные в ампулы и запаянные в вакууме, облучали при комнатной температуре на гамма-источнике 60°C типа МРХ g-30 при мощности дозы $P=10,5$ рад/с в вакууме (7-259кГр). ИК-спектры поглощения исследованных образцов регистрировали на спектрометре VARIAN 640-IR в диапазоне волновых чисел (4000–400 см^{-1}). Отнесение полос полученных спектров проводилось, как описано в работе [3]. Проведен сравнительный анализ полученных спектров. Структурно-групповой состав преобразованной нефти под воздействием γ -квантов в присутствии натриевой бентонитовой глины изучали методом ИК-спектроскопии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изменения, происходящие в нанобентоните под действием ионизирующего излучения, могут интерпретироваться как образование структуры с радиационными дефектами. Дополнительная энергия излучения, которая в основном генерируется за счет

объема бентонита, приводит к более эффективному радиолизу нефти. Результаты углеводородных превращений обсуждаются с точки зрения поведения возбужденных электронов в твердых телах.

Радиолиз сырой нефти Гюнашлинского месторождения на поверхности нанобентонита в области поглощенной дозы $0.72 \leq D_\gamma \leq 6,12 \text{ кГр}$ проведен в предыдущей работе [1]. В этой статье исследование проведено в пределе $7 \leq D_\gamma \leq 259 \text{ кГр}$. Методом ИК-спектроскопии было исследовано влияние гамма-излучения на сырую нефть в присутствии бентонита и без него.

Ниже приведены ИК-спектры поглощения образцов (рис.1а-г и 2а-г), которые значительно отличаются друг от друга после облучения от 7 до 259 кГр. ИК-спектр показывает, что исходный продукт в основном состоит из алифатических углеводородов. Полосы 1605 см^{-1} (слабые) принадлежат $\text{C}=\text{C}$ валентным колебаниям ароматического кольца. После облучения образцов дозой 57 кГр наиболее отчетливо проявляется новая полоса ($3145,3096 \text{ см}^{-1}$) бензольного кольца (рис. 1б). В этом случае под воздействием гамма-излучения происходит два процесса: рекомбинация и внутримолекулярная трансформация. Образуется смесь алканов и аренов, происходит резкое увеличение количества ароматических углеводородов. С увеличением дозы до 129,6 кГр наблюдается слабая полоса $\text{C}=\text{C}$ (1604 см^{-1}) бензольного кольца (рис. 1в). После облучения сырой нефти в течение дозой 259,2 кГр исчезает полоса поглощения углеводородов (аренов) (рис. 1г).

В присутствии бентонита наблюдается другая картина. Из рис.2б-в видно, что образование аренов происходит периодически – то исчезает, то заново образуется с увеличением дозы облучения. После облучения сырой нефти дозой 57 кГу в присутствии бентонита не происходит образования ароматических углеводородов (рис. 2б), а при радиоллизе сырой нефти без бентонита (рис. 1б) наблюдается значительное увеличение количества аренов. Спектры ароматических углеводородов с конденсированными ядрами весьма сходны со спектром бензола, но смещены в сторону больших длин волн. Из рис. 2в видно, что интенсивность образования ароматических углеводородов с конденсированными ядрами возрастает в присутствии наноглины (после облучения сырой нефти дозой 129.6 кГу, но с увеличением дозы до 259,2кГр арены исчезают (рис. 2г). Сравнение ИК спектров показывает, что в преобразовании функциональных групп в сырой нефти под воздействием гамма-квантов особую роль играет бентонит.

Важным фактором, влияющим на активность и стабильность катализатора, является доза облучения, поскольку она существенно влияет на взаимодействия катализатора с углеводородами сырой нефти. В случае образца под влиянием 259.2 кГу гамма-облучения в присутствии бентонитовой глины не наблюдалось заметного образования конденсированных ароматических углеводородов. Другим важным фактором, который следует отметить, является относительно низкая каталитическая активность катализатора при облучении образцов 259,2 кГр. Было обнаружено, что радиационно-каталитические превращения углеводородов сырой нефти в арены не имеют решающего значения после облучения дозой 259.2 кГу. Можно

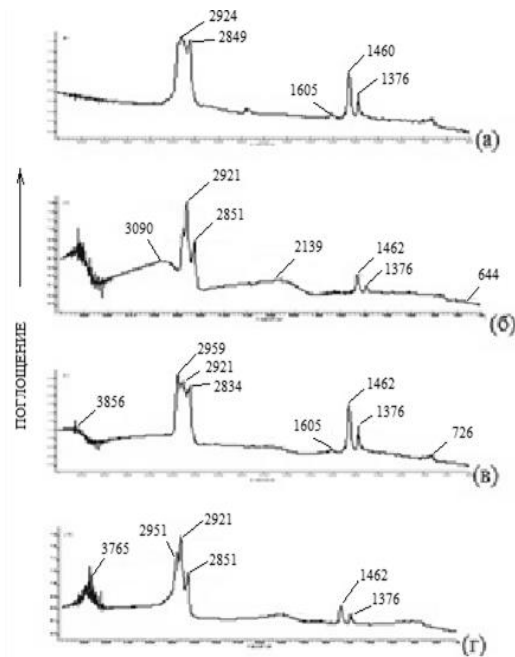


Рис. 1. Фурье – ИК-спектры сырой нефти: (а) – сырая нефть исходный; (б) - после облучения дозой 57 kGy ; (в) – после облучения дозой 129.6 kGy; (г) – после облучения дозой 259.2 kGy

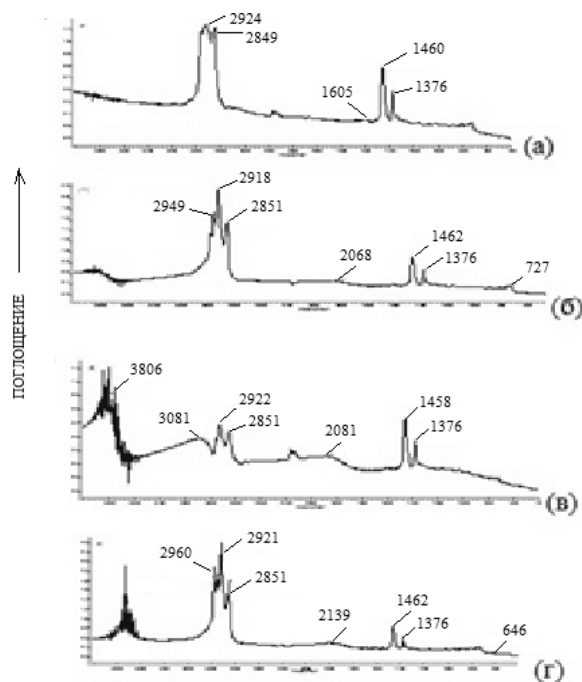


Рис. 2. Фурье – ИК-спектры поглощения смеси сырая нефть + наноглина: (а) – сырая нефть исходный, (б) – сырая нефть после облучения дозой 57 kGy в присутствии бентонита; (в) – сырая нефть после облучения дозой 129.6 kGy в присутствии бентонита ; (г) – сырая нефть после облучения дозой 259.2 kGy в присутствии бентонита

предположить, что при дозе облучения 259,2 кГр исчезновение конденсированных ароматических углеводородов связано с исчезновением активных центров в результате процесса перемещения функциональных групп, что сопровождается блокированием активных каталитических центров углеводородами.

Большой интерес представляет исследование влияния роли активных центров глинистых минералов в адсорбционном взаимодействии [4-13]. Установление такой зависимости особенно важно, так как в настоящее время еще не выработано определенной теории. Предложенный ранее механизм образования целевых продуктов – ароматических углеводородов – протекает по ионно-цепному механизму через промежуточное образование карбокатионов[1]. В ходе процесса γ -облучения адсорбция углеводородов обусловлена «разрыхляемостью» поверхностных слоёв в порах сорбента при взаимодействии катионов с активными участками поверхности сорбента. Аллюмосиликаты – это твердые кислоты, и процесс протекает с образованием ионов карбония в качестве промежуточных частиц. В результате удаления конституционной воды возникает кислотный центр Льюиса. Ненасыщенные углеводороды адсорбируются на активных центрах катализатора с большой скоростью, чем насыщенные углеводороды. Получены органо-неорганические гибридные наноструктуры, содержащие органические соединения, интеркалированные в межслоевом пространстве слоистых силикатов как в свободном, так и в связанном состоянии, а также адсорбированные на внешней поверхности наночастиц. Это может свидетельствовать о разном характере связывания углеводородов с поверхностью катализатора, что может быть обусловлено различным зарядом поверхности аллюмосиликатов [1](рис.3).

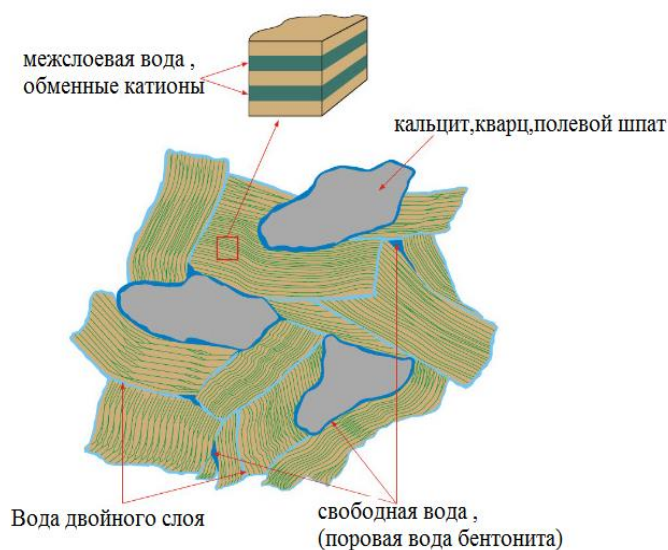


Рис.3. Структура нанобентонита

Кроме вышеуказанных процессов, при воздействии γ -квантов на наноструктурной глины контактирующий объем между наночастицами может эмитировать большое количество вторично электронных излучений (евт), которые ведут процесс радиолитического разложения сырой нефти в наноразмерных объемах, где продукты радиолитического разложения могут быть разделены контактирующими поверхностными состояниями. Эти нанобъемы можно представить наноплазменно-каталитическими реакторами.

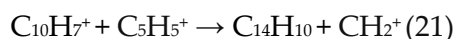
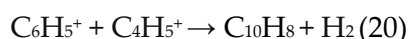
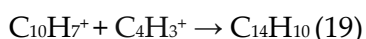
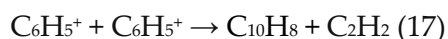
Таким образом, при радиационно-каталитических процессах радиолитического разложения сырой нефти, благодаря эффективному преобразованию переноса энергии, наличия сильных акцепторных центров поверхности и межчастиц наноразмерных пространств для реализации радиационных процессов с участием вторичных электронных излучений

от нанокатализаторов, могут достигать высоких выходов полициклических ароматических углеводорода.

В работе [1] исследовано механизм образования аренов в присутствии наноглины под воздействием гамма облучения в области поглощенной дозы $0.72 \leq D_\gamma \leq 6,12 \text{ kГр}$ [1]. Таким образом, можно заключить, что радиационно-химические превращения углеводородов сырой нефти платформы №8 после 129,6 kГр гамма-облучения происходят преимущественно по пути наращивания аренов, а после облучения дозой 259.2 kGy – по пути деструкции углеродной цепи. Радиационно-химические реакции с участием ароматических соединений на поверхности катализатора можно представить как связывание молекулы за счет π -связи, затем, вероятно, молекула поворачивается, что связано по видимому с пространственной конфигурацией и образует σ -связь с отдельным атомом бентонита. Когда молекула переходит от π -связывания к σ -связыванию, могут приобретаться или теряться (диспропорционированием, трансалкилированием, гидрированием, дегидрированием и крекингом) атомы водорода либо разрушаться связи углерод-углерод. Взаимодействия наночастиц глины с углеводородами может вызывать кооперативные эффекты, тем самым вызывая (или ускоряя), либо предотвращая (замедляя) образование ароматических углеводородов или стимулируя агрегацию наночастиц на макромолекулах.

В результате радиационно-каталитической реакции образуются различные фрагменты молекул, такие как CH^+ , CH_2^+ , CH_4^+ , CH_5^+ , C_2H_3^+ , C_2H_4^+ , C_2H_5^+ , CH_3^+ , C_3H_3^+ , C_3H_2^+ , C_3H^+ , C_4H_3^+ , C_4H_5^+ , C_4H_7^+ , C_3H_5^+ , C_5H_5^+ [14,15].

Возможные реакции образования конденсированных ароматических углеводородов (нафталин, антрацен, фенантрен и др.) происходит в результате последующих радиационно-каталитических реакций:



При действии ионизирующего излучения на Гюнашлинскую нефть в присутствии наноструктурных ($55 \leq d \text{ [nm]} \leq 175 \text{ nm}$) элементов бентонитовой глины первичные и промежуточные частицы являются высокореактивными. Они могут взаимодействовать между собой, распадаться, реагировать с исходным веществом или с находящимися в нем примесями. Возможны следующие сценарии:

- Промежуточные продукты в основном взаимодействуют между собой, образуются исходные вещества и продукты реакции.
- Промежуточные продукты способны инициировать цепную реакцию превращения исходных веществ. В этих условиях выходы конечных продуктов существенно превышают количество первичных продуктов.

По сравнению с бензолом, специфической особенностью ароматических ядер нафталина и антрацена является легкость протекания реакций, сопровождающихся

окончательным или временным нарушением ароматичности одного из бензольных ядер (гидрирование, взаимодействие со щелочным металлом глины, реакции присоединения, а также электрофильного и нуклеофильного замещения). Ароматичность можно определить как особую стабилизацию делокализованной циклической π -системы. Делокализация π -электронов в бензольном кольце, приводящая к неразличимости π -связей, дает выигрыш энергии по сравнению с состоянием, когда эти связи локализованы. Реакции, приводящие к нарушению системы π -связей, приводят к потере этого выигрыша и поэтому затруднены. Этим и объясняется устойчивость бензола к действию γ -квантов. Полициклические арены вступают в те же реакции электрофильного замещения, что и моноциклические, но они являются более активными. Реакция электрофильного замещения в ароматическом ряду протекает через промежуточное образование π -комплекса. Поэтому заместители, которые стабилизируют этот интермедиат (электронодоноры), будут повышать скорость данной конкретной реакции замещения. И, наоборот, заместители, дестабилизирующие π -комплекс (электроноакцепторы), будут снижать скорость реакции. Таким образом, заместители, имеющиеся в бензольном кольце, можно разделить на две группы: активирующие и дезактивирующие кольцо по отношению к электрофильному замещению.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сведения о свойствах и составе нефти при радиоллизе в присутствии наноглины могут использоваться для установления ее генезиса, так как характерная особенность катализа связана с циклическостью процессов. Процессы нефтегазообразования характеризуются определенной периодичностью во времени [17,18]. В плазме происходит реакция образования углеводородов, их крекинг или дегидрирование, а затем сшивание остатков молекул и образование молекул тяжелых углеводородов. Эти данные свидетельствуют о наличии прямой генетической связи в структуре высокомолекулярных ароматических углеводородов и смол нефти.

Изучение процессов радиационно-химического превращения углеводородов в гетерогенных системах наноглины ($55 \leq d$ [nm] ≤ 175 nm) Алпоидского депозита – углеводородов сырой нефти из месторождения Гюнашли – представляет особый интерес в радиационно-гетерогенном катализе и имеет принципиальное значение при решении проблем, связанных с происхождением нефти [19-27]. На основе исследования физико-химических процессов на поверхности наноглины можно разработать новые подходы для метаморфизма природной нефти. Предполагается, что межслоевое пространство глинистых минералов могло быть своеобразным нанореактором для появления конденсированных ароматических углеводородов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в Институте Радиационных Проблем НАН Азербайджана

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Исмаилова М.К. *Influence of energy transfer in the adsorbed state of the clay at the petroleum radiolysis under gamma-radiation at room temperature*, Radiation effects and defects in solids, Vol. 175, No 5-6, p. 472, 2020 <https://doi.org/10.1080/10420150.2019.1678622>.
2. Исмаилова М.К. Сборник статей “*Advances in Science and Technology*” XIX Межд.научно-практическая конференция. 15 март. Москва 2019. с.23.
3. Mayers R.A. (Ed.) *Encyclopedia of analytical chemistry*, Chichester.: John Wiley&Sons, 2007, p .23.
4. Sheldon R.A., Van Bekkum H., Herman H.W.(Ed.) *Fine chemicals through heterogeneous catalysis* , Germany: Wiley-VCH, 2001, 636 p.
5. Gaine M., Dyer G. , Holder V. *The Use of Clays as Sorbents and Catalysts*, Natural Micropor. Mater. in Enviromental technology, NATO Science Series, Series E: Applied Sciences. Dordrecht: Kluwer Academic, 1999, p. 46.
6. Закарина Н.А., Аутанов А.М. *Новые цеолитсодержащие наноразмерные Pd-катализаторы гидроизомеризации n-алканов* Известия НАН РК. Серия химическая, №1, с. 41-44, 2006
7. Kantevari S., Vuppalarapati S., Nagarapu L. *Montmorillonite K10 catalyzed efficient synthesis of amidoalkyl naphthols under solvent free conditions*,Catalysis communications, Vol. 8, p. 1857, 2007
8. Mitsudome T., Nose K., Mizugaki T. et al. *Reusable montmorillonite – entrapped organocatalyst for asymmetric Diels-Alder reaction* , Tetrahedron Letters, Vol. 49, No 38, p. 5464-5466, 2008 DOI10.1016/j.tetlet.2008.07.011
9. Закарина Н.А., Волкова Л.В., Акурпекова А.К и др. *Изомеризация n-гексана на Pd-содержащем алюминиевом монтмориллоните*, Известия НАН РК. Серия химическая No 5, с. 3-7, 2005
10. Reddy, C. R., Vijayakumar, B., Iyengar, P.et al. *Synthesis of phenylacetates using aluminium-exchanged montmorillonite clay catalyst*. Molecular Catalysis A: Chemical, Vol. 223, No 1, p. 117-122, 2004
11. Закарина Н.А., Волкова Л.В., Акурпекова А.К., Комашко Л.В. *Изомеризация n-гексана на Pt ,Pd и Ni-катализаторах, нанесенных на столбчатый монтмориллонит*, Нефтехимия, Т. 48. №3 ,с. 187-193, 2008
12. Ding, Z.,Klopprogge J.T.,Frost R.L. et al. *Porous clays and pillared clays-based catalyst.part 2: a review of the catalytic and molecular sieve applications* . Journal of Porous Materials, Vol. 8, N4, p. 273-293, 2001 <https://doi.org/10.1023/A:1013113030912>
13. Manikandan D., Divakar D., Rupa A.V. *Synthesis of platinum nanoparticles in montmorillonite and their catalytic behaviour* . Applied Clay Science, Vol. 37, No 1-2, p. 193-200, 2007
14. Kharisov B.I., Kharissova O.V., Ubaldo O. M. *Radiation synthesis of materials and compounds*. London, New York.: CRC press Taylor Francis Group, 2013, p.363. <http://www.crcpress.com> printed in US
15. Karl Heinrich Lieser, *Nuclear and radiochemistry: Fundamentals and applications*. 2nd ed.; WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2001, p. 183.
16. Henley E. J., Johnson E.R. *The chemistry and physics of high energy reactions*. Washington .: Washington, D.C., Press, 1969, p.475.
17. Ботнева Т.А. *Генетические основы классификации нефтей*. М; Недра. 1987,с. 196.
18. Максимов С.П., Ботнева Т.А., Панкина Р.Г. *Прогнозирование перспектив нефтегазоносности с позиций цикличности процессов нефтеобразования*. Труды ВНИГНИ, вып. 154. 1974. С. 22 -34
19. Mustafayev I.I., Ismayilova M.K., Nurmammadova F.N. Scientific Collection «InterConf», (99): with the Proceedings of the 4th International Scientific and Practical Conference «International scientific discussion: problems, tasks and prospects». “*Evidence of radiocatalitic action of bentonite clay in petroleum formation: the role of dehydration reaction in hydrocarbons generation*”, (February 19-20, 2022), Brighton, Great Britain.pp.771-776. DOI: <https://doi.org/10.51582/interconf.19-20.02.2022> <https://ojs.ukrlogos.in.ua> , <https://ojs.ukrlogos.in.ua/index.php/interconf/issue/download/19-20.02.2022/719>.
20. Mustafayev I.I., Ismayilova M.K. IV International Scientific Forum “Nuclear science and technologies” dedicated to the 65TH anniversary of the institute of Nuclear Physics. “*Influence of chemical composition of petroleum on radio-catalitic reaction mechanis*”, September 26-30,2022.Almaty.pp.186
21. Ismayilova M. K. *Effects of gamma-irradiation on nanostructured Na-bentonite silicate layers at room temperature*. Problems of atomic science and technology. 2021. №5(135), p. 51-56.

22. M.K.Ismayilova, I.I.Mustafayev, R.J. Gasimov et al. LXXI International Conference Nucleus -2021. "The study of nucleus reactions in Guneshli petroleum by EPR method", 20-25 september, 2021, Saint Petersburg, p.175.
23. I.I.Mustafayev, M.K. Ismayilova, S.G.Mammedov et al., LXXI International Conference Nucleus- 2021. "Catalysts of radio-chemical reactions, connection with the concepts of the origin of petroleum on earth", 20-25 september, 2021, Saint Petersburg, p.167.
24. I.I.Mustafayev, M.K.Ismayilova, Review: the role of radiation, Fe(iii) oxides and montmorillonite in organic metamorphism. Journal of Radiation Researches, Vol. 5, No.1, p. 40-46, 2018.
25. M.K.Ismayilova. The changes of hydrocarbon generation under the influence of gamma radiation with bentonite. Journal of Radiation Research, 2019, Vol. 6, №1, p.60-64
26. I.I.Mustafayev, M.K.Ismayilova .International Scientific-practical Conference. Radiation and chemical safety problems .Dedicated to the 80th anniversary of Prof. H.Ojagov. "The influence of gamma-radiation on crude oil transformation in presence of bentonite clay", November 05-06, 2019 .Baku-2019 . p. 89-90
27. M.K.Ismayilova. Collected Paper. XX International Scientific-Practical conference EurasiaScience. "Role of ionizing radiation and bentonit in formation of crude oil", Moscow, Russia.March, 31, 2019.Moscow p.18-19. <http://актуальность.рф>

UOT: 631.4

SOIL MONITORING OF KURMUKCHAY BASIN

GASIMOV GANI İBRAHİM OĞLU

Institute of Soil Science and Agrochemistry of ANAS,

Baku, Azerbaijan

Qeni.qasimov@mail.ru

ABSTRACT

It is a system of monitoring the condition of the soil in order to detect changes in the soil in time, assess them, prevent adverse events and eliminate the consequences. Soil monitoring is an integral part of environmental monitoring. All types of human activities are aimed at studying the impact of the area on the environment. Monitoring is the consideration of the interaction between the environment and man in the use of nature. Control should be carried out in various aspects, including hydrometeorological, agrochemical, hydrochemical, organization and management of forestry, seismological and others. This method of monitoring is also called L.P.Qerasimov geosystem monitoring. This, in turn, constitutes the regularity of the distribution of natural chemicals in the geosystem based on the control of the spread of pollutants in the area. Soil samples are taken from the area during the monitoring. Then it is the amount of sulfate, nitrate, carbonate, hydrocarbonate, phosphate, calcium and magnesium ions, hydrogen index, salinity and electrical conductivity, etc. analysis is planned.[1]

Key words. Monitoring, soil, cutting, mechanical composition, basin

KÜR MÜKÇAY HÖVZƏSİ TORPLAQRININ MONİTORİNQİ

XÜLASƏ

Torpaqda olan dəyişikliklərin zamamında aşkar edilməsi, onların qiymətləndirilməsi, mənfi hadisələrin qarşısının alınması və nəticələrinin aradan qaldırılması üçün torpağın vəziyyətinin monitorinq sistemi adlanır. Torpağın monitorinqi ətraf mühitin vəziyyətinin monitorinqinin tərkib hissəsidir. İnsan fəaliyyətinin bütün növləri ərazinin ətraf mühitinə vəziyyətinə təsirinin öyrənilməsinə yönəldilmişdir. Monitorinq təbiətdən istifadə zamanı ətraf mühit və insanın qarşılıqlı təsirinə nəzarət olunmasıdır. Nəzarət müxtəlif aspektlərdə hidrometeoroloji, aqrokimyəvi, hidrokiyemiyəvi, meşə təsərrüfatının təşkili və aparılması, seysmoloji və digərləri olmaqla icra olunmalıdır. Monitorinqin bu üsuluna L.P.Qerasimov geosistem monitorinqi də deyilir. Bu da öz növbəsində, ərazidə çirkləndirici faktorların yayılmasına nəzarət əsasında geosistemdə təbii kimyəvi maddələrin yayılma qanunauyğunluğunu təşkil edir. Monitorinq zamanı ərazidən torpaq nümunələri götürülür. Daha sonra bu sulfat, nitrat, karbonat, hidrokarbonat, fosfat, kalsium və maqnezium ionlarının miqdarı, hidrogen göstəricisi, şorlaşma dərəcəsi və elektrik keçiriciliyi və s. analiz aparılması nəzərdə tutulur.

Açar sözlər. Monitorinq, torpaq, kəsim, mexaniki tərkib, hövzə

МОНИТОРИНГ ПОЧВ КУРМУКЧАЙСКОГО БАССЕЙНА

РЕЗЮМЕ

Это система наблюдения за состоянием почвы с целью своевременного обнаружения изменений в почве, их оценки, предотвращения неблагоприятных явлений и устранения последствий. Мониторинг почвы является составной частью экологического мониторинга. Все виды деятельности человека направлены на изучение воздействия местности на окружающую среду. Мониторинг – это рассмотрение взаимодействия окружающей среды и человека в природопользовании. Контроль должен осуществляться по различным направлениям, в том числе по гидрометеорологическому, агрохимическому, гидрохимическому, по организации и управлению лесным хозяйством, сейсмологическому и другим. Этот метод мониторинга также называют мониторингом геосистем Л.П. Герасимова. Это, в свою очередь, составляет закономерность распределения природных химических веществ в геосистеме, основанную на контроле за распространением поллютантов на территории. Пробы почвы берутся с участка во время мониторинга. Затем это количество сульфатов, нитратов, карбонатов, гидрокарбонатов, фосфатов, ионов кальция и магния, водородный индекс, соленость и электропроводность и т. д. планируется анализ.

Ключевые слова. Мониторинг, почва, рубка, механический состав, бассейн

INTRODUCTION

Kurmukchay is located in the Sheki-Zagatala economic region. The river runs from the north to the border with the Republic of Dagestan, through Gakh to the Georgian border. The river originates from the confluence of the Hamamchay and Kunakhysu rivers. Kurmukchay is the right tributary of Ayrichay. The main water source of the river is mainly groundwater and snow. The average annual water consumption of the river varies between 4-5 cubic meters per second .[2] The volume of water varies between 40-50% in spring and summer, and between 10-15% in winter. The average siltation rate of water varies between 500-1000 g / cubic m. Lill is mainly hydrocarbonate-calcium. The average mineralization rate varies between 150-500 mg / l. The river belongs to the Alazan-Ayrichay gorge. It is widely used for irrigation, dividing into many branches throughout the area. A hydroelectric power plant has been built on the Gunakhysu River, but is not currently operational.

MATERIAL AND METHODOLOGY

Field research is carried out in accordance with GOST 12071-2000. This time each soil and water sample is signed. Object code on the label accompanying the sample; well number; sampling depth; name of the land; test date; The signature of the executor and other information must be reflected. The location of the sample should be indicated in the field book. Samples selected from water and soil are delivered to the laboratory. In the office, the executor is prepared for laboratory work, the documents indicate the place of sampling, size and other necessary information. Some important features of the physical condition of the soil are determined. [3]These include natural density, particle density, moisture, particle size distribution. Soil strength is assessed by certain characteristics of the soil's resistance to compaction and shear. Filtration properties of soils are characterized by certain values of their permeability. Water samples are taken from streams.[4]

Water samples are taken in a tightly closed container. The water sample taken is divided into parts to determine the different components. Conventional chemical analysis determines the content of bicarbonates, chlorine, calcium, magnesium and some other components.

DISCUSSION OF THE RESEARCH WORK

As a result of the research conducted in the area, samples of the following soil types were taken and the area was monitored. The schematic map of the sections is given below. (Figure 1)

1) Primary and peat mountain-meadow, 2) Chimli mountain-meadow, 3) Steppe mountain-meadow 4) Typical brown mountain-forest 5) Washed and carbonated meadow-forest (tugai) 6) Typical and carbonate meadow-brown 7) Subasar alluvial-meadow.

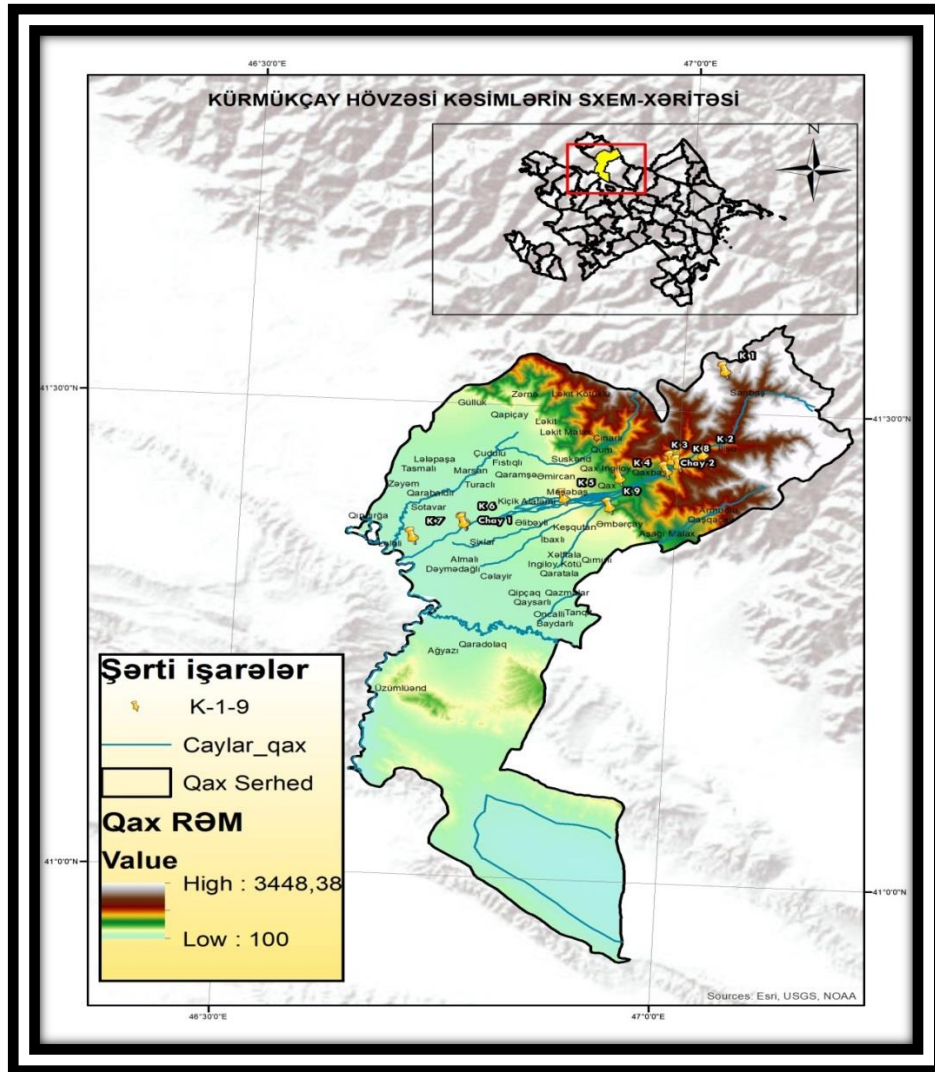


Figure 1. Schematic map of sections

Primary and peat mountain-meadow. Soil samples were taken from 0-17 cm, 17-58 cm, 58-x cm layers during soil monitoring. At first glance, the color of the soil changed from dark chestnut to gray and gray. [5]The soil structure consists of grains, fine grains and small stones in the upper layer. The mechanical composition moves from light clay to clay. The density of the area is soft on all 3 layers. Roots and rhizomes are found in the soils, and small and large stones are found in the lower part of the root rot. There is no carbonate in the area. The area varies from humid to dry. The passage of land passages is clearly visible. Heavy rain erosion was observed in the area. The root system of these soils forms a well-developed grassland grass layer, which in turn allows the accumulation of organic residues. Due to climatic conditions, the vegetation period of plants is significantly weakened. Allows the accumulation of humus in the soil and the formation of a layer of grass. Shrubs such as hips, peas, blackberries, cherries, beech, oak, hornbeam and poplar are widespread in the area.

Grassy mountain-meadow. During the monitoring, 4 layers of soil were taken from 0-13 cm, 13-47 cm, 47-62 cm, 62-85 cm depths. The color of the soil changes from light brown to yellowish brown. It changes its structure into granular, coarse-grained and unstructured. The

mechanical composition is light clayey, medium clayey and clayey. The texture is soft on the top layer, firm on the middle layers and firm on the bottom layer. In the soils, roots and rhizomes, root rot, small stones are replaced by large roots, sparse roots and small grains. There is no carbonate in the area. [6]The soil layers are dry and quarterly is not observed. The appearance of the passages is gradual. Blackberries, blueberries, currants, milkweed, alfalfa, blackberries, cherries, alfalfa, hips, crab apples, pears, hazelnuts, peanuts, hornbeam, walnuts, lindens, pigeons, various grasses and plants are spread in the area.

Steppe mountain-meadow. 0-12 cm, 12-43 cm, 43-x cm thick soil samples were taken from the area in 3 layers. The soils differ in color depending on the color of the layers: dark brown, light brown and light gray. Although the structure is soft in the upper layers, it is stony in the middle layer and stony in the lower layer. The mechanical composition is slightly clayey on all 3 layers. The topsoil is soft in the upper layers, loose in the middle, and soft in the lower part. Derivatives in the soil include roots and rhizomes, root rot, small stones, etc. consists of. No carbonate properties were observed in the soil. Soil moisture was observed. The visibility of the crossings in the area was gradual. The soils are subject to weak water erosion. Plant species such as alfalfa, hybrid clover, black currant, foxtail, carpet, blackberry, poplar, linden, willow, and hornbeam are widespread in the area.

Typical brown mountain-forest . Soil samples were taken from the area at depths of 0-18 cm, 18-42 cm, 42-68 cm, 68-90 cm. The color of the soil layers varies from light brown, dark brown and yellowish gray. According to the soil structure, it is divided into granular, granular and unstructured. Due to its mechanical composition, it is light and medium clayey and clayey. Soil density is soft in the upper part of the soil, solid in the middle and hard in the lower parts. Derivatives in the soil are mainly replaced by roots and rhizomes, root rot, many small stones, large downward roots and sparse root remnants. No carbonation was observed in the area. Soil moisture is low, the soil surface is dry. The appearance of transitions in the soils is gradual. Maple, hornbeam, hornbeam, cornel, walnut, linden, chestnut, hips, blackberries, cherries, hawthorn, cherries and various grasses are widespread in the area.

Washed and carbonated meadow-forest (tugai). Samples were taken from the local soils in 4 layers from depths of 0-18 cm, 18-39 cm, 39-67 cm, 67-103 cm. No erosion process was observed in the soil. The topsoil is black, then relatively light black, dark gray and light gray. The structure of the soil varies from granular, fine-grained, fine and unstructured. The mechanical composition of soils varies with medium clayey, light clayey and clayey. According to the density properties of the soil, the upper layer is loose, then soft and the lower layers are solid. Due to the composition of soil derivatives and nutrients, roots and rhizomes, root rot, insect paths are replaced by river stones towards the lower layers. No carbonate is observed in the upper layers of the soil, weak carbonate is observed in the 3rd layer, and medium carbonate is observed in the lower layers. While the upper part of the area is moist, the humidity is decreasing towards the lower parts. The appearance of ground passages is gradual along the layers. Kalish, avalik, alfalfa, alfalfa, milkweed, timofeyevka, cattail, butterbur, hazelnut, walnut, blackberry, pomegranate, fig, black currant, mountain ash, etc. spread on various grass plants.

Typical and carbonated meadow-brown. During the monitoring, 5 layers of soil samples were taken from the depths of 0-16 cm, 16-74 cm, 74-110 cm, 110-139 cm, 139-165 cm. No erosion was observed in the area. The color of the soil varies from brown to dark brown. The structure of the soil is unstructured in the upper layers and fine-grained in the lower layers. The mechanical

composition is lightly clayey in the upper layers, medium clayey in the 3rd layer, and clayey in the lower layers. It has a soft texture in the upper layers and becomes less dense as it descends. Sparse rust spots and white mold spots are found as the contents descend to the roots and rhizomes, insect tracts, and substrates. No carbonate was observed in the area. The upper parts of the soil are moist and the lower layers are moist. Land transitions are gradual in some places and clear in others. In the area, there are cranberries, horsetail, hawthorn, avalanche, blackberry, etc. it is possible to observe the spread of meadow grasses.

Subasar alluvial-meadow. Samples were taken from the soil in 5 layers, 0-12 cm, 12-57 cm, 57-82 cm, 82-89 cm, 89-112 cm. Water erosion is widespread in the soils. Soil colors vary from light gray to light brown, light brown, yellowish brown, and dark brown. According to the structure of soils, they are divided into unstructured, sedimentary, unstructured and sandy. According to its mechanical composition, it is classified as medium clay, heavy clay and light clay. The density of the soil is low in the upper layers and soft in the middle layers. Soil derivatives include roots and rhizomes in the upper layers, insect paths, sparse spots, and increasingly yellow patches on the lower layers. Carbonate is distributed to varying degrees in the area. Poor boiling is observed in the upper layer. Severe carbonate is observed in the 2nd and 4th layers, and moderate carbonate in the 3rd and 5th layers. Humidity is also distributed differently across soil layers. The top layer is dry, the middle part is slightly moist, and the lower layers are moist. The appearance of land transitions is more pronounced in the lower layers, although the upper layers are gradual. Plants such as kalish, wild licorice, kandalash, blackberry, hips, cherry, elm, poplar, walnut are spread in the area.

RESULT

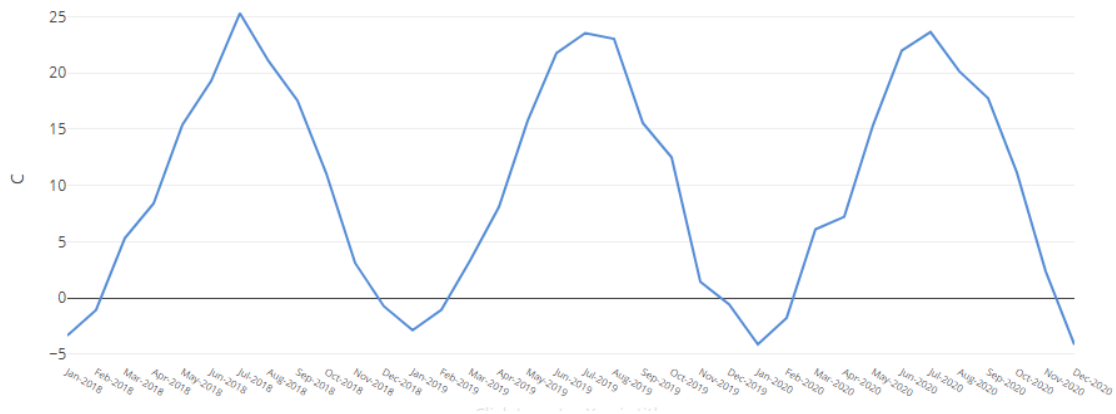
Observation and sampling of the area reveals a process of erosion reduction as the area descends from the high mountains. The carbonate content in the area varies between low and medium. Examples of specific trees are poplar, walnut, hornbeam, and blackberry hips. Rainfall and solar radiation are important factors in studying the ecological condition of the area. The following graphs show the amount of precipitation and solar radiation in the study area for 2018-2021. (Graph1,2) As a result, it is possible to create an idea of the ecological condition of the area. And the efficient use of the area will reveal its potential in terms of agriculture, farming and tourism.

Graph 1 [7]



3-year rainfall schedule of the area

Graph 2 [7]



3-year soil temperature in the area

LITERATURE

1. Morphogenetic profile of Azerbaijani soils (ed. S.G. Hasanov). Baku: Elm, 2004,
2. Land cover of Gakh region and ways of its effective use, AzDovyergurlayihe, Baku, 1982
3. Mammadov Q.S. Ecological problems of Azerbaijan: scientific, legal, moral aspects. Baku: Elm, 2004,
4. Volobuev V.R Ecology of the soil. Baku, 1963,
5. <https://bitarel39.ru/en/ondulin/vzyatie-prob-grunta-otbor-prob-vody-i-grunta-vybor-territorii/>
6. <http://anl.az/el/Kitab/2013/Azf-271133.pdf>
7. <https://power.larc.nasa.gov/data-access-viewer/>

UOT: 582.28(476)

GÖYGÖL MİLLİ PARKININ VƏ ƏTRAF ƏRAZİLƏRİN KİSƏLİ GÖBƏLƏKLƏRİ (ASCOMYCOTA): TAKSONOMİK TƏRKİBİ, SAHİB BİTKİLƏRİ VƏ YAYILMASI

D.N. AĞAYEVA, A.V. BAĞIROVA, Y.Ə. YUSİFOVA,
P.N. AĞAYEVA, T.B. MAİLOVA, E.Ə. İSGƏNDƏRLİ

Botanika İnstitutu, Azərbaycan Elm və Təhsil Nazirliyi,

Badamdar 40, AZ1004, Bakı, Azərbaycan

a_dilzara@yahoo.com

XÜLASƏ

Göygöl Milli Parkının və ətraf ərazilərin bitkilərlə assosiasiyada olan kisəli göbələklərinin müxtəlifliyi herbari nüsxələri və yeni toplanılmış nümunələr əsasında araşdırılmışdır. Son taksonomik və nomenklatur yeniliklər nəzərə alınaraq tədqiqat ərazisinin bitki və göbələklərinin taksonomik strukturu, sahib bitki ardıcılığı müəyyən edilmişdir. Ascomycota şöbəsinin 8 sinfi, 29 sırası, 56 fəsiləsi, 89 cinsinə aid 150 növ müəyyən edilmişdir. Bu göbələklər, 24-ü ağac, 10-u kol və 24-ü ot olmaqla, 15 fəsiləyə, 32 cinsə aid 58 bitki növü üzərində aşkar olunmuşdur. Bəzi göbələk növləri birdən çox bitki hissəsində inkişaf edir. Nümunələr 53 gövdə, 80 yarpaq, 3 yarpaq və gövdə, 5 meyvə və qoza olaraq təhlil edilmişdir. Onlardan *Taphrina pruni* (Fuckel) Tul. növü *Prunus cerasifera* Ehrh., gövdə, meyvə və toxumunda inkişaf edir. *Golovinomyces cichoracearum* (DC.) Heluta və *Podosphaera fusca* (Fr.) U.Braun & Shishkoff göbələkləri uyğun olaraq *Centaurea cheiranthifolia* Willd. və *Cota triumfetti* (All.) J.Gay bitkilərinin yarpaq, gövdə və çiçəklərində təsadüf edilmişdir.

Açar sözlər: göbələk, herbari, növ, müxtəliflik, nümunə, patogen, sahib bitki, takson

SAC FUNGİ (ASCOMYCOTA) OF GOYGOL NATIONAL PARK AND SURROUNDING AREAS: THEIR TAXONOMIC COMPOSITION, HOST PLANTS AND DISTRIBUTION

ABSTRACT

The diversity of fungi associated with plants in Goygol National Park and its surrounding areas was investigated based on herbarium and newly collected specimens. Taking into account recent taxonomic and nomenclature innovations, the taxonomic structure of fungi of the study area, their host plants was determined. In total, 150 species belonging to 89 genera, 56 families, 29 orders and 8 classes of Ascomycota were identified. These fungi are found on 24 trees, 10 shrubs and 24 herbs, defined as 58 plant species belonging to 32 genera, 15 families. Some fungi species grow on more than one part of the plant. The samples were studied on 53 stems, 80 leaves, 3 leaves and stems, 5 fruits and cones. Among them *Taphrina pruni* (Fuckel) Tul. develops on the stem, fruit and seed of *Prunus cerasifera* Ehrh., *Golovinomyces cichoracearum* (DC.) Heluta and *Podosphaera fusca* (Fr.) U.Braun & Shishkoff are found on the leaves, stems and flowers of the plants *Centaurea cheiranthifolia* Willd. and *Cota triumfetti* (All.) J. Gay respectively.

Key words: fungus, herbarium, species, diversity, sample, pathogen, host plant, taxon

СУМЧАТЫЕ ГРИБЫ (ASCOMYCOTA) ГЕЙ-ГЕЛЬСКОГО НАЦИОНАЛЬНОГО ПАРКА И ПРИЛЕГАЮЩИХ ТЕРРИТОРИЙ: ИХ ТАКСОНОМИЧЕСКИЙ СОСТАВ, РАСТЕНИЯ-ХОЗЯЕВА И РАСПРОСТРАНЕНИЕ

РЕЗЮМЕ

На основе гербария и вновь собранных образцов изучено разнообразие грибов, встречающихся на растениях, произрастающих в Гейгельском национальном парке и его окрестностях. С учетом последних таксономических и номенклатурных новшеств определена таксономическая структура грибов изучаемой территории, их растения-хозяева. Всего выявлено 150 видов, относящихся к 89 родам, 56 семействам, 29 отрядам и 8 классам Ascomycota. Эти грибы обнаружены в общей сложности на 58 видах растений, принадлежащих к 32 родам, 15 семействам. в том числе на деревьях – 24, на кустарниках - 10 и травянистых растениях - 24 вида. Исследование образцов на 53-х стеблях, 80-ти листьях, 3-х стеблях с листьями, 5-ти плодах и шишках позволило установить, что некоторые виды грибов растут более чем на одной части

растений. Из них *Taphrina pruni* (Fuckel) Tul. развивается на стебле, плодах и семенах *Prunus cerasifera* Ehrh., а *Golovinomyces cichoracearum* (DC.) Heluta и *Podosphaera fusca* (Fr.) U.Braun & Shishkoff встречаются на листьях, стеблях и цветках растений *Centaurea cheiranthifolia* Willd. и *Cota triumfetti* (All.) J.Gay., соответственно.

Ключевые слова: гриб, гербарий, вид, разнообразие, образец, патоген, растение-хозяин, таксон

GİRİŞ

Kiçik Qafqaz sıra dağlarının şimal-şərq hissəsində dəniz səviyyəsindən 1000–3060 m hündürlükdə yerləşən Göygöl Milli Parkı (GMP) şimal yamaqların subalp zonasının bir hissəsini, orta dağlıq zona meşələrini Göy-göl, Maral və Zəli göllərini əhatə edir [1]. Əsasən GMP inzibati bölgü olaraq Göygöl rayonu və Gəncə şəhərinin ərazisində yerləşir. Ərazi dağ-meşə, dağ-bozqır, subalp və alp dağ-çəmən bitki ekosistemlərindən ibarət olub, bitkilər aləminin zənginliyi və özünəməxsusluğu ilə seçilir. Burada Şərq fıstığı (*Fagus orientalis* Lipsky), Şərq palıdı (*Quercus macranthera* Fisch. & C.A.Mey.), Qafqaz vələsi (*Carpinus betulus* L.), Sallaq tozağacı (*Betula pendula* Roth), adi göyrüş (*Fraxinus excelsior* L.), Trautvetter ağcaqayını (*Acer heldreichii* subsp. *trautvetteri* (Medw.) A.E.Murray), Qafqaz cökəsi (*Tilia rubra* subsp. *caucasica* (Rupr.)V.Engel, iynəyarpaqlılardan Qarmaqvari şama (*Pinus hamata* Sosn.) təsadüf edilir. Kol bitkilərindən Adi zoğal (*Cornus mas* L.), Adi və Sıxçıçək zirinc (*Berberis vulgaris* L., *Berberis integerrima* Bunge.), İt itburnusu (*Rosa canina* L.), Adi əzgil (*Mespilus germanica* L.), Adi nar (*Punica granatum* L.) tez-tez rast gəlinəndir.

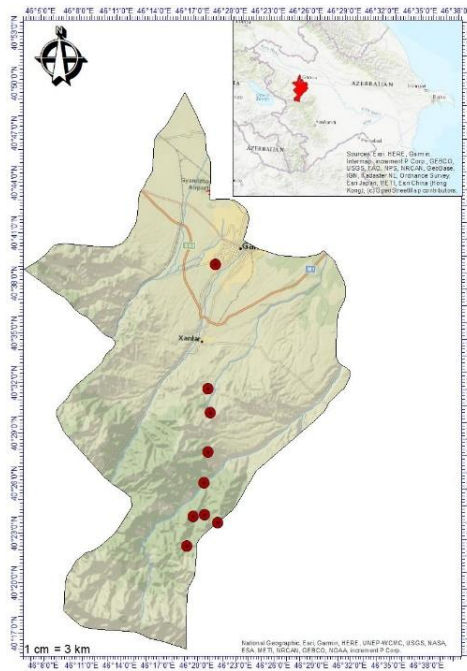
Müxtəlif vaxtlarda çap olunmuş işlərdə ərazinin flora və bitkiliyinin fiziki və antropogen amillərin təsiri altında əhəmiyyətli dəyişikliklərə məruz qalması faktı qeyd edilib [1, 2, 3]. Bununla əlaqədar bitkilərlə assosiasiyada olan göbələklər barədə ədəbiyyat məlumatları araşdırılmışdır. Digər regionlarla müqayisədə Göy-göl və ətraf ərazilərin göbələklərinə dair məlumatlar azlıq təşkil edir, lakin bitkilərlə assosiasiyada olan mikro- və makromisetlərə dair ölkə üzrə aparılan tədqiqatların nəticəsi kimi, bir sıra həm sapratrof, həm də patogen göbələklər qeyd edilmişdir [4, 5, 6]. Ərazinin yalançı unlu şəhləri son illər araşdırılmış, əsasən ot bitkiləri üzərində yayılmış oomisetlər (Chromista, Oomycota) 36 növ olaraq təyin edilmişdir [7]. Həmçinin GMP-nin makromisetləri araşdırılmış Azərbaycan üçün bir yeni növ olmaqla ümumilikdə 26 növ müəyyən edilmişdir ki, onlardan 14 növ tibbi, 5-i isə qida əhəmiyyətli hesab edilir [8].

Göbələklər ən böyük eukariotik aləmlərdən biridir, hal-hazırda 1.5-12 milyon növü ehtiva etdiyi düşünülür [9, 10]. Ascomycota göbələk növlərinin son dərəcə heterogen qrupunu təmsil etməklə yanaşı bu aləmin ən böyük şöbəsi (filum) hesab edilir. Kisəli göbələklərin 650–550 milyon il əvvəl [11, 12] yarandığı ehtimal edilir və müasir məlumatlara görə təxminən 92700 təsvir edilmiş növ mövcuddur [13]. Onların bir çoxu bitkilərlə assosiasiyada olan mikroskopik göbələklərdir, lakin ölçücə böyük – quzuqarnı (Morchellaceae), trüfel (Tuberaceae), kasa (Pezizaceae) formalı göbələklərə də təsadüf edilir [14, 15]. Bu göbələklərin təsnifatı bir neçə dəfə yenilənmişdir [10] və müasir təsnifata görə şöbə daxilində üç yarımşöbə – Pezizomycotina, Saccharomycotina və Taphrinomycotina qəbul edilir, birincisi müxtəlifliyinə görə ən böyükdür və bura göbələklərin hifal və meyvə cismi əmələ gətirən böyük əksəriyyəti daxildir [17, 18]. Filum daxilində *Incertae sedis* kimi qeyd edilən təxminən 1544 cins vardır ki, onların təsnifatda yeri dəqiq deyil və onların taksonomik statusunu müəyyənləşdirmək üçün molekulyar tədqiqatların aparılması vacib hesab edilir [18, 19].

Bitkilərlə assosiasiyada olan Ascomycota növlərinin tədqiqi həmişə aktualdır, belə ki, onlar müxtəlif həyat formalarına malik olmaqla ekosistemdə əhəmiyyətli rola malikdirlər. Hazırkı tədqiqat işinin məqsədi GMP-da və ətraf ərazilərdə bitkilər üzərində aşkar edilmiş kisəli göbəklərə dair məlumatları ümumiləşdirərək, onların taksonomik tərkibi, sahib bitki sırası, patoogen növləri barədə ətraflı məlumat təqdim etməkdir.

TƏDQIQATIN MATERIAL VƏ METODU

Nümunələr. Tədqiqat obyektini olaraq Botanika İnstitutunun mikoloji herbarisində (BAK) saxlanılan və əlavə olaraq 2021-2022-ci illərdə ekspedisiyalar zamanı toplanan nümunələr təhlil edilmişdir. Nümunələrin toplanma yerləri əsasən Maralgöl, Göygöl, Göygöl rayonu, Aşıqlı, Çaykənd, Əzgilli, Toğanalı kəndləri, Gəncə, Bağbanlar və Hacıkənd qəsəbələri ərazisi olmuşdur (Şəkil 1).



Şəkil 1. Tədqiqat ərazisində nümunə toplanılan yerlər.

Təyinat. Növləri təyin etmək üçün müxtəlif yanaşmalardan və təyinedicilərdən istifadə edilmişdir [19, 20]. Simptomatik əlamətlərlə yanaşı, mühüm mikroskopik diaqnostik parametrlər (quruluş, rəng, ölçü, forma) nəzərə alınmışdır. Simptomatik hissədən kiçik kəsiklər hazırlanmış üzərində steril su olan preparat süsəsinə yerləşdirilmiş və hər bir vacib əlamətdən 20 ölçmə aparılmışdır. Nümunələr əsasən mikroskopu (Axio Cam Vert. A1, Carl Zeiss, Almaniya) ilə müşahidə edilmiş, ölçmələr 40 x böyüdücü ilə aparılmış (AxioCam Zeiss, 105 rəngli) və nəticə orta məxrəc kimi hesablanmışdır. Növ adları və taksonomik vahidlər “Mycobank” (<https://www.mycobank.org/>) və “The World Flora Online” (<http://www.worldfloraonline.org>) məlumat bazalarına əsasən yoxlanılmışdır.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Araşdırılmış növlər kisəli göbəkləri Taphrinomycotina, Pezizomycotina və bir Incertae sedis yarımşöbələrinə aid olmaqla 8 sinif (onlardan 2-si Incertae sedis), 29 sıra (4-ü Incertae sedis), 56 fəsilə (4-ü Incertae sedis), 89 cinsdən olan 150 növdən ibarət olmuşdur (Cədvəl 1).

Cədvəl 1. Tədqiqat işində araşdırılmış Ascomycota cinsinə aid göbələklərin taksonomik tərkibi.

Sınıf	Sıra	Fəsilə	Cins	Növ	
1	2	3	4	5	
Taphrinomycetes	Taphrinales	Taphrinaceae	<i>Taphrina</i> Fr.	2	
Dothideomycetes	Botryosphaeriales	Botryosphaeriaceae	<i>Diplodia</i> Fr., <i>Fusicoccum</i> Corda, <i>Sphaeropsis</i> Lév.	4	
		Phyllostictaceae	<i>Phyllosticta</i> Pers.	25	
	Capnodiales	Capnodiaceae	<i>Leptoxyphium</i> Speg.	1	
	Cladosporiales	Cladosporiaceae	<i>Cladosporium</i> Link	2	
	Dothideales	Cryptosporaceae	<i>Cryptospora</i> Niessl	1	
		Dothioraceae	<i>Metasphaeria</i> Sacc.	1	
	Dyfolomycetales	Pleurotremataceae	<i>Melomastia</i> Nitschke ex Sacc.	1	
	Hysteriales	Hysteraceae	<i>Gloniopsis</i> de Not.	1	
	Mycosphaerellales	Mycosphaerellaceae	<i>Cercospora</i> Fresen. ex Fuckel, <i>Mycosphaerella</i> Johanson, <i>Neophloeospora</i> U. Braun, C. Nakash., Videira & Crous, <i>Ramularia</i> Unger, <i>Pseudocercospora</i> Speg., <i>Septoria</i> Sacc., <i>Sphaerulina</i> Sacc., <i>Stigmia</i> Sacc.	16	
	Patellariales	Patellariaceae	<i>Patellaria</i> Fr.	1	
	Pleosporales	Camarosporiaceae	<i>Camarosporium</i> Schulzer	2	
		Coniothyriaceae	<i>Coniothyrium</i> Corda	2	
		Didymellaceae	<i>Ascochyta</i> Lib., <i>Epicoccum</i> Link, <i>Phoma</i> Sacc.	4	
		Lophiostomataceae	<i>Platystomum</i> Trevis	1	
		Lophiotremataceae	<i>Lophiotrema</i> Sacc.	1	
		Leptosphaeriaceae	<i>Plenodomus</i> Preuss	1	
		Melanommataceae	<i>Aposphaeria</i> Sacc., <i>Melanomma</i> Nitschke ex Fuckel	5	
Phaeosphaeriaceae		<i>Hendersonia</i> Sacc.	5		
Pleosporaceae		<i>Alternaria</i> Nees, <i>Pyrenophora</i> Fr.	2		
Teichosporaceae		<i>Teichospora</i> Fuckel.	1		
Trematosphaeriaceae	<i>Trematosphaeria</i> Fuckel	1			
Valsariales	Valsaceae	<i>Valsaria</i> Ces & de Not.	1		
Venturiales	Venturiaceae	<i>Fusicladium</i> Bonord.	1		
Incertae sedis	Englerulaceae	<i>Sarcinella</i> Sacc.	1		
Eurotiomycetes	Eurotiales	Aspergillaceae	<i>Sterigmatocystis</i> C.E. Cramer	1	
Leotiomycetes	Helotiales	Dermataceae	<i>Gloeosporium</i> Desm. & Mont.	4	
		Erysiphaceae	<i>Blumeria</i> Golovin ex Speer, <i>Erysiphe</i> R. Hedw. ex DC., <i>Golovinomyces</i> (U. Braun) Heluta, <i>Phyllactinia</i> Lév., <i>Podosphaera</i> Kunze, <i>Sawadaea</i> Miyabe	16	
		Lachnaceae	<i>Dasyscyphella</i> Tranzschel	1	
		Sclerotiniaceae	<i>Botrytis</i> P. Micheli ex Haller, <i>Monilinia</i> Honey	2	
1	2	3	4	5	
	Rhytismatales	Rhytismataceae	Incertae sedis	<i>Monostichella</i> Höhn.	1
			<i>Propolis</i> Fr.	1	
			<i>Rhytisma</i> Fr.	1	

Pezizomycetes	Pezizales	Pezizaceae	<i>Peziza</i> Fr.	1
	Incertae sedis	Tarzettaceae	<i>Tarzetta</i> (Cooke) Lambotte	1
Sordariomycetes	Amphisphaeriales	Amphisphaeriaceae	<i>Amphisphaeria</i> Ces. & De Not., <i>Monochaetia</i> (Sacc.) Allesch.	2
		Pestalopsidaceae	<i>Pestalotia</i> De Not.	1
	Chaetosphaeriales	Chaetosphaeriaceae	<i>Melanopsamma</i> Niessl	1
	Diaporthales	Asterosporiaceae	<i>Asterosporium</i> Kunze	1
		Coryneaceae	<i>Coryneum</i> Nees	1
		Cytosporaceae	<i>Cytospora</i> Ehrenb.	4
		Diaporthaceae	<i>Diaporthe</i> Nitschke	1
		Gnomoniaceae	<i>Amphiporthe</i> Petr.	1
			<i>Gnomonia</i> Ces. & De Not.	1
		Melanconidaceae	<i>Melanconium</i> Link	2
	Hypocreales	Clavicipitaceae	<i>Claviceps</i> Tul.	1
			<i>Epichloe</i> (Fr.) Tul. & C. Tul.	1
		Bionectriaceae	<i>Hydrophisphaera</i> Dumort.	1
		Nectriaceae	<i>Cylindrocarpon</i> Wollenw, <i>Ilyonectria</i> P. Chaverri & C. Salgado, <i>Nectria</i> (Fr.) Fr., <i>Neonectria</i> Wollenw	4
	Magnaporthales	Magnaporthaceae	<i>Clasterosporium</i> Schwein.	1
	Phyllachorales	Phyllachoraceae	<i>Polystigma</i> DC., <i>Physalosporina</i> Woron.	2
	Sordariales	Lasiosphaeriaceae	<i>Naemospora</i> Roth ex Kuntze	1
	Trichosphaeriales	Trichosphaeriaceae	<i>Eriosphaeria</i> Sacc.	1
	Xylariales	Diatrypaeae	<i>Diatrype</i> Fr., <i>Cryptosphaeria</i> Ces. & De Not., <i>Eutypa</i> Tul. & C. Tul.	3
			<i>Jackrogersella</i> L. Wendt, Kuhnert & M. Stadler	1
Xylariaceae		<i>Sphaeria</i> Haller, <i>Xylaria</i> Hill ex Schrank	2	
Incertae sedis		<i>Dendrophoma</i> Sacc.	1	
Incertae sedis	Incertae sedis	<i>Diplodiella</i> (P. Karst.) Sacc., <i>Exosporium</i> Link	2	
		<i>Stigmella</i> Lév., <i>Toxosporiopsis</i> B. Sutton & Sellar	2	
8	29	56	89	150

Qeyd edək ki, ənənəvi taksonomiyadan fərqli olaraq, anamorf mərhələdə təyin edilmiş növlər üçün son illərdə daha ardıcıl tətbiq edilən sekvens əsaslı təsnifat əsas götürülmüşdür.

Göbələklərin taksonomik tərkibi. Onlardan Taphrinomycotina yarımsöbəsi Taphrinomycetes sinfi, Taphrinales sırası, Taphrinaceae fəsiləsinə aid *Taphrina deformans* (Berk.) Tul. və *T. pruni* (Fuckel) Tul. növləri ilə təmsil olunmuşdur.

Pezizomycotina yarımsöbəsi daha zəngindir. Buraya aid Dothideomycetes sinfi Botryosphaeriales (Botryosphaeriaceae, Phyllostictaceae), Capnodiales (Capnodiaceae), Cladosporiales (Cladosporiaceae), Dothideales (Cytosporaceae, Dothioraceae), Dyfrolomycetales (Pleurotremataceae), Hysteriales (Hysteraceae), Mycosphaerellales (Mycosphaerellaceae), Patellariales (Patellariaceae), Pleosporales (Camarosporiaceae, Coniothyriaceae, Didymellaceae,

Lophiostomataceae, Lophiotermataceae, Melanommataceae, Phaeosphaeriaceae, Pleosporaceae, Teichosporaceae, Trematosphaeriaceae), Valsariales (Valsariaceae), Venturiales (Venturiaceae) və bir *Incertae sedis* (Englerulaceae) sıraları olmaqla 23 fəsilədən 37 cinsə aid 81 növü birləşdirir. Botryosphaeriales sırasından Botryosphaeriaceae fəsiləsi *Diplodi*, *Fusicoccaum*, *Sphaeropsis* cinslərinə aid 4, Phyllostictaceae fəsiləsi *Phyllosticta* Pers. cinsinə aid 25 növlə təmsil olunmuşdur. Cladosporiales sırası Cladosporiaceae fəsiləsi *Cladosporium*, Dothideales sırası Dothioraceae fəsiləsi *Cytospora*, Saccotheciaceae fəsiləsi *Metasphaeria*, Dyfrolomycetales sırası Pleurotremataceae fəsiləsindən *Melomastia* Nitschke ex Sacc. cinsi, Hysteriales sırası, Hysteraceae fəsiləsindən *Glioniopsis* cinsləri ilə qeyd edilib. Mycosphaerellales sırası Mycosphaerellaceae isə *Cercospora* Fresen. ex Fuckel, *Mycosphaerella* Johanson, *Neophloeospora*, *Pseudocercospora*, *Ramularia*, *Septoria*, *Sphaerulina*, *Stigmina* cinslərinə aid ümumilikdə 15 növlə qeyd olunmuşdur. Sıralardan Pleosporales Camarosporiaceae və Coniothyriaceae fəsilələri və uyğun olaraq *Camarosporium* və *Coniothyrium* cinslərinin hər biri 2 növlə qeyd edilmişdir. Bu sıraya aid Didymellaceae fəsiləsi *Ascochyta*, *Epicoccum* Link və *Phoma* cinslərinə aid 4 növlə, Lophiostomataceae fəsiləsi *Platystomum*, Lophiotremataceae fəsiləsi *Lophiotrema*, Melanommataceae fəsiləsi *Aposphaeria*, *Melanomma*, Phaeosphaeriaceae fəsiləsi *Hendersonia*, Pleosporiaceae fəsiləsi *Alternaria*, *Pyrenophora*, Teichosporaceae fəsiləsi *Teichospora*, Trematosphaeriaceae fəsiləsindən *Trematosphaeria* cinslərinə aid növlərlə ilə təyin edilmişdir. Digər sıralardan Patellariales sırası Patellariaceae fəsiləsindən *Patellaria*, Valsariales sırası, Valsariaceae fəsiləsindən *Valsaria*, Venturiales sırası, Venturiaceae fəsiləsindən *Fusicladium* cinslərinin hər birinə aid bir növ təyin edilmişdir. Buraya həmçinin sırası *Incertae sedis* hesab edilən Englerulaceae fəsiləsindən *Sarcinella* cinsi də aiddir.

Eurotiomycetes sinfi Eurotiales sırası Aspergillaceae fəsiləsindən *Sterigmatocystis castanea* F.Patt. növü təyin edilmişdir. Leotiomycetes sinfi Helotiales (Dermataceae, Erysiphaceae, Lachnaceae Ploettnerulaceae, Sclerotiniaceae, *Incertae sedis*) kimi geniş, Rhytismatales (Rhytismataceae) kimi nisbətən kiçik sıra və fəsilələrlə təmsil olunmuşdur. Unlu şehlərdən *Blumeria*, *Erysiphe*, *Golovinomyces*, *Phyllactinia*, *Podosphaera* və *Sawadaea* cinslərinə aid 16 növ təyin edilmişdir. Sıraya aid Lachnaceae fəsiləsindən *Dasyscyphella* (1) və Sclerotiniaceae fəsiləsindən *Botrytis* və *Monilinia* cinsinə aid növlər təyin edilmişdir. Adı qeyd edilənlərdən Dermataceae fəsiləsindən *Gloeosporium* 4, Rhytismataceae fəsiləsi *Propolis* və *Rhytisma* cinsləri isə hər biri 1 növlə göstərilmişdir. Ümumilikdə sinfə 27 növ daxil edilmişdir.

Sordariomycetes Amphisphaeriales (Amphisphaeriaceae, Pestalopsidaceae), Chaetosphaeriales (Chaetosphaeriaceae), Diaporthales (Asterosporiaceae, Coryneaceae, Cytosporaceae, Diaporthaceae, Gnomoniaceae, Melanconidaceae), Hypocreales (Clavicipitaceae, Bionectriaceae, Nectriaceae), Magnaporthales (Magnaporthaceae), Phyllachorales (Phyllachoraceae), Sordariales (Lasiosphaeriaceae), Trichosphaeriales (Trichosphaeriaceae) və Xylariales (Diatrypaceae, Xylariaceae, *Incertae sedis*) kimi siniflərə ayrılmışdır.

Amphisphaeriales sırasının Amphisphaeriaceae fəsiləsi ümumilikdə 3 növ olmaqla, *Amphisphaeria*, *Monochaetia* və Pestalotiopsidaceae fəsiləsindən *Pestalotia* və Chaetosphaeriales sırası Chaetosphaeriaceae fəsiləsindən *Melanopsamma* cinsləri ilə təmsil olunmuşdur. Diaporthales sırasının Asterosporiaceae fəsiləsi *Asterosporium* Kunze, Coryneaceae fəsiləsi

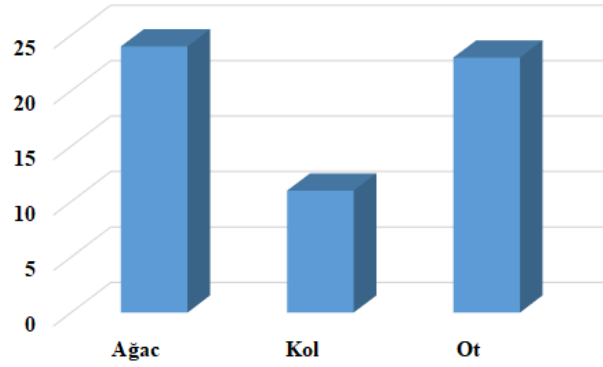
Coryneum, Diaporthaceae fəsiləsi *Diaporthe*, Gnomoniaceae fəsiləsi *Amphiporthe* və Gnomoniacinslərinin hərəsi 1, Cytosporaceae fəsiləsi *Cytospora* cinsi 4, Melanconidaceae fəsiləsi *Melanconium* cinsi 2 növlə qeyd edilmişdir. Hypocreales sırası Clavicipitaceae fəsiləsindən

Claviceps, *Epichloe*, Bionectriaceae fəsiləsindən *Hydropisphaera*, Nectriaceae fəsiləsindən *Nectria*, *Neonectria* cinslərinin hər birinə bir növ aid edilib. Magnoporthales sırası Magnoporthaceae fəsiləsi *Clasterosporium*, Phyllachorales sırası Phyllachoraceae fəsiləsindən *Polystigma*, *Physalosporina* cinsləri də 1 növlə qeyd edilib. Sordariales sırası Lasiosphaeriaceae fəsiləsindən *Naemospora*, Trichosphaeriales sırası Trichosphaeriaceae fəsiləsindən *Eriosphaeria*, Xylariales sırası Diatrypaceae fəsiləsinə aid edilən dən olan cinslər də tək növlərlə təqdim olunmuşdur. Bu sıraya fəsiləsi *Incertae sedis* olan *Dendrophoma* da aid edilmişdir. Ümumilikdə bu sinfə 34 növ aid edilmişdir.

Pezizomycotina yarımqöbəsi daxilində *Exosporium pyrosporum* Höhnelt, *Fumago vagans* Pers. və *Diplodiella viminis* Fautr. növlərinin statusu qeyri müəyyəndir. Ascomycota filumu daxilində *Stigmella effigurata* (Schwein.) S. Hughes (= *Coryneum effiguratum* Schwein.) və *Toxosporiopsis macrosperma* (Cavara) B. Sutton & Dyko (= *Hendersonula macrosperma* Cav. növləri üçün şöbə daxilində taksonomik status aydın olmadığı üçün onlar cədvəlin sonunda yerləşdirilmişdir.

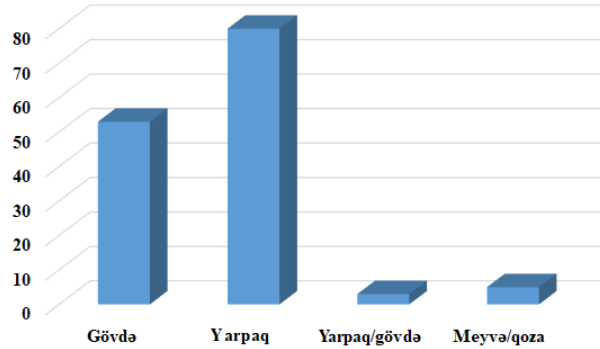
Mikromisetlərlə yanaşı tədqiqat ərazisində az sayda makromiset kəsəli növlər də qeyd edilmişdir ki, bunlar *Peziza repanda* Wahlenb. ex Fr. (Pezizales, Pezizaceae), *Tarzetta catinus* (Holmsk.) Korf & J.K. Rogers (Incertae sedis, Tarzettaceae), *Jackrogersella cohaerens* (Pers.) L. Wendt, Kuhnert & M. Stadler (Xylariales, Hypoxylaceae), *Xylaria carpophila* (Pers.) Fr. (Xylariales, Xylariaceae) növləridir.

Sahib bitkilərin taksonomik tərkibi. Göbələklər təbii bitən və əkilmiş 58 bitki növü üzərində qeyd edilmişdir. Onlardan 24-ü ot (*Anemonastrum fasciculatum* (L.) Holub, *Apium graveolens* L., *Anthriscus* sp., *Brassica oleracea* L., *Beta vulgaris* L., *Calystegia* sp., *Coriandrum sativum* L., *Cota triumfetti* (All.) J.Gay (= *Anthemis dumetorum* Sosn.), *Cucumis sativus* L., *Cucurbita pepo* L., *Dactylis glomerata* L., *Daucus carota* L., *Dictamnus albus* L., *Dodartia orientalis* L., *Hordeum vulgare* L., *Lolium rigidum* Gaudin, *Nicotiana tabacum* L., *Poa compressa* L., *Potentilla ruprechtii* Boiss., *Trifolium pratense* L., *Triticum durum* Desf., *Verbascum* sp., *Zygophyllum fabago* L., *Centaurea cheiranthifolia* subsp. *cheiranthifolius*) və 24-ü ağac (*Pinus sylvestris* L., *Acer campestre* L., *Carpinus betulus* L. (= *Carpinus caucasica* Grossh.), *Cornus mas* L., *Cydonia oblonga* Mill., *Fagus orientalis* Lipsky, *Ficus carica* L., *Fraxinus excelsior* L., *Elaeagnus angustifolia* L., *Malus domestica* Borkh., *Mespilus germanica* L., *Morus alba* L., *Pistacia mutica* Fisch. et C.A.Mey., *Prunus cerasifera* Ehrh., *P. cerasus* L. (= *Cerasus vulgaris* Mill.), *P. domestica* L., *Pyrus communis* L., *P. spinosa* Forssk., *Quercus petraea* subsp. *polycarpa* (Schur) Raus (= *Quercus iberica* Stev.), *Q. macranthera* Fisch. et C.A.Mey., *Q. robur* subsp. *pedunculiflora* (K.Koch) Menitsky (= *Quercus longipes* Stev.), *Salix* sp., *Tilia cordata* Mill., *Ulmus minor* Mill. (= *Ulmus suberosa* Moench.)) bitkiləridir (Şəkil 2). Üzərində göbələk təsadüf edən otlar (*Berberis vulgaris* L., *B. integerrima* Bunge., *Erodium cicutarium* L., *Euonymus latifolia* (L.) Mill., *Lonicera caucasica* Pall., *Punica granatum* L., *Rosa canina* L., *Rosa* sp., *Lonicera caucasica* subsp. *orientalis* (Lam.) D.F.Chamb. & D.G.Long., *Vitis vinifera* L.) sayca az olmuşdur.



Şəkil 2. Sahib bitkilərin həyati formalarına görə qruplaşdırılması.

Bitkilərdən 53 gövdə, 80 yarpaq nümunəsi təhlil edilmişdir, həmçinin 3 nümunədə həm yarpaq, həm də gövdə, 5 nümunədə isə həm meyvə, həm də qozalarla assosiasiyada olan göbələklər araşdırılmışdır (Şəkil 3). Bəzi göbələk növləri birdən çox orqan üzərində inkişaf edir. Onlardan *Taphrina pruni* (Fuckel) Tul. növü *Prunus cerasifera* gövdə, meyvə və toxumunda inkişaf edir. *Golovinomyces cichoracearum* və *Podosphaera fusca* göbələkləri uyğun olaraq *Centaurea cheiranthifolia* subsp. *cheiranthifolia* və *Cota triumfetti* bitkilərinin yarpaq, gövdə və çiçəklərində təsadüf edilmişdir. *Sphaeropsis quercina* növü *Quercus petraea* subsp. *polycarpa* qozalarında təyin edilmişdir.



Şəkil 3. Bitki orqanlarına görə göbələklərin rastgəlməsi.

Çılpaqtoxumlulardan yalnız Pinales sırası *Pinaceae* fəsiləsinə aid *P. sylvestris* üzərində *Aposphaeria pinea* Sacc., *Eriosphaeria vermicularia* (Nees) Sacc. və *Dendrophoma pini* Richon, növləri qeyd edilmişdir ki, onlar əsasən şam ağacının gövdəsi üçün xarakterik növlər hesab edilirlər.

Birləpəlilərdən Poales sırasının Poaceae fəsiləsinə aid *Hordeum vulgare* L. növü üzərində *Blumeria hordei* M. Liu & Hambl., *Helminthosporium gramineum* Rabh. növləri, *Triticum durum* Desf. üzərində, *Lolium rigidum* Gaudin üzərində *Claviceps purpurea* (Fr.) Tul., *Dactylis glomerata* üzərində *Blumeria graminis* (DC.) Speer, *Claviceps purpurea* (Fr.) Tul., *Poa compressa* üzərində *Epichloe typhina* (Pers.) Brockm. növləri qeyd edilmişdir. Qeyd edilən bütün növlər parazitdir və bitkilərdə ciddi xəstəlik törədiciləri hesab edilirlər.

Araşdırmalara əsasən ən çox göbələk Magnoliopsida sinfinin Fagales sırasının Fagaceae fəsiləsinə aid *Quercus* L. və *Fagus* L. cinsləri üzərində qeyd edilmişdir. Nisbətən az sayda digər cinlərin növlərinə də təsadüf edilir.

Eudikotlardan (Eudicots) Ranunculales sırasına aid Berberidaceae (*Berberis vulgaris* L., *B. integerrima* Bunge) və Ranunculaceae (*Anemonastrum fasciculatum* (L.) Holub) fəsilələrinə aid bitkilər üzərində uyğun olaraq *Phyllosticta berberidis* Rabenh., *Septoria berberidis* Niessl., *Ascochyta australis* Speg. və *Erysiphe aquilegiae* var. *ranunculi* (Grev.) R.Y. Zheng & G.Q.Chen qeyd edilmişdir.

Rozidlərdən (Rosids) Vitales sırası Vitaceae fəsiləsinə aid *Vitis vinifera* L. növü üzərində *Erysiphe necator* Schwein, Zygophyllales sırası Zygophyllaceae fəsiləsindən *Zygophyllum fabago* L. növü üzərində *Cercospora zygophylli* Szemb., Fabales sırası Fabaceae fəsiləsindən *Trifolium pratense* L. üzərində *Erysiphe communis* f.sp. *trifolii* Rabenh., *Astragalus cicer* L. üzərində *Physalosporina astragalina* (Rehm) Woron., *Phaseolus vulgaris* L. üzərində *Golovinomyces biocellatus* (Ehrenb.) V.P. Heluta növləri təyin edilmişdir.

Bu qrupdan Rosales sırasının Rosaceae fəsiləsinə aid 12 bitki üzərində 26 göbələk növü müəyyən edilmişdir. Onlardan *Malus domestica* (Suckow) Borkh. növündə *Aposphaeria compressa* Pass., *Podosphaera leucotricha* (Ellis & Everh.) E.S. Salmon, *Melanconium mali* Lebezh., *Cytospora personata* (Fr.) Sacc. növləri, *Cydonia oblonga* Mill. üzərində *Podosphaera oxyacanthae* f. *cydoniae* (Wallr.) Lév., *Mespilus germanica* L. üzərində *Phyllosticta mespili* Sacc., *Prunus cerasifera* Ehrh. üzərində *Phyllosticta minutissima* Ellis & Everh., *Diaporthe cinerascens* Sacc., *Valsaria insitiva* (Tode) Ces. & De Not., *Cytospora leucostoma* (Pers.) Sacc., *Polystigma rubrum* (Pers.) DC., *Naemospora microspora* Desm., *Taphrina pruni* (Fuckel) Tul. növləri *Prunus cerasus* L. üzərində *Gloeosporium cerasi* Lindau., *Monilinia laxa* (Aderh. & Ruhland) Honey, *Prunus domestica* L. üzərində *Diaporthe cinerascens* Sacc., *Valsaria insitiva* (Tode) Ces. & De Not., *Cytospora leucostoma* (Pers.) Sacc., *Polystigma rubrum* (Pers.) DC., *Naemospora microspora* Desm., *Pyrus communis* L. üzərində *Mycosphaerella pyricola* Desm., *Pyrus spinosa* Forssk. üzərində *Podosphaera pannosa* (Wallr.) de Bary, *Potentilla ruprechtii* Boiss. üzərində *Ramularia arvensis* Sacc., *Rosa canina* L. üzərində *Pestalotia rosae* (Westend.) X.A. Sun & Q.X. Ge, *Rosa* sp. üzərində *Podosphaera pannosa* (Wallr.) de Bary göstərmək olar.

Həmin sıranın Eleagnaceae fəsiləsinə aid *Elaeagnus angustifolia* L. üzərində *Coniothyrium elaeagni* N.P. Golovina, Ulmaceae fəsiləsindən *Ulmus minor* Mill üzərində *Leptoxylum fumago* (Woron.) Crous, Moraceae fəsiləsindən *Ficus carica* L. üzərində *Diplodia sycina* Mont., *Camarosporium ficus* Grove, *Diaporthe cinerascens* Sacc., *Ilyonectria destructans* (Zinssm.) Rossman, L. Lombard & Crous, *Morus alba* L. üzərində *Neophloeospora maculans* (Bérenger) Videira & Crous və *Cladosporium* sp. təyin edilmişdir.

Fagales sırasının Fagaceae və Betulaceae fəsilələri ilə təmsil olunub. Fagaceae fəsiləsindən *Quercus petraea* subsp. *polycarpa* (Schur) Raus (= *Q. iberica* Stev.) *Alternaria* Nees, *Amphisphaeria* Ces. & De Not., *Aposphaeria* Berk., *Camarosporium* Schulzer, *Cladosporium* Link, *Exosporium* Link, *Hendersonia* Sacc., *Monochaetia* (Sacc.) Allesch., *Phyllactinia* Lév., *Phyllosticta* Pers., *Septoria* Sacc., *Sphaeropsis* Lév., *Trematosphaeria* Fuckel cinslərinə aid 20 növ *Q. macranthera* Fisch. et C.A.Mey. üzərində *Aposphaeria* Sacc., *Camarosporium* Schulzer, *Diplodiella* (P.Karst) Sacc., *Gloniopsis* de Not. (= *Hystographium*), *Phyllosticta* Pers., *Lophiostoma* Ces. & De Not. (*Platystomum* Trevis.) cinslərinə aid 7 növ, *Quercus robur* subsp. *pedunculiflora* (K.Koch) Menitsky üzərində *Coryneum* Nees, *Oidium* Link cinslərinin hər birinə aid bir növ qeyd edilmişdir. Fəsiləyə aid *Fagus orientalis* Lipsky üzərində *Asterosporium* Kunze, *Cladosporium* Link, *Botryosphaeria* Ces. & De Not. (*Fusicoccum* Corda), *Cryptosphaeria* Ces. & De Not., *Dasyscyphella* Tranzschel, *Hendersonia* Sacc. (*Stagonospora* Sacc.), *Hydropisphaera* Dumort.,

Melanomma Nitschke ex Fuckel, *Phyllosticta* Pers., *Lophiostoma* Ces. & De Not. (*Platystomum* Trevis.), *Lophiotrema* Sacc., *Melanconium* Link, *Neonectria* Wollenw., *Propolis* (Fr.) Corda, *Toxosporiopsis* B. Sutton & Sellar, *Stigmella* Lév. cinslərinə aid 19 növ təhlil edilmişdir. Sıranın Betulaceae fəsiləsindən yalnız *Carpinus betulus* L. üzərində *Propolis versicolor* (Fr.) W. Phillips, *Gloeosporium carpini* (Lib.) Desm., *Gnomonia fimbriata* (Pers.) Fuckel, *Monostichella robergei* (Desm.) Höhn (= *Gloeosporium robergei* Desm.), *Phyllactinia guttata* (Wallr.) Lév. növlər qeyd edilmişdir.

Cucurbitales sırasının *Cucurbitaceae* fəsiləsindən *Cucurbita pepo* L., *Cucumis sativus* L. və *Citrullus vulgaris* Schrad. üzərində ancaq unlu şəh göbələklərindən *Podospaera xanthii* (Castagne) U. Braun & Shishkoff (= *Sphaerotheca fuliginea* f. *cucurbitae* Jacz.), *Golovinomyces biocellatus* (Ehrenb.) Heluta (= *Oidium erysiphoides* Fries.) təsadüf edilmişdir. Celastrales sırasından *Celastraceae* fəsiləsinin *Euonymus latifolius* Mill. növü üzərində *Phyllosticta nemoralis* Sacc. növü qeyd edilmişdir. Malpigiales sırasının *Salicaceae* fəsiləsindən *Salix* sp. üzərində *Phyllosticta salicicola* Thüm. və *Epicoccum negundinis* G.H. Oth, *Populus nigra* L. üzərində *Sphaerulina frondicola* (Fr.) Verkley, Quaedvl. & Crous növləri qeyd edilmişdir. Geraniales sırasının *Geraniaceae* fəsiləsi *Erodium cicutarium* L. üzərində *Sterigmatocystis castanea* F. Patt., *Myrthales* sırasının *Lythraceae* fəsiləsindən *Punica granatum* L. üzərində *Phoma punicina* Traverso, *Patellaria atrata* (Hedw.) Fr., *Sapindales* sırasının *Anacardiaceae* fəsiləsindən *Pistacia atlantica* Desf. (= *P. mutica* Fisch. et C.A.Mey.) üzərində *Pseudocercospora pistacina* (Allesch.) Crous, Quaedvl. & Sarpkaya (*Septoria pistacina* Allesch.), *Sapindaceae* fəsiləsindən *Acer campestre* L. üzərində *Gloeosporium acericola* Allesch., *Sawadaea bicornis* (Wallr.) Homma, *Rhytisma acerinum* (Pers.) Fr. növləri *Rutaceae* fəsiləsindən *Dictamnus albus* L. üzərində *Phyllosticta dictamnica* Lobik, *Citrus limon* (L.) Osbeck üzərində *Epicoccum neglectum* Link tapılmışdır.

Sapindales sırasının *Anacardiaceae* fəsiləsindən *Pistacia mutica* Fisch. et C.A.Mey üzərində *Pseudocercospora pistacina* Allesch. Crous, Quaedvl & Sarpkaya, *Sapindaceae* fəsiləsindən *Acer campestre* L. üzərində *Gloeosporium acericola* Allesch., *Sawadaea bicornis* (Wallr.) Homma və *Rhytisma acerinum* (Pers.) Fr. növləri, *Rutaceae* fəsiləsindən *Dictamnus albus* L. üzərində *Phyllosticta dictamnica* Lobik növləri təyin edilmişdir.

Malvales sırası *Malvaceae* fəsiləsindən *Tilia cordata* Mill. üzərində *Amphiportha tiliae* (Sacc.) Rossman & Castl., *Phyllosticta tiliicola* Oudem, *Cytospora populina* (Pers.) Rabenh., *Nectria cinnabarina* (Tode) Fr., *Diatrype stigma* (Hoffm.) Fr. göstərilmişdir. *Brassicales* sırası *Brassicaceae* fəsiləsinə aid *Brassica oleracea* L. növündə isə *Plenodomus lingam* (Tode) Höhn. (= *Phyllosticta brassica* (Curr.) West., *Golovinomyces biocellatus* (Ehrenb.) Heluta (= *Oidium erysiphoides* Fr.) qeyd edilmişdir.

*Superasterid*lər (*Superastrids*) qrupundan *Caryophyllales* sırası *Amaranthaceae* fəsiləsinin *Beta vulgaris* L. növünün yarpaqlarında yalnız *Erysiphe betae* (Vařha) Weltzien təyin edilmişdir.

*Asterid*lər (*Astrids*) qrupundan *Cornales* sırası *Cornaceae* fəsiləsindən *Cornus mas* L. üzərində *Coryneum foliicola* Fuckel, *Cryptospora fiedleri* Niessl (= *Metasphaeria fiedleri* Sacc.), *Diplodia mamillana* Fr., *Hendersonia fiedleri* (Rabenh.) Westend., *Melanopsamma pomiformis* (Pers.) Sacc., *Phyllosticta minima* (Berk. & M.A. Curtis) Underw. & Earle, *Sphaerulina cornicola* (DC.) U. Braun & Bensch (= *Phyllosticta cornicola* (DC.) Rabh.), *Teichospora oxystomoides* Sacc., *Cornus sanguinea* subsp. *australis* (C.A.Mey.) üzərində *Phyllosticta thallina* Sacc növləri təhlil

edilmişdir. Qrupun Solonales sırasının Convolvulaceae fəsiləsinə aid *Calystegia* sp. üzərində yalnız *Erysiphe polygoni* DC. (= *Erysiphe communis* Schltdl.), Solonaceae fəsiləsindən *Nicotiana tabacum* L. üzərində *Golovinomyces cichoracearum* (DC.) V.P. Heluta təyin olunmuşdur. Lamiales sırasından Oleaceae fəsiləsinə aid *Fraxinus excelsior* L. üzərində *Phyllosticta fraxini* Ellis & G. Martin, *Cytospora pruinosa* (Fr.) Sacc., Scrophulariaceae fəsiləsindən *Verbascum* sp. üzərində *Septoria verbascicola* Berk. & M.A. Curtis növü, Mazaceae fəsiləsinin *Dodartia orientalis* L. növündə *Leveillula taurica* (Lév.) G.Arnaud qeyd edilmişdir. Qrupun Asterales sırası Asteraceae fəsiləsindən *Cota triumfetti* (All.) J.Gay (= *Anthemis dumetorum* Sosn.) üzərində *Podosphaera fuliginea* (Schltdl.) U. Braun & S. Takam. (= *Sphaerotheca fuliginea* f. *xanthii* Jacz.), *Centaurea cheiranthifolia* Willd. üzərində *Golovinomyces cichoracearum* (DC.) V.P. Heluta, *Xanthium strumarium* L. üzərində *Podosphaera xanthii* (Castagne) U. Braun & Shishkoff qeyd edilmişdir. Dipsacales sırasının Caprifoliaceae fəsiləsindən *Lonicera caucasica* Pall. üzərində *Phyllosticta obliqua* Tassi, *Septoria xylostei* Sacc. & G.Winter, *Sarcinella pulchra* (Sacc.) Seifert və Apiales sırası Apiaceae fəsiləsinin *Anthriscus* sp. üzərində *Septoria anthrisci* Pass. & Brunaud, *Coriandrum sativum* L. üzərində *Septoria umbelliferarum* Kalchbr., *Apium graveolens* L. üzərində *Septoria apiicola* Speg., *Daucus carota* L. üzərində *Erysiphe heraclei* DC. növü göstərilmişdir.

Az sayda növlə təmsil olunan Solonaceae fəsiləsinə aid *Nicotiana tabacum* L., Viburnaceae fəsiləsindən *Viburnum lantana* L., *Sambucus ebulus* L., Scrophulariaceae fəsiləsindən *Verbascum* sp., Mazaceae fəsiləsindən *Dodartia orientalis* L. növləri üzərində az sayda göbələklər qeyd edilmişdir.

Göbələklərin böyük əksəriyyətini saprobial təşkil etsə də, parazit növlər də əhəmiyyətli dərəcədə çox qeyd edilmişdir. Bura bütün unlu şəh törədiciyə, *Diatrype*, *Rhizisma* teleomorf və *Botrytis*, *Coryneum*, *Cytospora*, *Diplodia*, *Diplodiella*, *Fusicladium*, *Gloeosporium*, *Melanconium*, *Phyllosticta* anamorf cinslərinin növləri aid edilə bilər.

ƏDƏBİYYAT

1. Гаджиев В.Д., Алиев Д.А., Кулиев В.Ш., Вагабов З.В. (1990) Высокогорная растительность Малого Кавказа (в пределах Азербайджана). Баку: ЭЛМ, 211с.
2. Bayramova A. (2018) Kiçik Qafqazda bəzi xüsusi mühafizə olunan ərazilərin flora biomüxtəlifliyi. B.ü.e.d. elmi dərəcəsi almaq üçün dissertasiyanın avtoreferatı. Bakı, 39s.
3. Novruzov V.S., İsmayılova Z.M., Bayramova A.A. (2011) Göygöl Milli Parkının çəmən ekosisteminin flora və bitkiliyi. АМЕА Ботаника Институтunun Elmi Əsərləri, 31: 156-159.
4. Гусейнова Б.Ф. (1966) Микофлора Нагорно-Карабахской автономной области. Автореферат дис. на соиск. уч. степ. к.б.н., 23 с.
5. Гусейнов Э.С. (1994) Новые грибы микромицетов для Кавказа и Азербайджана. Изв. АН Азерб. ССР, 1-6: 18-21.
6. Гусейнов Э.С. (1988) Сумчатые грибы основных лесообразующих пород Азербайджана. Изв. АН Азерб. ССР, 5: 139-147.
7. Ağayeva D.N., Mailova T.B., Bağirova A.V. (2022) Göygöl ətrafı ərazilərin yabanı ot bitkilərinin yalançı unlu şehləri. Müasir Təbiət və İqtisad Elmlərinin aktual problemləri. Gəncə Dövlət Universiteti. Beynəlxalq elmi konfrans, Gəncə, 06-07 may, II hissə, p. 36-37.
8. Aghayeva D.N., Mustafabayli E.H., Alimammadova A.A., Yusifova Y.A. (2022) Macrofungi of Goygol National Park and surrounding areas with special reference to medicinal species. *Plant and Fungal Research*, 5(1): 41-50.

9. Hyde K.D., Jeewon R., Chen Y.J., Bhunjun C.S. et al. (2020) The numbers of fungi: is the descriptive curve flattening? *Fungal Diversity*, 103: 219-71.
10. Lücking R., Aime M.C., Robbertse B., Miller A.N. et al. (2021) Fungal taxonomy and sequence-based nomenclature. *Nature Microbiology* 6: 540-548.
11. Bennett R.J., Turgeon B.G. (2016) Fungal sex: the Ascomycota. *Microbiology Spectrum* 4: 4-5.
12. Senanayake I.C., Pem D., Rathnayaka A.R., Wijesinghe S.N., Tibpromma S. et al. (2021) Predicting global numbers of teleomorphic ascomycetes. *Fungal Diversity*, 17: 1-42.
13. Bánki O., Roskov Y., Döring M., Ower G., Vandepitte L., et al. Catalogue of Life Checklist. Catalogue of Life. Release date: 2022-6-23.
14. Senn-Irlet B., Heilmann-Clausen J., Genney D., Dahlberg A. Guidance for conservation of macrofungi in Europe. ECCF, Strasbourg. T-PVS (2007) 13, 34p.
15. Saitta A., Bernicchia A., Gorjón S.P., Altobelli E. et al. (2011) Biodiversity of wood-decay fungi in Italy. *Plant Biosystems*, 145: 958-968.
16. Wijayawardene N.N., Hyde K.D., Anand G., Dissanayake L.S. et al. (2021) Towards incorporating asexually reproducing fungi in the natural classification and notes for pleomorphic genera. *Mycosphere*, 12: 238-405.
17. James T.Y., Kauff F., Schoch C.L., Matheny P.B. et al. (2006) Reconstructing the early evolution of fungi using a six-gene phylogeny. *Nature*, 443: 818-822.
18. Wagensommer R.P., Bistocchi G., Arcangeli A., Rubini A., Perini C., Venanzoni R., Angelini P. (2018) An assessment of red list data for the Pezizomycotina (Ascomycota): Umbria (Italy) as a test case. *Plant Biosystems*, 29(2): 1-9.
19. Senanayake I.C., Rathnayaka A.R., Marasinghe D.S., Calabon M.S. et al. (2022) Morphological approaches in studying fungi: collection, examination, isolation, sporulation and preservation. *Mycosphere* 11(1): 2678-2754.
20. Wijesinghe S.N., Zucconi L., Camporesi E., Wanasinghe D.N., Boonmee S., Samarakoon M.C., Chethana K.W.T., Puwakpitiya Gedara C., Maharachchikumbura S.S.N., Yong Wang, Hyde K.D. (2022) An updated account of Fagales-inhabiting Italian Ascomycota and mycogeography, with additions to Pezizomycotina. *Asian Journal of Mycology* 5(2): 79-186.

INSTRUCTIONS FOR AUTHORS

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

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

Samples:

 - a) **Article:** Demukhamedova S.D., Aliyeva İ.N., Godjayev N.M.. *Spatial and electronic structure of monomerrik and dimeric conapeetes of carnosine üith zinc*, Journal of structural Chemistry, Vol.51, No.5, p.824-832, 2010
 - b) **Book:** Christie ohn Geankoplis. *Transport Processes and Separation Process Principles*. Fourth Edition, Prentice Hall, p.386-398, 2002
 - c) **Conference paper:** Sadychov F.S., Aydın C., Ahmedov A.İ.. *Appligation of Information – Commu-nication Technologies in Science and education. II International Conference."Higher Twist Effects In Photon- Proton Collisions"*, Baki, 01-03 Noyabr, 2007, ss 384-391

References should be in 9-point type size.
10. The margins sizes of the page: - Top 2.8 cm. bottom 2.8 cm. left 2.5 cm, right 2.5 cm. The article main text should be written in Palatino Linotype 11 point type size single-spaced. Paragraph spacing should be 6 point.
11. The maximum number of pages for an article should not exceed 15 pages
12. The decision to publish a given article is made through the following procedures:
 - The article is sent to at least to experts.
 - The article is sent back to the author to make amendments upon the recommendations of referees.
 - After author makes amendments upon the recommendations of referees the article can be sent for the publication by the Editorial Board of the journal.

YAZI VƏ NƏŞR QAYDALARI

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

Ədəbiyyat siyahısında verilən hər bir istinad haqqında məlumat tam və dəqiq olmalıdır. İstinad olunan mənbənin biblioqrafik təsviri onun növündən (monoqrafiya, dərslik, elmi məqalə və s.) asılı olaraq verilməlidir. Elmi məqalələrə, simpozium, konfrans, və digər nüfuzlu elmi tədbirlərin materiallarına və ya tezislərinə istinad edərkən məqalənin, məruzənin və ya tezisnin adı göstərməlidir.
- Nümunələr:**
- a) **Məqalə:** Demukhamedova S.D., Aliyeva İ.N., Godjayev N.M.. *Spatial and electronic structure of monomeric and dimeric complexes of carnosine with zinc*, Journal of structural Chemistry, Vol.51, No.5, p.824-832, 2010
 - b) **Kitab:** Christie ohn Geankoplis. *Transport Processes and Separation Process Principles*. Fourth Edition, Prentice Hall, 2002
 - c) **Konfrans:** Sadychov F.S., Aydın C., Ahmedov A.İ.. Appligation of Information-Communication Technologies in Science and education. II International Conference. "Higher Twist Effects In Photon- Proton Collisions", Baki, 01-03 Noyabr, 2007, ss 384-391
- Mənbələr 9 punto yazı tipi böyüklüyündə olmalıdır.
10. **Səhifə ölçüləri:** üstədən 2.8 sm, altdan 2.8 sm, soldan 2.5 sm və sağdan 2.5 sm olmalıdır. Mətn 11 punto yazı tipi böyüklüyündə, **Palatino Linotype** yazı tipi ilə və tək simvol aralığında yazılmalıdır. Paraqraflar arasında 6 punto yazı tipi aralığında məsafə olmalıdır.
 11. Orijinal tədqiqat əsərlərinin tam mətni bir qayda olaraq 15 səhifədən artıq olmamalıdır.
 12. Məqalənin nəşrə təqdimi aşağıdakı qaydada aparılır:
 - Hər məqalə ən azı iki ekspertə göndərilir.
 - Ekspertlərin tövsiyələrini nəzərə almaq üçün məqalə müəllifə göndərilir.
 - Məqalə, ekspertlərin tənqidi qeydləri müəllif tərəfindən nəzərə alındıqdan sonra Jurnalın Redaksiya Heyəti tərəfindən çapa təqdim oluna bilər.

YAZIM KURALLARI

1. "Journal of Baku Engineering University- Kimya ve Bioloji" önceler yayımlanmamış orijinal çalışmaları ve yazarın kendi araştırma alanın-da yazılmış derleme makaleleri kabul etmektedir.
2. Makaleler İngilizce kabul edilir.
3. Makaleler Microsoft Word yazı programında, (**journal@beu.edu.az**) adresine gönderilmelidir. Gönderilen makalelerde şunlar dikkate alınmalıdır:
 - Makalenin başlığı, yazarın adı, soyadı,
 - İş yeri,
 - E-posta adresi,
 - Özet ve anahtar kelimeler.
4. **Özet** 100-150 kelime arasında olup 9 font büyüklüğünde, makalenin yazıldığı dilde ve yukarıda belirtilen iki dilde olmalıdır. Makalenin her üç dilde yazılmış özeti birbirinin aynı olmalıdır. Anahtar kelimeler uygun özeti sonunda onun yazıldığı dilde verilmekle en az üç sözcükten oluşmalıdır.
5. Makalede UOT ve PACS tipli kodlar gösterilmelidir.
6. Makale şunlardan oluşmalıdır:
 - Giriş,
 - Araştırma yöntemi
 - Araştırma
 - Tartışma ve sonuçlar,
 - İstinat Edebiyatı Rusça olduğu halde orjinal dili parantez içerisinde göstermekle yalnız Latin alfabesi ile verilmelidir.
7. **Şekil, Resim, Grafik ve Tablolar** baskıda düzgün çıkacak nitelikte ve metin içerisinde olmalıdır. Şekil, Resim ve grafiklerin yazıları onların alt kısmında yer almalıdır. Tablolarda ise başlık, tablonun üst kısmında bulunmalıdır.
8. **Kullanılan kaynaklar**, metin dâhilinde köşeli parantez içerisinde numaralandırılmalı, aynı sırayla metin sonunda gösterilmelidir. Aynı kaynaklara tekrar başvurulduğunda sıra muhafaza edilmelidir. Örneğin: [7, sch.15]. Referans verilen her bir kaynağın künyesi tam ve kesin olmalıdır. Referans gösterilen kaynağın türü de eserin türüne (monografi, derslik, ilmi makale vs.) uygun olarak verilmelidir. İlmî makalelere, sempozyum, ve konferanslara müracaat ederken makalenin, bildirinin veya bildiri özetlerinin adı da gösterilmelidir.

Örnekler:

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

Kaynakların büyüklüğü 9 punto olmalıdır.

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

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

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

Например:

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

Список цитированной литературы набирается шрифтом 9 punto.

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