
PEDAQOJİ UNIVERSİTETİN
XƏBƏRLƏRİ

TRANSACTIONS
OF PEDAGOGICAL UNIVERSITY

ISSN 2520-2049

Riyaziyyat və təbiət elmləri seriyası

Series of mathematics and natural sciences

2022, C. 70, № 1

**Jurnal 24 may 1991-ci il tarixdə Azərbaycan Respublikası
Mətbuat Komitəsində qeydiyyatdan keçmişdir (şəhadətnamə № 307)
(1953-cü ildən nəşr edilir)**

PEDAQOJİ UNİVERSİTETİN XƏBƏRLƏRİ

Riyaziyyat və təbiət elmləri seriyası, 2022, C. 70, № 1

BAŞ REDAKTOR F.-r.e.d., prof. A.D.Zamanov
EDITOR-IN-CHIEF Prof. Dr. A.D.Zamanov

REDAKSİYA HEYƏTİ

B.e.d., prof. B.İ.Ağayev, f.-r.e.d., prof. M.S.Cəbrayilov, f.e.d., prof. C.İ.Hüseynov (*baş redaktorun müavini*), f.-r.e.d., prof. R.M.Rzayev (*baş redaktorun müavini*), f.-r.e.d., prof. H.S.Seyidli, k.e.d., prof. N.A.Verdizadə

REDAKSİYA ŞURASI

C.e.d., dos. M.A.Abduyev, f.-r.e.d., AMEA-nın müxbir üzvü, t.e.d., prof. S.C.Əkbərov, f.ü.e.d., dos. A.S.Ələkbərov, r.e.d., prof. B.Ə.Əliyev, b.e.d., prof. Ə.N.Fərəcov, p.ü.e.d., prof. İ.N.İsmayilov, f.-r.e.d., prof. V.M.Qurbanov, p.ü.e.d., prof. Ə.Q.Pələngov, r.e.d., dos. R.A.Rasulov, b.ü.e.d., prof. R.L.Sultanov, k.ü.e.d., dos. Ə.Z.Zalov, p.ü.f.d. M.V.Abdullayeva (*məsul katib*)

EDITORIAL BOARD

Prof. Dr. B.I.Ağayev, Prof. Dr. M.S.Jabrayilov, Prof. Dr. J.I.Hüseynov (*ass. editor*), Prof. Dr. R.M.Rzayev (*ass. editor*), Prof. Dr. H.S.Seyidli, Prof. Dr. N.A.Verdizadəh

ADVISORY BOARD

Ass. prof. Dr. M.A.Abduyev, Corr.-member of ANAS, Prof. Dr. S.J.Akbarov, Ass.prof. Dr. A.S.Alakbarov, Prof. Dr. B.A.Aliyev, Prof. Dr. A.N.Farajov, Prof. Dr. I.N.Ismayilov, Prof. Dr. V.M.Gurbanov, Prof. Dr. A.G.Palangov, Ass. prof. Dr. R.A.Rasulov, Prof. Dr. R.L.Sultanov, Ass. prof. Dr. A.Z.Zalov, Phd M.V.Abdullayeva (*executive secretary*)

© ADPU, 2022
© ASPU, 2022

MÜNDƏRİCAT

Riyaziyyat və mexanika

Nəsirova T.H., İbayev E.A., Öməröva K.K.

GECİKDİRƏN EKTRANLI BİR MARKOV PROSESİNİN AŞAĞI SƏRHƏD
FUNKSIONALININ PAYLANMASININ LAPLAS ÇEVİRMƏSİ..... 9

Musayeva M.A.

VARIASIYA ÜSULU İLƏ RİYAZİ MODELİN PARAMETRLƏRİNİN
İDENTİFİKASIYASI..... 16

Əliyev S.İ., Fərəcov A.S.

HİBRİD TƏLİM VƏ ONUN TƏŞKİLİNİN BƏZİ MƏSƏLƏLƏRİ..... 26

Abdullayeva M.V.

RİYAZİYYAT OLİMPİADA MƏSƏLƏLƏRİ VƏ ONLARIN ŞAĞİRD
TƏFƏKKÜRÜNÜN İNKİŞAFINDA ROLU..... 32

Həsənova L.K.

RİYAZİYYAT MÜƏLLİMLƏRİ HAZIRLIĞINDA HƏNDƏSƏ
MƏSƏLƏLƏRİNİN MÜXTƏLİF ÜSULLARLA HƏLLİNİN TƏDRİSİ
METODİKASI..... 39

Təbiət elmləri

Məhərrəmovə G.M.

BƏZİ TSİKLİK TİOKARBAMİDLƏRİN SİNTEZİ VƏ XASSƏLƏRİ..... 50

Həsənova S.S.

YENİ METAL KARBOKSİLATLARIN SİNTEZİ VƏ ONLARDA TƏRKİB-
QURULUŞ-XASSƏ ASILILIĞININ TƏDQIQI..... 58

Hüseynov M.B.

ÇAY YARPAQLARI EKSTRAKTLARININ GENOPROTEKTİV
EFFEKTİVLİYİ..... 67

Teymurova E.A., Ağayev A.İ., Qasimov V.Ə., Abbasova N.İ.,

Sadıqov N.M., Abdullayev M.İ., Talıblı İ.Ə., Səlimova S.R.

ZƏYLİK YATAĞININ ALUNİTLƏŞMİŞ SÜXURUNUN MİKROSTRUKTURU
VƏ MADDİ TƏRKİBİNİN TƏDQIQI..... 76

Mahmudova Y.Ə.

AZƏRBAYCANDA İRİ MAYGÜLÜNÜN (PODICEPS CRISTATUS PALLAS)
TREMATOD -FAUNASI..... 83

Hüseynova G.A.

AMİNOFENOLLƏR İLƏ Cu, Co və Ni KOMPLEKSLƏRİNİN SİNTEZİ VƏ
QURULUŞU..... 91

Zamanova S.X., Məmmədova N.M.

POSTKOVID SİNDROM..... 106

Abbasov M.Y.

TƏBİİ KLİNOPTİLOLİTİN {Cu²⁺ (0.5 küt.%), Zn²⁺ (0.2 küt.%), Co²⁺ (0.1 küt.%),
Cr³⁺ (0.1 küt.%)} KATİONLARI İLƏ ƏMƏLƏ GƏTİRDİYİ KATALİZATORUN
TSİKLOPENTAN VƏ METİLTsiklopentanin SELEKTİV
OKSİDLƏŞDİRİCİ DEHİDROGENLƏŞMƏSİNDƏ KATALİTİK
AKTİVLİYİNİN ÖYRƏNİLMƏSİ..... 113

Cəfərov İ.A., İskəndərova K.O. 2-BENZİLSULFANİLETANIN AMİNOMETOKSİ TÖRƏMƏLƏRİNİN SİNTEZİ VƏ XASSƏLƏRİ.....	120
Əsgərova Z.Q. 1- (4-XLORO-2-PİRİDİLAZO) -2-HİDROKSİ-4-ERKAPTOFENOL VƏ HİDROFOB AMİNLƏRLƏ NİKELİN (II) MÜXTƏLİF LİQAND KOMPLEKSLERİNİN SPEKTROFOTOMETRİK XARAKTERİSTİKASI.....	126
Əliyeva L.S. UZUN ZƏNCİRLİ ALKİL RADİKALLI SULFAMİDLƏRİN SİNTEZİ VƏ ANTİMİKROB XASSƏLƏRİ.....	137
Kərimova A.M. AZƏRBAYCAN MƏNŞƏLİ YUMŞAQ BUĞDA (TRITICUM AESTIVUM L.) GENOTİPLƏRİNİN FƏRQLİ EKOLOJİ ŞƏRAİTLƏRDƏ SARI PASA VİRULENTLİYİNİN QIYMƏTLƏNDİRİLMƏSİ.....	147
Rəhimova S.A. İZOPREN KAUCUKUN QARŞIQLARDA YÜKSƏK MOLEKULLU BİRLƏŞMƏLƏRLƏ MODİFİKASİYASI.....	155
Əbdullayeva A.A. 4-AZİDO-2-(4-ƏVƏZLİFENİL)-5-(2-NİTROFENİL)-2H-1,2,3-TRİAZOLLARIN SİNTEZİ.....	167
Gözəlova A.Ə. LİPOGEN MAYA GÖBƏLƏKLƏRİNDƏ SİNTEZ OLUNAN LİPİDLƏRİN EKSTRAKSİYASI, FRAKSİYALARA AYRILMASI, YAĞ TURŞULARININ ANALİZİ.....	174

СОДЕРЖАНИЕ

Математика и механика

<i>Насирова Т.И., Ибаев Э.А., Омарова К.К.</i> ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ЛАПЛАСА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НИЖНЕГО ГРАНИЧНОГО ФУНКЦИОНАЛА ОДНОГО МАРКОВСКОГО ПРОЦЕССА С ЗАДЕРЖИВАЮЩИМ ЭКРАНОМ.....	9
<i>Мусаева М.А.</i> ВАРИАЦИОННЫЙ МЕТОД ИДЕНТИФИКАЦИИ ПАРАМЕТРОВ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ.....	16
<i>Алиев С.И., Фараджев А.С.</i> НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ПО ОРГАНИЗАЦИИ ГИБРИДНОГО ОБУЧЕНИЯ.....	26
<i>Абдуллаева М.В.</i> ЗАДАЧИ МАТЕМАТИЧЕСКИХ ОЛИМПИАД И ИХ РОЛЬ В РАЗВИТИИ МЫШЛЕНИЯ УЧАЩИХСЯ.....	32
<i>Гасанова Л.К.</i> МЕТОДИКА ОБУЧЕНИЯ В ПОДГОТОВКЕ УЧИТЕЛЕЙ МАТЕМАТИКИ ПРИ РЕШЕНИИ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ЗАДАЧ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ.....	39

Естественные науки

<i>Магеррамова Г.М.</i> СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЦИКЛИЧЕСКИХ ТИОКАРБАМИДОВ.....	50
<i>Гасанова С.С.</i> СИНТЕЗ НОВЫХ КАРБОКСИЛАТОВ МЕТАЛЛА И ИЗУЧЕНИЕ В НИХ ЗАВИСИМОСТИ СОСТАВ-СТРОЕНИЕ-СВОЙСТВА.....	58
<i>Гусейнов М.В.</i> ГЕНОПРОТЕКТИВНАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЭКСТРАКТОВ ИЗ ЛИСТЬЕВ ЧАЯ.....	67
<i>Теймурова Э.А., Агаев А.И., Гасымов В.А., Аббасова Н.И., Садыгов Н.М., М.И.Абдуллаев, Талыблы И.А., Салимова С.Р.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА АЛУНИТИЗИРОВАННОЙ ПОРОДЫ ЗАГЛИКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ....	76
<i>Махмудова Е.А.</i> ФАУНА ТРЕМАТОД БОЛЬШОЙ ПОГАНКИ (PODICEPS CRISTATUS PALLAS) В АЗЕРБАЙДЖАНЕ.....	83
<i>Гусейнова Г.А.</i> СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ Cu, Co И Ni С АМИНОФЕНОЛАМИ...	91
<i>Заманова С.Х., Мамедова Н.М.</i> ПОСТКОВИДНЫЙ СИНДРОМ.....	106
<i>Аббасов М.Я.</i> ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА, ОБРАЗОВАННОГО ПРИРОДНЫМ КЛИНОПТИЛОЛИТОМ С КАТИОНАМИ {Cu ²⁺ (0.5 мас.%), Zn ²⁺ (0.2 мас.%), Co ²⁺ (0.1 мас.%), Cr ³⁺ (0.1 мас.%)} ПРИ СЕЛЕКТИВНОМ ОКИСЛИТЕЛЬНОМ ДЕГИДРИРОВАНИИ ЦИКЛОПЕНТАНА И МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНА.....	113

Джафаров И.А., Искендерова К.О. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АМИНОМЕТОКСИПРОИЗВОДНЫХ 2- БЕНЗИЛСУЛЬФАНИЛ ЭТАНА.....	120
Аскерова З.Г. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ (II) С 1-(4-ХЛОР-2-ПИРИДИЛАЗО)-2- ГИДРОКСИ - 4-МЕРКАПТОФЕНОЛОМ И ГИДРОФОБНЫМИ АМИНАМИ.....	126
Алиева Л.С. СИНТЕЗ И АНТИМИКРОБНЫЕ СВОЙСТВА ДЛИННОЦЕПОЧЕЧНЫХ АЛКИЛРАДИКАЛЬНЫХ СУЛЬФАМИДОВ.....	137
Каримова А.М. ОЦЕНКА ВИРУЛЕНТНОСТИ К БОЛЕЗНИ ЖЕЛТОЙ РЖАВЧИНЫ ГЕНОТИПОВ МЯГКОЙ ПШЕНИЦЫ АЗЕРБАЙДЖАНСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ.....	147
Рагимова С.А. МОДИФИЦИРОВАНИЕ ИЗОПРЕНОВОГО КАУЧУКА С ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ В СМЕСЯХ.....	155
Абдуллаева А.А. СИНТЕЗ 4-АЗИДО-2- (4-ФЕНИЛЗАМЕЩЕННЫХ) -5- (2-НИТРОФЕНИЛ) -2Н- 1,2,3-ТРИАЗОЛОВ.....	167
Гозалова А.А. ЭКСТРАКЦИЯ ЛИПИДОВ, СИНТЕЗИРУЕМЫХ ЛИПОГЕННЫМИ ДРОЖЖАМИ, ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ, АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ ЖИРНЫХ КИСЛОТ.....	174

TABLE OF CONTENTS

Mathematics and mechanics

<i>Nasirova T.I., Ibayev E.A., Omarova K.K.</i> THE LAPLACE TRANSFORM OF THE DISTRIBUTION OF THE LOWER BOUNDARY FUNCTIONAL OF ONE MARKOV PROCESS WITH DELAYING SCREEN.....	9
<i>Musaeva M.A.</i> VARIATIONAL METHOD IDENTIFICATION OF PARAMETERS OF MATHEMATICAL MODELS.....	16
<i>Aliyev S.I., Farajov A.S.</i> HYBRID TRAINING AND SOME ISSUES OF ITS ORGANIZATION.....	26
<i>Abdullayeva M.V.</i> MATHEMATICAL OLYMPIAD PROBLEMS AND THEIR ROLE IN THE DEVELOPMENT OF STUDENT THINKING.....	32
<i>Gasanova L.K.</i> METHODS OF TEACHING IN PREPARING MATHEMATICS TEACHERS FOR SOLVING GEOMETRIC PROBLEMS IN VARIOUS WAYS.....	39

Natural sciences

<i>Maharramova G.M.</i> SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SOME CYCLIC THIOUREAS.....	50
<i>Hasanova S.S.</i> SYNTHESIS OF NEW METAL CARBOXYLATES AND STUDY OF THE COMPOSITION-STRUCTURE-PROPERTIES DEPENDENCE IN THEM.....	58
<i>Huseynov M.B.</i> GENOPROTECTIVE EFFECTIVENESS OF THE TEA LEAF'S EXTRACTS.....	67
<i>Teymurova E.A., Agaev A.I., Gasimov V.A., Abbasova N.I., Sadiqov N.M., Abdullayev M.I., Talibli I.A., Salimova S.R.</i> RESEARCH OF THE MICROSTRUCTURE AND MATERIAL COMPOSITIONS OF ALUNITIZED ROCK OF ZAQLIK DEPOSIT.....	76
<i>Mahmudova Y.A.</i> THE FAUNA OF TREMATODES OF GREAT CRESTED GREBE (PODICEPS CRISTATUS PALLAS) IN AZERBAIJAN.....	83
<i>Guseinova G.A.</i> SYNTHESIS AND STRUCTURE OF Cu, Co, and Ni COMPLEXES WITH AMINOPHENOLS	91
<i>Zamanova S.X., Mammadova N.M.</i> POSTKOVID SYNDROME.....	106
<i>Abbasov M.Y.</i> A STUDY OF CATALYTIC ACTIVITY OF CATALYST NATURAL CLINOPTILOLITE BY { Cu ²⁺ (0.5 mas.%), Zn ²⁺ (0.2 mas.%), Co ²⁺ (0.1 mas.%), Cr ³⁺ (0.1 mas.%) } THESE CATIONS FOR SELECTIVE OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF CYCLOPENTAN AND METHYLCYCLOPENTAN....	113
<i>Jafarov I.A., Iskenderova K.O.</i> SYNTHESIS AND PROPERTIES OF AMINOMETOXY DERIVATIVES OF 2-BENZYL SULPHANYL ETHANE.....	120

Asgarova Z.G. SPECTROPHOTOMETRIC CHARACTERISTICS OF DIFFERENT LIGAND COMPLEXES OF NICKEL (II) WITH 1- (4-CHLORO-2-PYRIDYLAZO) -2- HYDROXY -4-MERCAPTOPHENOL AND HYDROPHOBIC AMINES.....	126
Aliyeva L.S. SYNTHESIS AND ANTIMICROBIAL PROPERTIES OF LONG- CHAIN ALKYL RADICAL SULFAMIDES.....	137
Karimova A.M. EVALUATION OF YELLOW RUST EFFECTS IN DIFFERENT ECOLOGICAL CONDITIONS ON BREAD WHEAT (TRITICUM AESTIVUM L.) GENOTYPES OF AZERBAIJAN ORIGIN.....	147
Rahimova S.A. MODIFICATION OF ISOPRENE RUBBER WITH HIGH-MOLECULAR COMPOUNDS IN MIXTURES.....	155
Abdullayeva A.A. SYNTHESIS OF 4-AZIDO-2- (4-SUBSTITUTEDPHENYL) -5- (2- NITROPHENYL) -2H-1,2,3-TRIAZOLES.....	167
Gozalova A.A. EXTRACTION OF LIPIDS SYNTHESIZED IN LIPOGENIC YEASTS, FRACTIONATION, ANALYSIS OF FATTY ACID CONTENT.....	174

Riyaziyyat və mexanika

UOT 519.21

T.H.Nəsirova, E.A.İbayev, K.K.Ömərova
AMEA İdarəetmə Sistemləri İnstitutu
shaxbazia@yahoo.com
elshanibayev@gmail.com
omarovakonulk@gmail.com

GEÇİKDİRƏN EKLANLI BİR MARKOV PROSESİNİN AŞAĞI SƏRHƏD FUNKSIONALININ PAYLANMASININ LAPLAS ÇEVİRMƏSİ

Açar sözlər: təsadüfi kəmiyyət, Laplas Çevirməsi, Markov prosesi, diferensial tənlik

Təqdim olunan işdə gecikdirən ekrana malik bir semi-Markov dolaşma prosesi tədqiq olunmuşdur. Bu prosesin zaman oxunu birinci dəfə kəsmə anının şərti paylanması Laplas çevirməsi üçün ümumi halda inteqral tənlik qurulmuşdur. Eksponensial paylanmalar sinfində bu inteqral tənlikdən sərhəd şərtlərinə malik ikinci tərtib sabit əmsallı bircins diferensial tənlik alınmışdır. Əldə edilmiş diferensial tənliyi həll edərək Laplas çevirməsi üçün aşkar düstur tapılmışdır.

Т.И.Насирова, Э.А.Ибаев, К.К.Омарова

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ЛАПЛАСА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НИЖНЕГО ГРАНИЧНОГО ФУНКЦИОНАЛА ОДНОГО МАРКОВСКОГО ПРОЦЕССА С ЗАДЕРЖИВАЮЩИМ ЭКРАНОМ

Ключевые слова: случайная величина, преобразование Лапласа, Марковский процесс, дифференциальное уравнение

В данной работе исследован один процесс полумарковского блуждания с задерживающим экраном. Построено в общем случае интегральное уравнение для преобразования Лапласа условного распределения первого момента достижения временной оси этого процесса. В классе экспоненциальных распределений из этого интегрального уравнения получена краевая задача для дифференциального уравнения второго порядка с постоянными коэффициентами. Решая полученное дифференциальное уравнение, найдена явная формула преобразования Лапласа.

T.I.Nasirova, E.A.Ibayev, K.K.Omarova

THE LAPLACE TRANSFORM OF THE DISTRIBUTION OF THE LOWER BOUNDARY FUNCTIONAL OF ONE MARKOV PROCESS WITH DELAYING SCREEN

Keywords: *Random variable, Laplace transforms, Markov process, differential equation*

In this paper one semi-Markovian random walk process with delaying screen is investigated. In the general case integral equation is constructed for the Laplace transform of conditional distribution of the first moment reaching of the time axis of this process. In case of the exponential distributions from the integral equation, a boundary value problem for the second order differential equation with constant coefficients is obtained. Solving this differential equation. the obvious formula for the Laplace transform is obtained.

Giriş

Məlumdur ki, semi-Markov prosesi zaman intervalları eksponensial qanunla paylanmaya malik olduqda Markov prosesinə malik olur. Semi-Markov prosesləri ilk dəfə Levi [9], Takaç [4] və Smit [11] tərəfindən tədqiq olunmuşdur. Sonradan isə bir çox alimlər tərəfindən müxtəlif tip semi-Markov prosesləri öyrənilmişdir. [2, s. 35-38]-də təsadüfi prosesin hər hansı səviyyəni keçməsinin paylanması üçün asimptotik ayrılışlar araşdırılmışdır. [10, s. 663-665]-də faktorizasiya metodunun köməyi ilə Markov zənciri öyrənilmişdir. [8, s.448-453] işində iki sərhədə malik semi-Markov dolaşma prosesinin erqodik paylanmasının xarakteristik funksiyası tədqiq olunmuşdur. [3, s. 90-91]-də semi-Markov prosesinin birinci dəfə sıfır səviyyəsinə düşməsinin riyazi gözləməsi və dispersiyası üçün asimptotik düsturlar alınmışdır.

Müsbət axınlı, mənfi sıçrayışlı semi-Markov dolaşma prosesinin, pilləvari semi-Markov dolaşma prosesinin sərhəd funksionalları [5, s.911; 6, s. 919] işlərində tədqiq olunmuşdur. [7, s. 103]-də pilləvari, sıfırda əks etdirən ekranlı semi-Markov dolaşma prosesinin şərti paylanmasının zamana görə Laplas, fazaya görə Laplas-Stiltes çevirməsi tapılmışdır.

Təqdim olunan məqalədə mənfi axınlı, müsbət sıçrayışlı a ($a > 0$) ekranında gecikdirilən semi-Markov dolaşma prosesinin aşağı sərhəd funksionalının şərti paylanmasının Laplas çevirməsi üçün inteqral tənlik qurulur. Sonra isə bu inteqral tənlik xüsusi paylanmalar sinfində həll olunur.

Məsələnin qoyuluşu

Tutaq ki, (Ω, F, P) ehtimal fəzasında $\{\xi_k, \zeta_k\}_{k \geq 1}$ təsadüfi kəmiyyətlərin cütləri ardıcılığı verilmişdir. Belə ki, ξ_k və ζ_k , $k = \overline{1, \infty}$ müsbət, asılı olmayan

və eyni qanunla paylanmış təsadüfi kəmiyyətlərdir.

Burada ξ_k təsadüfi kəmiyyəti k -cı bərpaya qədər sistemin işləmə müddətini göstərir, ζ_k təsadüfi kəmiyyəti isə k -cı sıçrayışın uzunluğudur.

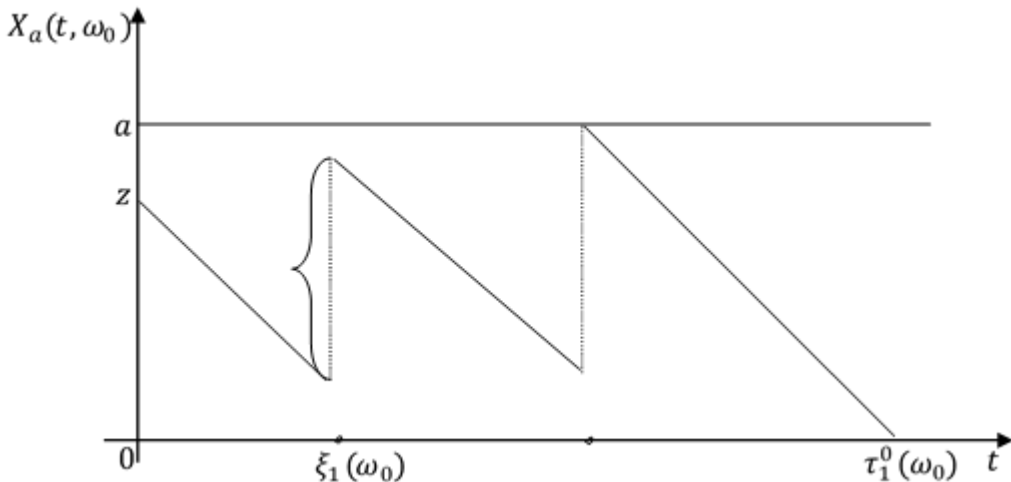
Bu təsadüfi kəmiyyətlərdən istifadə edərək, başlanğıc anda qiyməti z -ə bərabər olan və zamandan asılı olaraq hər bir sıçrayışa qədər 45° bucaq altında xətti olaraq azalan

$X_z(t, \omega) = z - t + \sum_{i=0}^{k-1} \zeta_i$, $\sum_{i=0}^{k-1} \xi_i \leq t < \sum_{i=0}^k \xi_i$, $k = \overline{1, \infty}$
 semi-Markov dolaşma prosesini quraq. Belə ki, $\xi_0 = \zeta_0 = 0$.

$X_z(t, \omega)$ prosesi mənfi axınlı, müsbət sıçrayışlı semi-Markov dolaşma prosesi adlanır. A. A. Borovkov [1] üsulu ilə $X_z(t, \omega)$ prosesini a ($a > 0$) ekranında gecikdirək:

$$X_a(t, \omega) = X_z(t, \omega) - \sup_{0 \leq s \leq t} (0, X_z(s, \omega) - a)$$

$X_a(t, \omega)$ prosesinin realizasiyalarından biri şəkil 1-də göstərilmişdir:



Şəkil 1. Gecikdirən ekrana malik semi -Markov prosesi

Məqsəd $X_a(t, \omega)$ prosesinin birinci dəfə sıfır səviyyəsinə çatma anına qədər olan zaman müddətinin şərti paylanmasının Laplas çevirməsinin aşkar şəkildə düsturunu tapmaqdan ibarətdir.

Məsələnin həlli

$X_a(t, \omega)$ prosesinin birinci dəfə sıfır səviyyəsinə çatma anına qədər olan zaman müddətini $\tau_1^0(\omega)$ ilə işarə edək:

$$\tau_1^0(\omega) = \min\{t : X_a(t, \omega) \leq 0\}.$$

$\tau_1^0(\omega)$ təsadüfi kəmiyyəti $X_a(t, \omega)$ prosesinin aşağı sərhəd funksionalı adlanır. $\tau_1^0(\omega)$ təsadüfi kəmiyyətinin şərti paylanmasının Laplas çevirməsinin $L(\theta/z)$ ilə işarə edək:

$$L(\theta/z) = E(e^{-\theta \tau_1^0(\omega)} / X_a(0, \omega) = z).$$

Aydındır ki, $\tau_1^0(\omega)$ təsadüfi kəmiyyətinin ifadəsi aşağıdakı kimidir:

$$\tau_1^0(\omega) = \begin{cases} z, & z - \xi_1 < 0, \\ \xi_1 + T, & z - \xi_1 > 0. \end{cases}$$

Burada $X_a(t, \omega)$ prosesi z vəziyyətindən çıxdıqda birinci dəfə sıfır səviyyəsinə çatma anına qədər olan zaman müddəti $\tau_1^0(\omega)$, $X_a(t, \omega)$ prosesi $z - \xi_1$ ($z - \xi_1 > 0$) vəziyyətindən çıxdıqda isə birinci dəfə sıfır səviyyəsinə çatma anına qədər olan zaman müddəti T olur. T və $\tau_1^0(\omega)$ eyni qanunla paylanmış müxtəlif təsadüfi kəmiyyətlərdir.

Tam ehtimal düsturundan istifadə edərək alırıq:

$$\begin{aligned} E(e^{-\theta \tau_1^0(\omega)} / X(0, \omega) = z) &= \int_{\Omega} e^{-\theta \tau_1^0(\omega)} P(d\omega / X_a(0, \omega) = z) = \\ &= \int_{\{\omega: \xi_1 > z\}} e^{-\theta z} P(d\omega) + \int_{\{\omega: \xi_1 < z\}} e^{-\theta(\xi_1 + T)} P\{d\omega / X_a(0, \omega) = \min(a, z - \xi_1 + \zeta_1)\}. \end{aligned}$$

Axırıncı ifadədə sadə çevirmələr apararaq aşağıdakı inteqral tənliyi alırıq:

$$\begin{aligned} L(\theta/z) &= e^{-\theta z} P(\xi_1 > z) + L(\theta/a) \int_{s=0}^z \int_{y=a-z+s}^{\infty} e^{-\theta s} dP\{\xi_1 < s\} dP\{\zeta_1 < y\} + \\ &+ \int_{s=0}^z \int_{y=0}^{a-z+s} e^{-\theta s} L(\theta/z - s + y) dP\{\xi_1 < s\} dP\{\zeta_1 < y\}. \end{aligned} \quad (1)$$

Qeyd edək ki, $\xi_i (i = 1, 2, \dots)$ təsadüfi kəmiyyətləri eksponensial paylanmaya malik olarsa $X_a(t, \omega)$ prosesi Markov prosesi olacaqdır.

Biz (1) inteqral tənliyini ξ_1 və ζ_1 təsadüfi kəmiyyətləri uyğun olaraq μ və λ parametrlə eksponensial paylanmaya malik olduğu halda həll edəcəyik:

$$\begin{aligned} P\{\xi_1 < t\} &= [1 - e^{-\mu t}] \varepsilon(t), \quad \mu > 0, \\ P\{\zeta_1 < t\} &= [1 - e^{-\lambda t}] \varepsilon(t), \quad \lambda > 0, \end{aligned}$$

burada

$$\varepsilon(t) = \begin{cases} 0, & t < 0, \\ 1, & t > 0. \end{cases}$$

Onda (1) inteqral tənliyi aşağıdakı kimi olacaq:

$$\begin{aligned} L(\theta/z) &= e^{-(\mu+\theta)z} + \lambda \mu L(\theta/a) \int_0^z e^{-(\mu+\theta)s} \int_{a-z+s}^{\infty} e^{-\lambda y} ds dy + \\ &+ \lambda \mu \int_0^z e^{-(\mu+\theta)s} \int_0^{a-z+s} e^{-\lambda y} L(\theta/z - s + y) ds dy. \end{aligned} \quad (2)$$

(2) də $u = z - s + y$ əvəzləməsini aparsaq, alırıq

$$\begin{aligned} L(\theta/z) &= e^{-(\mu+\theta)z} + \frac{\mu e^{-(a-z)\lambda}}{\lambda + \mu + \theta} L(\theta/a) - \frac{\mu e^{-\lambda a - (\mu+\theta)z}}{\lambda + \mu + \theta} L(\theta/a) + \\ &+ \lambda \mu e^{\lambda z} \int_0^z e^{-(\lambda+\mu+\theta)s} \int_{z-s}^a e^{-\lambda u} L(\theta/u) du ds. \end{aligned}$$

Axırıncı tənliyin hər iki tərəfini $e^{-\lambda z}$ -ə vurub, sonra z -ə görə törəmə alsaq

$$\begin{aligned} e^{-\lambda z} L'(\theta/z) - \lambda e^{-\lambda z} L(\theta/z) &= -(\lambda + \mu + \theta) e^{-(\lambda + \mu + \theta)z} + \\ &+ \mu L(\theta/a) e^{-\lambda a} e^{-(\lambda + \mu + \theta)z} + \lambda \mu e^{-(\lambda + \mu + \theta)z} \int_0^a e^{-\lambda u} L(\theta/u) du - \\ &- \lambda \mu e^{-\lambda z} \int_0^z e^{-(\mu + \theta)s} L(\theta/z - s) ds. \end{aligned} \quad (3)$$

tənliyini alırıq.

(3) tənliyində $u = z - s$ əvəzləməsini apararaq aşağıdakı tənliyi alırıq:

$$\begin{aligned} e^{(\mu + \theta)z} L'(\theta/z) - \lambda e^{(\mu + \theta)z} L(\theta/z) &= -(\lambda + \mu + \theta) + \\ &+ \mu L(\theta/a) e^{-\lambda a} + \lambda \mu \int_0^a e^{-\lambda u} L(\theta/u) du - \\ &- \lambda \mu \int_0^z e^{(\mu + \theta)y} L(\theta/y) dy. \end{aligned}$$

Axırıncı inteqral tənlikdən

$$L''(\theta/z) - (\lambda - \mu - \theta)L'(\theta/z) - \lambda \theta L(\theta/z) = 0 \quad (4)$$

diferensial tənliyini alırıq. (4) tənliyi üçün sərhəd şərtləri isə

$$\begin{cases} L(\theta/0) = 1, \\ L'(\theta/0) = -(\mu + \theta) + \mu L(\theta/a) e^{-\lambda a} + \lambda \mu \int_0^a e^{-\lambda u} L(\theta/u) du. \end{cases} \quad (5)$$

şəklində olar.

(4) diferensial tənliyinin ümumi həlli aşağıdakı kimidir:

$$L(\theta/z) = c_1(\theta) e^{k_1(\theta)z} + c_2(\theta) e^{k_2(\theta)z},$$

burada $k_i(\theta)$, $i = 1, 2$ funksiyaları (4) diferensial tənliyinə uyğun

$$k^2(\theta) - (\lambda - \mu - \theta)k(\theta) - \lambda \theta = 0 \quad (6)$$

xarakteristik tənliyinin kökləridir.

(5) sərhəd şərtlərindən $c_i(\theta)$, $i = 1, 2$ sabitləri üçün aşağıdakı kimi xətti cəbri tənliklər sistemi alırıq:

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^2 c_i(\theta) = 1, \\ \sum_{i=1}^2 \left[k_i(\theta) - \mu e^{-[\lambda - k_i(\theta)]a} - \frac{\lambda \mu}{\lambda - k_i(\theta)} + \frac{\lambda \mu}{\lambda - k_i(\theta)} e^{-[\lambda - k_i(\theta)]a} \right] c_i(\theta) = -(\mu + \theta). \end{cases}$$

Beləliklə, (6) xarakteristik tənliyi üçün Viyet teoremini nəzərə alaraq, alınmış xətti tənliklər sistemini həll edərək diferensial tənliyinin ümumi həllində iştirak edən $c_i(\theta)$, $i = 1, 2$ sabitlərini tapırıq:

$$c_1(\theta) = \frac{\mu k_2(\theta)}{[\lambda - k_2(\theta)] \left[\frac{\mu k_2(\theta)}{[\lambda - k_2(\theta)]} - \frac{\mu k_1(\theta)}{[\lambda - k_1(\theta)]} e^{[k_1(\theta) - k_2(\theta)]a} \right]},$$

$$c_2(\theta) = - \frac{\mu k_1(\theta)}{[\lambda - k_1(\theta)] \left[\frac{\mu k_2(\theta)}{[\lambda - k_2(\theta)]} e^{[k_2(\theta) - k_1(\theta)]a} - \frac{\mu k_1(\theta)}{[\lambda - k_1(\theta)]} \right]}.$$

Nəticə

Təqdim olunan məqalədə mənfə axınlı, müsbət sıçrayışlı və a ($a > 0$) ekranında gecikdirilən Markov dolaşma prosesinin birinci dəfə sıfır səviyyəsinə çatma anına qədər olan təsadüfi zaman müddətinin paylanması Laplas çevirməsi tapılmışdır.

ƏDƏBİYYAT

1. A.A. Borovkov, *Probability Theory*. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers, 1998.
2. A.A. Borovkov, "On the Asymptotic Behavior of the Distributions of First-Passage," *Mathematics and Statistics*. V.75 No.1 (2004) pp.24-39. <https://doi:10.1023/B:MATN.0000015019.37128.cb>.
3. A.S. Shukurov. Some probabilistic characteristics of one random process in reliability theory. *Informatics and control problems*. Vol. 40. İs.2 (December 2020) pp.88-91.
4. L. Takacs, Some investigations concerning recurrent stochastic processes of a certain type. *Magyar Tud. Akad. Mat. Kutato Int*. No.3 (1954) pp.115-128.
5. T.I. Nasirova, U.Y. Kerimova, Definition of Laplace Transforms for distribution of the first Passage of Zero level of the semi-Markov random process with positive tendency and negative jump, *Applied mathematics*, No.2 (2011) pp.908-911. <https://doi: 10.4236/om201127122>.
6. T.I. Nasirova and K.K. Omarova, Distribution of the lower boundary functional of the step process of semi-Markov random walk with delaying screen at zero, *Ukr. Math. J*. V.59 No.7 (2007) pp.912-919.
7. T.I. Nasirova, E. M. Neymanov, E.A. İbayev, Laplace-Stieltjes transform for the distribution of the process of semi-Markov random walk with reflecting barrier at zero. *Problems of Control and Informatics*. (Kiev) No. 1, 2015. c.97-104 .
8. R.T. Aliyev, T.A. Khaniyev, On limit behavior of characteristic function of ergodic distribution of semi-Markovian random walk with two boundaries, *Mathematical Notices*. V.102 No.4 (2017) pp.444-454.
9. P. Levy, Proceesus semi-markoviens, *Proc. Inter. Cong. Math.*, Amsterdam. No.3 (1954) pp.416-426.

10. *V.I. Lotov and N.G. Orlova*, Factorization representations in the boundary crossing problems for random walks on a Markov chain, *Sib. Math. J.* V.46 No.4 (2005) pp.661-667.
11. *W.L. Smith*, Regenerative stochastic processes, *Proc.Roy.Soc.Lond. A* 232(1188) (1955) pp.6-31.

Redaksiyaya daxil olub 22.11.2021

УДК 517.97

М.А.Мусаева

*Азербайджанский Государственный Педагогический Университет
m.musayeva08@gmail.com*

ВАРИАЦИОННЫЙ МЕТОД ИДЕНТИФИКАЦИИ ПАРАМЕТРОВ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ

Ключевые слова: задачи идентификации, математическая модель, вариационные методы, задачи диагностики, некорректные задачи

Рассматривается общая задача об определении неизвестных параметров математических моделей. Указаны общие критерии для определения параметров модели. Эти критерии соответствуют вариационному принципу Экланда, который имеет несколько эквивалентность формулировок. Наряду с этим указывается также общие свойства определяемых параметров и даётся сравнение указанных критериев с ранее известными критериями такого типа. Доказывается однозначная разрешимость вариационной постановки задачи идентификации для пространственно-неоднородных структур. Вариационным методом составлена математическая модель, которая базируется на решении задачи идентификации об определении параметров модели, изучается зависимость решения этой задачи от числового параметра модели. Ради конкретности, изучены вопросы корректности постановки абстрактной задачи диагностики, анализируется зависимость решения этой задачи от характерного числового параметра модели, а также от признака диагностики эталона.

М.А.Мусаева

VARIASIYA ÜSULU İLƏ RİYAZI MODELİN PARAMETRLƏRİNİN İDENTİFİKASIYASI

Açar sözlər: identifikasiya məsələsi, riyazi model, variasiya üsulu, diaqnostika məsələsi, korrekt olmayan məsələlər

Ümumi halda riyazi modellərin naməlum parametrlərinin təyininə dair məsələyə baxılır. Modellərin parametrlərini təyin etməyə dair şərtlər göstərilir. Bu şərtlər Eklandın variasiya prinsipinə əsasən seçilir və onların bir neçə ekvivalent ifadəsi göstərilir. Bununla yanaşı, təyin olunan parametrlərin ümumi xassələri isbat edilir və məlum olan xassələrlə müqayisə olunur. İdentifikasiya məsələsinin variasiyalı qoyuluşunun qeyri-bircins strukturlar üçün birqiymətli təyin olunması isbat edilir. Eyni zamanda həllin modelə daxil olan ədədi parametrlərdən və etalonun diaqnostika əlamətindən kəsilməz asılılığı göstərilir.

M.A.Musaeva

VARIATIONAL METHOD IDENTIFICATION OF PARAMETERS OF MATHEMATICAL MODELS

Keywords: *identification problems, mathematical model, variational methods, diagnostics problem, ill-posed problems*

The abstract problem of determining of the unknown parameters of mathematical models is considered, conditions for determining the parameters of the model are indicated. These conditions corresponds to Ecland's variational principle, which has several equivalence formulations. Along with this, the general properties of the determined parameters are also indicated. The unique solvability of the variational statement of the identification problem for spatially inhomogeneous structures is proved. The variational method is used to compose a mathematical model, which is based on the solution of the identification problem about determination of the parameters of the model. The dependence of the solution of the problem on the number parameter and etalon function of diagnostics analyzed.

1. Введение

Известно, что математическая модель является отображением реальной действительности, то есть прототипом изучаемых процессов, протекающих в действительности. Поэтому математическое моделирование широко используется для изучения реальной действительности. Модели могут быть реальными (например, глобус земли, макеты в медицине, физические эксперименты и так далее) и идеальными прототипами (например, математические описания, химические реакции, тексты в лингвистике и так далее). Модели бывают также: стационарные, динамические, стохастические, детерминированные, логические, нелинейные и линейные, информационные, имитационные, оптимизационные, процессов управления и т. д. Однако общим для всех моделей является то, что они задаются множеством параметров. Эти параметры характеризуют модель. Определенность модели обеспечивается описанием параметров модели. Параметры могут быть числовыми, функциями, вектор функциями, матрицами и так далее.

В данной работе изучается абстрактная модель пространственно-неоднородных структур. Считается, что основной причиной длительного слабого развитие методов математического моделирования является недостаточный учет их некорректной природы. Создание методов решения некорректно поставленных задач, устойчивых способов обработки информации в середине прошлой столетии в работах А.Н. Тихонова и его последователей [1-7], привел к развитию также методов

моделирования [2; 7]. В настоящей работе понятие абстрактной задачи идентификации применен для составления математических моделей. Ради конкретности, изучены вопросы корректности постановки абстрактной задачи диагностики, анализирована зависимость решения этой задачи от характерного числового параметра модели, а также от признака диагностики эталона. Абстрактность изучаемой модели дает возможность обобщить постановку задачи и полученных результатов, а также указать разные формы их применения. Выясняется, что вариационные методы являются удобной формой моделирования процессов и идентификации параметров модели. Применение вариационных методов изучения процессов оправдывается теми, что они дают эффективные теоретические и прикладные средства исследования сложных явлений практики и успешно применяются также для разработки устойчивых алгоритмов решения возникающих при этом задач [1; 2; 4; 5].

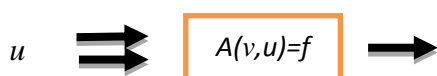
2. Постановка задачи

Пусть H заданное функциональное пространство, $V \subset H$ -множество допустимых параметров характеризующие модель. Элементов этого множества обозначим через $v = (v_1, v_2, \dots, v_n)$. Следовательно, каждый набор параметров являются вектором с n компонентами в пространстве H . Эти компоненты в зависимости от пространства H могут быть числами, функциями, векторов функциями и так далее. Если все параметры модели заданы, тогда модель называется определенной.

Предположим, что, изучаемая модель характеризуется набором n параметров: $v = (v_1, v_2, \dots, v_n)$ и они неизвестны, требуются их определить. С этой целью рассматривается процессы, где эти параметры проявляется. Рассмотрим процесс, который описывает следующим операторным уравнением

$$A(v, u) = f, \quad u \in U, f \in F, v \in H,$$

где A - оператор характеризующий процесс, элемент u принадлежит пространству U , является решением данного уравнения, $f \in F$ – элемент функционального пространства F , которая измеряется, $v \in V$ -параметры модели. Для наглядности представим сказанных в виде следующей схемы:



Ради конкретности ниже рассматривается задача диагностики конструкций и основное изложение ведется для этого процесса.

Техническая диагностика конструкций имеет много общего с медицинской диагностикой. В этом случае u - характеризует протекающие процессы, v - признаки, то есть параметры диагностики, элемент $f \in F$ - результаты измерения.

Пусть H и G гильбертово пространства с нормами $\|\cdot\|_H$, $\|\cdot\|_G$, а U , F являются банахово пространства с нормами $\|\cdot\|_U$, $\|\cdot\|_F$, соответственно. Предположим, что v являясь элементом гильбертово пространства H , есть набор тех физических и технических характеристик объекта, которые однозначно определяют его физико-технический образ в процессе диагностики. Такой элемент назовем признаком диагностики. Следовательно, H является пространством признаков диагностики. Пусть $V_r = \{v: v \in H, v > 0, \|v - v_0\|_H \leq r < \infty\}$ шар с заданным радиусом $r > 0$ в пространстве H , который содержит всевозможные признаки диагностики объекта. Предположим, что V_r является замкнутым, ограниченным и выпуклым множеством в пространстве H . Изучаемые ниже задачи идентификации дают таких физических характеристик материалов, которые являются признаками диагностики. В тепловой диагностике решения этих задач являются тепловые характеристики диагностируемых материалов.

Пусть элемент $v_0 \in H$ есть признак диагностики объекта, принятого в качестве эталона. Число $d(v) = \|v - v_0\|_H^2$ выражает отклонение признака $v \in H$ диагностируемого объекта от признака диагностики эталона $v_0 \in H$. Если расположить все значения числа $d(v) \geq 0$ в последовательности их возрастания, то с ростом этого числа физико-техническое состояние объекта еще больше отклоняется от заданного состояния эталона и в практике считается, что при этом возможные его дефекты усугубляются. Очевидно, что для эталона $d(v_0) = 0$. Известно, что существуют физические состояния объекта с числом $d(v) > 0$, которые могут быть, приняты практически допустимыми для его нормального рабочего функционирования. Пусть число $d_1 = d(v_1) > 0$ - такое, что все состояния объекта, для которых $d(v) \in [0, d_1]$ могут быть приняты практически нормальными, в том смысле, что запас рабочей годности объекта в этих состояниях являются достаточными для продолжения его работы и не возникает необходимость в устранении замеченных дефектов [8]. Пусть при $d_1 = d(v) > 0$ возникает необходимость в устранение замеченных дефектов. Считается, что после устранения дефектов запас годности элементов или же всего объекта восстанавливается, его работа может быть практически нормальна продолжена. Этот процесс продолжается настолько пока не возникнет такая ситуация, что устранение дефектов в объекте является бесполезно или же невозможно. Тогда объект или же его дефектная часть выводится из рабочего режима, они подлежат списанию. Предположим, что этому случаю соответствует число $d_2 = d(v) > 0$. В

практике диагностики, на основе анализов и экспериментальной работы, обычно, заранее с некоторой точностью определяются числа $d_1 > 0$ и $d_2 > 0$.

Таким образом, при диагностировании объектов выделяются 3 интервала значений чисел $d(v)$: $(0, d_1)$, (d_1, d_2) , $(d_2, +\infty)$. Если при диагностике объекта число $d(v)$ принадлежит интервалу $(0, d_1)$, тогда диагностирование служит для уточнения рабочей годности объекта и делается заключение о продолжении его работы в нормальном режиме. Диагностика объекта в интервале (d_1, d_2) производится для устранения замеченных дефектов, восстановления запаса рабочей годности и дальнейшего продолжения его работы. В интервале $(d_2, +\infty)$ диагностирование не имеет цели устранения дефектов, оно служит лишь для оценки физического и технического состояния объекта.

Предположим, что диагностика объекта производится при протекании в нем процессов описываемых оператором $A(v, u)$, который для каждого фиксированного элемента -признака диагностики $v \in V_r \subset H$, по элементу u действует из банахова пространства U , в банахово пространство F , другими словами имеет место соотношение

$$A(v, u) = f, \quad u \in U, \quad f \in F, \quad (1)$$

где элемент $u \in U$ при заданном $f \in F$ для каждого фиксированного $v \in V_r$ является решением уравнения (1). При диагностике объекта наряду с решением уравнения (1), элемент $v \in V_r \subset H$ как решение идентификационной (обратной) задачи, является неизвестной величиной, также подлежит определению. В практике в оператор $A(v, u)$, кроме величины $u \in U$ входит величина $v \in V_r \subset H$, который является совокупностью физико-технических характеристик материала объекта. Для определения неизвестной величины $v \in V_r \subset H$, к уравнению (1) присоединяется дополнительное условие. Пусть для каждого фиксированного $v \in V_r$ на решениях $u \in U$ уравнения (1) задано условие

$$R(v, u) = g, \quad u \in U, \quad g \in G, \quad (2)$$

где g -заданный элемент гильбертово пространство G , оператор $R(v, u)$ для каждого элемента $v \in V_r \subset H$, по переменной u действует из банахова пространства U в гильбертово пространство G . Операторные уравнения (1), (2) являются соотношениями модели диагностики. Они служат для определения элементов $u \in U$ и $v \in V_r \subset H$ с целью проведения диагностики объекта. Как отмечено в [3], во многих практически важных случаях, оператор $R(v, u)$ не имеет обратного, а оператор $A(v, u)$ для каждого выбранного $v \in V_r$ относительно $u \in U$, обычно, имеют непрерывный и

ограниченный обратный. Запишем соотношений (1) и (2) в удобном виде для дальнейшего изучения.

Предположим, что оператор $A(v, u)$ для каждого элемента $v \in V_r$ имеет ограниченный непрерывный обратный: $u = A^{-1}(v, f)$. Если подставить это выражение в соотношении (2), то при заданных элементах $f \in F$ и $g \in G$, для определения элемента $v \in V_r$ получим следующее операторное уравнение:

$$B(v, f) = g, \quad v \in V_r \subset H, \quad f \in F, \quad g \in G, \quad (3)$$

где введено обозначение $B(v, f) = R(v, A^{-1}(v, f))$.

Таким образом, получим задачу идентификацию об определении признака диагностики $v \in V_r \subset H$ из условий (1), (3). Уравнение (3) является операторным уравнением 1-го рода. После 60-х годов прошлой столетии для таких уравнений усиленно был развит методы их устойчивого решения (см. [1-7] и др.). Ниже задача (1), (3) изучается параметрическими вариационными методами в соответствии позиций теории физической диагностики. В вариационных моделях процессов составляется функционал качества с целью дальнейшего решения этой задачи методами оптимизации. Для моделирования процессов диагностики, естественно, что функционал качества наряду с невязкой основного уравнения состояния содержат слагаемое связанное с отклонением данного объекта от выбранного эталона. Если подытоживать сказанных, то получим задачу о минимизации следующего функционала качества:

$$J_\alpha(v) = \|B(v, f) - g\|_G^2 + \alpha \|v - v_0\|_H^p \rightarrow \inf, \quad (4)$$

на множестве $V_r = \{v: v \in H, v > 0, \|v - v_0\|_H \leq r < \infty\} \subset H$, которое является шаром с заданным радиусом $r > 0$ в пространстве H , а также с заданными числовыми параметрами $\alpha \geq 0$ и $p \geq 1$. Следовательно, в данном случае функционал качества (4) состоит из двух слагаемых: первое слагаемое является невязкой операторного уравнения (3), второе слагаемое с заданным весовым коэффициентом $\alpha \geq 0$ выражает отклонение признаков диагностики объекта и эталона. При этом выбор параметра $p \geq 1$ подчиняется условиям адекватности модели. В ряде случаев [8-10] второе слагаемое в (4) рассматривается как возмущение функционала невязки. В вариационных методах регуляризации некорректных задач схожие возмущения используются для разработки правила выбора параметра $\alpha \geq 0$ в зависимости от погрешности исходных данных на основе априорной и апостериорной информации. Ниже рассмотрим задачу идентификации параметров рассмотренной модели при заданных числах $\alpha > 0$ и $p \geq 1$.

3. Разрешимость задачи

Для изучения разрешимости задач (4) необходимо принят ряд условий об исходных данных, которые ниже всюду считаются выполненными:

1) $V_r = \{v: v \in H, v \geq 0, \|v - v_0\|_H \leq r < \infty\}$ – непустое, ограниченное и замкнутое множество в гильбертовом пространстве H с заданным числом $r > 0$,

2) оператор $A(v, u)$ для каждого фиксированного $v \in V_r \subset H$, по переменной u непрерывно действует из банахова пространства U , в банахово пространство F , при этом для любого $f \in F$ оператор $A(v, u)$ имеет непрерывный ограниченный обратный: $u = A^{-1}(v, f)$,

3) оператор $B(v, f)$ является непрерывным по совокупности переменных при $v \in V_r$ и $f \in F$.

Теорема 1. В пространстве H существует всюду плотное множество $K \subset H$, что для любого признака диагностики эталона $v_0 \in K \subset H$, задача (4) при заданных числах $\alpha > 0$ и $p \geq 1$ имеет решение, а при $\alpha > 0$ и $p > 1$ это решение единственно, оно сильно непрерывно зависит от элемента $v_0 \in V_r \subset H$.

Доказательство. Функционал $J_0(v) = \|B(v, f) - g\|_G^p$ положителен, поэтому он снизу ограничен и его нижний грань обозначим через J_0^* . Проверим непрерывность этого функционала на множестве $V_r \subset H$. Согласно принятому выше предположению 3), оператор $B(v, f)$ является непрерывным по совокупности переменных при любых $v \in V_r$ и $f \in F$. Отсюда и из непрерывности нормы в банаховом пространстве следует непрерывность функционала $J_0(v) = \|B(v, f) - g\|_G^p$ по v на множестве $V_r \subset H$ для любых $f \in F$ и $g \in G$.

Для продолжения доказательства теоремы воспользуемся утверждением вариационного принципа Экланда [8-10]. В работе [8; 9] дано применение этого принципа к задачам максимизации. Здесь приведем результат из [10], где указанный факт перезаложен для задачи минимизации в следующей форме: если функционал $\Phi_0(v)$ полунепрерывен снизу и снизу ограничен на непустом замкнутом ограниченном множестве $W_R \subset X$ равномерно выпуклого банахова пространства X , тогда существует такое всюду плотное множество $N \subset X$ пространства X , что для любого $v_0 \in N \subset X$, задача минимизации функционала $\Phi_\alpha(v) = \Phi_0(v) + \alpha \|v - v_0\|_X^p$ на множестве $W_R \subset X$, при $p = 1$ и любом заданном значении числового параметра $\alpha > 0$, имеет решение и при $\alpha > 0$ и $p > 1$ это решение единственное, оно сильно непрерывно зависит от элемента $v_0 \in W_R \subset X$.

В этом утверждении в качестве равномерно выпуклого пространства X возьмем гильбертово пространство H , так как гильбертово пространство

является равномерно выпуклым [5]. Если положим $W_R=V_r \subset H$, тогда согласно принятым выше предположениям, W_R будет непустым, замкнутым, ограниченным множеством в пространстве $X=H$. Кроме того, выше было доказано, что функционал $J_0(v)$ непрерывен на множестве $V_r \subset H$. В приведенном выше результате из [10] положим: $\Phi_0(v) = J_0(v)$, $\Phi_\alpha(v) = J_\alpha(v)$, $v = v$, $v_0 = v_0$, $N=K$, $W_R=V_r$. В вариационной постановке обратной задачи (1), (3) было принято, что параметр α заданное положительное число: $\alpha > 0$ и $p \geq 1$. Тогда, согласно приведенному результату из [10], в пространстве H существует такое всюду плотное множество K , что для любого элемента $v_0 \in K \subset H$, экстремальная задача (4) при $\alpha > 0$ и $p=1$ имеет решение. Это решение при $\alpha > 0$ и $p > 1$ является единственным. Кроме того, во всех случаях решение задачи (4) сильно непрерывно зависит от признака диагностики эталона $v_0 \in V_r \subset H$. Теорема 1 доказана.

Функционал качества $J_\alpha(v)$ зависит от числовых параметров $\alpha \geq 0$ и $p \geq 1$. Укажем ряд свойств функционала $J_\alpha(v)$ в зависимости от этих параметров. При этом используется следующее следствие из вариационного принципа Экланда [9, стр.19]: пусть функционал $\Phi(v)$ снизу непрерывен и снизу ограничен на множестве $W_R \subset X$ - равномерно выпуклого банахово пространства X . Тогда для любого числа $\varepsilon > 0$, существует такой элемент $v_\varepsilon \in W_R \subset H$, что выполняются следующие неравенства

$$\begin{aligned} \Phi(v_\varepsilon) < \inf \Phi(v) + \varepsilon; \quad \Phi(v_\varepsilon) + \varepsilon \left\| v - v_\varepsilon \right\|_H \leq \Phi(v), \quad v \in W_R \setminus \{v_\varepsilon\} \subset H, \\ \left\| v - v_\varepsilon \right\|_H \leq \varepsilon, \quad \Phi(v_\varepsilon) < \Phi(v) + \alpha \left\| v - v_\varepsilon \right\|_H, \quad v \in W_R \setminus \{v_\varepsilon\} \subset H \end{aligned} \quad (5)$$

Верна

Теорема 2. Для любого числа $\varepsilon > 0$ существует такой элемент $v_\varepsilon \in V_r \subset H$, что любое решение $v \in V_r \subset H$ задачи (4) при $\alpha > 0$ и $p \geq 1$ удовлетворяет следующие неравенства

$$J_\alpha(v_\varepsilon) \leq \inf_{v \in V_r} J_\alpha(v) + \varepsilon; \quad J_\alpha(v_\varepsilon) + \varepsilon \left\| v - v_\varepsilon \right\|_H \leq J_\alpha(v), \quad v \in V_r \setminus \{v_\varepsilon\} \subset H,$$

$$\left\| v - v_\varepsilon \right\|_H \leq \varepsilon; \quad J_\alpha(v_\varepsilon) < J_\alpha(v) + \varepsilon \left\| v - v_\varepsilon \right\|_H, \quad v \in V_r \setminus \{v_\varepsilon\} \subset H. \quad (6)$$

Если же числа $\alpha > \varepsilon > 0$ и $p=1$, тогда существует такой элемент $z_\varepsilon \in V_r \subset H$, что любое решение $v \in V_r \subset H$ задачи (4) удовлетворяет неравенства

$$J_{\alpha_-}(z_\varepsilon) < J_{\alpha_+}(v), \quad v \in V_r \subset H; \quad J_{\alpha_-}(z_\varepsilon) \leq \inf_{v \in V_r} J_{\alpha_+}(v), \quad (7)$$

где $\alpha_- = \alpha - \varepsilon > 0$, $\alpha_+ = \alpha + \varepsilon > 0$.

Доказательство. Функционал качества $J_\alpha(v)$ при заданном числовом параметре $\alpha > 0$ на множестве $V_r \subset H$ снизу непрерывен и снизу ограничен. Поэтому, имеется нижняя гран этого функционала [5]. В приведенном выше следствия из вариационного принципа Экланда [9], примем следующие обозначения: $X=H$, $\Phi(v)=J_\alpha(v)$, $v=v$, $v_\varepsilon=v_\varepsilon$. Тогда из утверждения только, что приведенного следствия, то есть из соотношения (5) непосредственно вытекают неравенства (6). Очевидно, что

$$J_\alpha(z_\varepsilon) < J_\alpha(v) + \varepsilon \|z_\varepsilon - v\|_H = J_\alpha(v) + \varepsilon \|z_\varepsilon - v_0 + v_0 - v\|_H \leq \\ \leq J_\alpha(v) + \varepsilon \|z_\varepsilon - v_0\|_H + \varepsilon \|v - v_0\|_H.$$

Отсюда получим

$$J_\alpha(z_\varepsilon) - \varepsilon \|z_\varepsilon - v_0\|_H < J_\alpha(v) + \varepsilon \|v - v_0\|_H.$$

Это неравенство при $p=1$ имеет вид

$$J_0(z_\varepsilon) + (\alpha - \varepsilon) \|z_\varepsilon - v_0\|_H < J_0(v) + (\alpha + \varepsilon) \|v - v_0\|_H.$$

Если здесь учтем обозначения $\alpha_- = \alpha - \varepsilon > 0$, $\alpha_+ = \alpha + \varepsilon > 0$, то получим справедливость первой части неравенства (7). Если в полученном неравенстве к правой части применим операцию наименьшее значение по элементам множества $V_r \subset H$, тогда получим справедливость второй части неравенства (7). Теорема 2 доказана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1979.
2. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я., Тимонов А.А. Математические задачи компьютерной томографии. М.: Наука, 1987.
3. Романов В.Г. Абстрактная обратная задача и вопросы ее корректности//Функц. анализ и его прил., 1973, том 7, выпуск 3, с. 67–74.
4. Тихонов А.Н., Леонов А.С. Ягола А.Г. Нелинейные некорректные задачи. М.: КУРС, 2017.
5. Васильев Ф.П. Методы оптимизации. М.: Факториал Пресс, 2011,

6. *Искендеров А.Д., Ягубов Г.Я., Мусаева М.А.* Идентификация квантовых потенциалов. Баку. Чашыюглы, 2012.
7. *Огородников И.Н.* Введение в обратные задачи физической диагностики. Екатеринбург. УрФУ, 2017.
8. *Экланд И., Темам Р.* Выпуклый анализ и вариационные проблемы. М. Мир. 1979.
9. *Кобзаш С.* Неподвижные точки и полнота в метрических и обобщённых метрических пространствах// *Фундамент. и прикл. матем.*, 2018, том 22, выпуск 1, с.127–215.
10. *Goebel M.*, On existence of optimal control //, *Math. Nachr.* 93 (1979), 67–73.

Redaksiyaya daxil olub 13.10.2021

UOT 372.0:002

S.İ.Əliyev, A.S.Fərəcov
Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti
senan.aliyev@adpu.edu.az
araz.ferecov@adpu.edu.az

HİBRİD TƏLİM VƏ ONUN TƏŞKİLİNİN BƏZİ MƏSƏLƏLƏRİ

Açar sözlər: təhsil, hibrid öyrənmə, qarışıq öyrənmə, hibrid dər

Bu günə hibrid təlim təhsil prosesində öz aktuallığını göstərmişdir. Hibridliyə diqqət təlim, iş, oyun və həyat kontekstləri arasında sərhədlərin aradan götürülməsi və gözlənilmədən əldə edilən təcrübə və yaranan hibridlər nəticəsində meydana gələn problem və imkanları qabardır. Hibrid öyrənmə məkanlarına dəyişiklik gətirir. Öyrəndiyimiz və öyrəndilən məkanlar dəyişir. Texnologiya fiziki məkana daxil olur və tədris imkanlarını genişləndirir. Deməli, hibrid təlim məkanları tədris təcrübəsində tərtibatçıları üçün geniş imkanlar açır.

С.И.Алиев, А.С.Фараджев

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ПО ОРГАНИЗАЦИИ ГИБРИДНОГО ОБУЧЕНИЯ

Ключевые слова: образование, гибридное обучение, смешанное обучение, образцовый гибридный урок

На сегодняшний момент свою актуальность в процессе образования показало гибридное обучение. Акцент на гибридность подчеркивает проблемы и возможности, возникающие из-за размытия границ между контекстами обучения, работы, игры и жизни и неожиданных возникающих опытов и гибридов. Гибридные учебные пространства приводят к изменениям. Пространства, в которых мы учим и учимся, меняются. Технология проникает в физическое пространство и расширяет возможности обучения. Следовательно, гибридные учебные пространства открывают возможности и создают определенные проблемы для разработчиков учебного процесса.

S.I.Aliyev, A.S.Farajov

HYBRID TRAINING AND SOME ISSUES OF ITS ORGANIZATION

Keywords: education, hybrid learning, blended learning, hybrid lesson

To date, hybrid learning has shown its relevance in the education process. The emphasis on hybridity highlights the challenges and opportunities that arise from the blurring of boundaries between the contexts of learning, work, play, and life and the unexpected emerging experiences and hybrids. Hybrid learning spaces bring about

change. The spaces in which we teach and learn are changing. Technology is penetrating the physical space and expanding learning opportunities. Hence, hybrid learning spaces offer opportunities and challenges for learning process developers.

Son zamanlar COVID-19 çoxlu sayda insan həyatını bir çox cəhətdən dəyişdirib. Aydınır ki, bizim cari hadisələrin daha geniş nəticələrini nəzərdən keçirməyə haqqımız yoxdur, lakin təhsil texnologiyaları nöqtəyi-nəzərinə seysmik yerdəyişmələr müşahidə olunur. Birgə iş məkanının bölünməsi başlayıb: auditoriyalarımızın evimizə və özümüzün tələbələrin evinə köçürülməsi.

Bugünkü məqamda əyani və onlayn tədrisi birləşdirən hibrid təlim, təhsil prosesində öz aktuallığını göstərdi. 2021-ci ildə təhsil mühitində “hibrid təlim” anlayışı çox populyar oldu, lakin bu sözlərin arxasında nə dayandığını hamı eyni ilə başa düşürmü? Bir çoxları, həm də qarışıq təlim anlayışından istifadə edir. “Qarışıq (hibrid) təlim” termini 2006-cı ildə C.J.Bonk və C.R.Grahamın “Qarışıq təlimin soraq kitabının” [1] nəşrindən sonra istifadə edilməyə başlandı. Sloan Consortium qarışıq (hibrid) kursları çox dar çərçivədə – onlayn-kurs şəklində rəqəmsal kommunikasiya texnologiyalarının (30-70%) ənənəvi təhsil tədbirləri ilə, planlı pedaqoji cəhətdən qiymətli bir şəkildə birləşdirilməsinin nəticəsi kimi müəyyən edir [2].

Lakin “qarışıq” anlayışı ilə “hibrid” anlayışı arasında nazik və kritik fərq mövcuddur. Merriam-Webster lüğətində qarışıq “elə qarışdırmaq, birləşdirmək və ya bağlamaq ki, ayrı-ayrı hissələri və ya ayırma xətti biri-birindən fərqlənməsin” kimi müəyyən edilir, lakin təhsildə, adətən qarışıq quruluşlarda müxtəlif komponentləri pozmadan tədris rejimləri bir-birini əvəz edir. Hibridlik – daha mürəkkəb fenomendir. Hilli, Nergard və Aenin (2019) qeyd etdikləri kimi, “hibrid” (latın dilindədir) termini biologiyadan götürülüb. Biologiyada bu termin çarpaz mayalanmaya və ya ayrı-ayrı hissələrin və ya növlərin yeni növdə birləşməsinə aid edilir. Hibrid – iki müxtəlif komponentin birləşməsi deyil, eyni vaxtda fəaliyyətidir və məhz bu ikitərəflilik nə isə yeni bir forma yaradır.

Hibridliyə diqqət təlim, iş, oyun və həyat kontekstləri arasında sərhədlərin aradan götürülməsi və gözlənilmədən əldə edilən təcrübə və yaranan hibridlər nəticəsində meydana gələn problem və imkanları qabardır. Təsdiq etmək olar ki, hibrid təlim məkanları, tədris hüduqlarından kənara çıxan dəyişikliklərə gətirib çıxarır. Hibrid pedaqoqika bizim yer konsepsiyamızı köklü surətdə yenidən nəzərdən keçirir. Hibridlik çoxölçülüdür: o, təhsilin formal və qeyri-formal sosial quruluşlarına, insanın aləm, cəmiyyət və bir çox başqaları ilə qarşılıqlı əlaqəsinə vasitəçilik edən fiziki və rəqəmsal alətlərin birləşməsinə toxunur. Bizim öyrətdiyimiz və öyrəndiyimiz məkanlar dəyişir. Texnologiya fiziki məkana daxil olur və tədris imkanlarını genişləndirir.

Deməli, hibrid təlim məkanları tədris təcrübəsi tərtibatçıları üçün imkanlar açır və problemlər yaradır. Effektiv sinergizmə (birliyə, əməkdaşlığa) nail olmaq üçün bir neçə modallıqların (fikirlərin məzmununa münasibət) birləşməsinin mürəkkəbliyindən başqa, bu məkanlar yeni keyfiyyətə malikdir: onlarda hərəkətlər fərdi və sosial tədris proseslərinin monitorinqi üçün istifadə edilə bilən məlumatları yaradır, bəlkə də onları "ikili dövr"ü işə salmaq üçün istifadə edir.

Qarışıq təlim, adətən hibrid təlim adlandırılır. Bu, onunla əlaqədardır ki, "hibrid və ya qarışıq təlim diqqətini mexaniki birləşməyə yönəldir. Hibrid yeni, qabaqcıl texnologiyaların köhnə texnologiyalarla birləşməsi və köhnə texnologiyalarla müqayisədə yeniliklərin yaradılmasıdır. Hibrid təlimin dörd xarakteristikası var [3]:

- ora köhnə və yeni texnologiyalar daxildir;
- mövcud müştərilər üçün nəzərdə tutulub;
- əvvəllər mövcud olan texnologiyaların işini yerinə yetirməyə çalışır;
- daha "təhlükəsizdir", biliklərin səviyyəsinin əhəmiyyətli dərəcədə azalmasına gətirib çıxarmır.

Qeyd etmək vacibdir ki, hibrid həll yeni texnologiya üçün yeganə səmərəli variantdır. Bu, o deməkdir ki, bazarlarda hibrid innovasiyalar, bir qayda olaraq, üstünlük təşkil edir, qarışıq (hibrid) təlim isə dağıdıcı texnologiyaya aid edilir [4].

Təlimin hibrid və ya qarışıq modellərində müəllimin vəzifələrinə aşağıdakılar daxildir:

- öyrənməyə hazır olmaq;
- verilənləri qiymətləndirmək, təhlil etmək;
- verilənlərdən hər bir tələbə, tələbələr qrupu və bütün qrup üçün planlaşdırma prosesinin ayrılmaz hissəsi kimi istifadə etmək;
- təhsilin yeni strategiyaları üçün açıq olmaq;
- geniş dünyagörüşünə malik olmaq;
- tələbələrin tələbatlarına uyğun olaraq, təhsili diferensiallaşdırmaq;
- lider olmaq: tələbələrə informasiyanı neçə axtarmağı və necə düzgün suallar verməyi göstərmək;
- layihələr əsasında dərs fəaliyyətini idarə etmək;
- tələbələri həvəsləndirmə strategiyalarına malik olmaq [5].

İstənilən qarışıq (hibrid) təlim əsaslı planlaşdırmanı tələb edir. Sizə nümunəvi hibrid dərslərin yaradılması üzrə məsləhətlər təqdim edirik. Onları üç kateqoriyada birləşdirmək olar: planlaşdırma, tətbiq və uyğunlaşma.

1. Öz rolunuzu yenidən düşünün. Siz, müəllim kimi dərin təlim üçün kritik lazımsınız, ancaq müəllimin rolunun konsepti bir yerdə dayanmır, inkişaf edir. Hibrid dərslərdə müəllimin üç dəqiq təyin olunmuş vəzifəsi var: dərslərin

yaradılması, inteqrasiya və liderlik. Bu vəzifələri həm bir müəllim, həm də komanda yerinə yetirə bilər.

2. **Kursun təsvirindən başlayın.** Birinci dərstdə semestrin sonunda tələbələrə nə gözlədiyini yazın. Bu, dərhal müəyyən hədəfləri və gözləntiləri formalaşdıracaq. Bu, həm də şagirdlərin kursun məzmunu ilə tanışlığını təmin edəcək. Sizə isə istər oyun, onlayn-viktorina və ya video olmaqla lazımı rəqəmsal ehtyatlara seçməyə kömək edəcək.

3. **Öz hədəflərinizi maddə-maddə yazın** – kursun sonunda nəyə nail olmaq istəyirsiniz. Bu, artıq olanları aradan qaldıracaq, diqqəti ən vacib olanlarda cəmləşdirməyə məcbur edəcək.

4. **Hədəfə gedən yolda “pillələri” müəyyən edin.** Beləliklə, real vaxtda, həm də hər mövzu tamamlananda fənnin başa düşülməsində tərəqqini müəyyən etmək mümkün olacaq.

5. **“Yoxlama” üsullarını dəqiqləşdirin.** Onların qiymətləndirilməsi barədə izahat verin: onlayn-tapşırıq, şifahi təqdimatlar, sadəcə dərstdə aktivlik və s.

6. **Hibrid dərslər modelini seçin.** Əsas beş model mövcuddur: real ünsiyyətə diqqət, onlayna diqqət, rotasiya (əvəzləmələr), “fleks” (birləşmə) və onlayn-eksklüziv. Bununla yanaşı, bu modellərin öz incəlikləri var və onlar müəllimin ixtiyarına buraxılır. Daha bir populyar model – “çevrilmiş dərslər”. Bu zaman dərslər materialını və təlimatları şagirdlər İnternet vasitəsilə evdə alır, məktəbə isə öyrəndiklərinin və məktəb layihələrinin işlənməsi üçün gəlir. Bəzi müəllimlər öz dərslərinə bir neçə modeldən nə isə daxil edir. Bu da onların məşğələlərini unikal edir.

7. **Eksperiment aparmaqdan çəkinməyin.** Əgər Sizə elə gəlir ki, seçdiyiniz model işləmir – dəyişin! Unutmayın ki, Siz öz kabinetinizdə mütləq hakimsiniz.

8. **Yüksək texnologiyalardan ağılla istifadə edin.** Birincisi, Sizin məqsəd və üsullarınız model seçiminə diqqət etməlidir, əksinə deyil. İkincisi, yadda saxlayın, Siz bir ehtiyatla, bir qayda olaraq, keçinə bilməyəcəksiniz (şagirdlər müxtəlif olur, seçdiyiniz üsul bəziləri üçün keçərlə olməyə bilər).

9. **Faydalı və maraqlı arasında seçim etməyin.** Rəqəmsal kontentdə onların hər ikisi olmalıdır. Əgər bu, yoxdursa, o, mənasını itirir.

10. **Öz auditoriyanızı qarışıq təlimə uyğun quraşdırın.** Dərslər modelinin müəyyən edilməsi sinifdə kifayət qədər müəyyən atmosferin olmasını tələb edir. Bunu özünüzdən etməyiniz vacib deyil: məşğələlərin xoş olması üçün sinfin neçə quraşdırılmasını şagirdlərdən soruşmaq olar.

11. **Nəyi tədris etdiyinizi bilin.** Şagirdlərin etimadını qazanmaq üçün mövzunu əvvəldən axıra qədər bilməyiniz vacibdir. Dərstdə istifadə etməzdən əvvəl öz onlayn-kontentinizi test edin və öyrənin.

12. **Hədəfləri fərdi və kollektiv hədəflərə ayırın.** Bir qədər əvvəl Siz ümumi hədəfləri göstərdiniz, indi onlara fərdi yanaşmanı daxil edin. Şagirdlər müxtəlif tempdə işləyir və eyni bir hədəfə doğru müxtəlif yollarla irəliləyə bilər. Buna uyğunlaşmaq lazımdır.

13. **Dərsdə “mədəniyyət” yaradın.** Etimad (müəllimə), sərbəstlik (bir-birindən), hörmət (müəllimə), əməkdaşlıq (sınıf yoldaşları ilə), mehribançılıq (hamıya qarşı). Əgər bütün bu şərtlərə riayət olunursa, hamı öyrənmək və bir-birinə oxumaqda kömək etmək istəyəcək.

14. **Şagirdlərə onlardan nə gözlədiyinizi başa salın.** Can atılan aydın hədəflər lazımdır. Buna görə, onları göstərin, şagirdlər mütləq o hədəflərə çatacaq.

15. **Oyunlarda dəqiq təlimatlar verin.** Məsələn, dərsin növbəti hissəsinə keçməkdən əvvəl şagirdlərə əlavələri bağlamağı və kompüteri söndürməyi xatırladın. Konkretlik vacibdir.

16. **Şagirdlərə vaxt, məkan, temp və yol azadlığı verin.** Nəzarətdən imtina çətin ola bilər, lakin şagirdlərə təlimlərini özlərinin istiqamətləndirilməsi imkanı verilsə, onlar yaxşı nəticələr göstərir. Əgər qazandığı uğurunun tamamilə zəhmətinin nəticəsi olmasını başa düşərsə, onda o, daha həvəslə çalışar.

17. **Həm auditoriyada, həm də onlayn əməkdaşlığı təbliğ edin.** Birgə tapşırıq şagirdlərə bir-birinə kömək etmək və kömək almaq imkanı verir. Bu, həm də dialoqu stimullaşdırır. Bu da şagirdləri öz rəylərini sübutlarla təsdiq etməyə məcbur edir. Auditoriya və İnternetdəki işləri birləşdirmək vacibdir: sakit uşaqlar aralarında monitor olduğu üçün həvəslə ünsiyyətə girir.

18. **Kritik düşünməyi öyrədin.** Aydın olmayan, “açıq” suallar verməklə, Siz şagirdləri cavabları özlərinin tapmasına həvəsləndirirsiniz.

19. **Tapşırıqlar relevant olmalıdır.** Tələbə üçün hərəkətsiz işdən başqa heç bir ağır, yorucu iş ola bilməz. Əgər suallar unikal, maraqlı və mövzuya aid olarsa, onda onları yerinə yetirmək daha maraqlı olar.

20. **Şagirdlərin nailiyyətlərini tez-tez həm şəxsən, həm də onlayn yoxlayın.** Yenə də şagirdlər müxtəlif təhsil üsullarına üstünlük verdikləri üçün bunları birləşdirmək vacibdir.

21. **Hibrid dərslərdə effekt müntəzəm ölçüldükdə effektin səviyyəsi yüksək olur.** Məqsəd və vəzifələr müəyyənləşdirildiyi üçün bu addım asan olmalıdır.

22. **Ənənəvi tədrisi oyunlarla birləşdirin.** Bununla yanaşı, başa düşün ki, hər qrup unikaldır. Belə ki, düzgün balansın tapılmasına müəyyən vaxt lazım ola bilər. 50/50 nisbəti ilə başlayın və vəziyyətə uyğun olaraq dəyişin.

23. **Məqsəd və vəzifələrin yenidən baxılmasına hazır olun.** Bəzən aydın olur ki, əvvəldən təyin edilmiş planka ya əlçatmazdır, ya da tez

öhdəsindən gəlmək mümkündür. Bu, normaldır. Məqsədlər vaxt keçdikcə dəyişə bilər. Öz tədris üsullarınızı müvafiq olaraq dəyişməyə hazır olun.

24. **Hamı ilə əlaqə saxlayın.** Hamı ilə – tələbələr, iş yoldaşları və rəhbər strukturlarla. Hibrid dərs o vaxt işləyir ki, hamı ideya ətrafında birləşsin.

25. **Hövsələli olun.** Ən başlıcası: yadda saxlayın ki, tam birləşməyə vaxt lazımdır. Əgər iki həftə ərzində nəzərə çarpacaq nəticələr olmazsa, təslim olmayın.

Hibrid təlim hər hansı vaxt və ərazi həddləri ilə məhdudlaşmır. O, özünü təkcə İnternet-mühitdə deyil, həm də gündəlik həyatın müxtəlif sahələrində, insanların və bütöv toplumların qarşılıqlı əlaqəsi zamanı göstərə bilər. Bütün bunlar emosional əlaqələrin qurulmasına, əməkdaşlığa, tolerantlığın yaradılmasına, inkişafına, komandada işləmək bacarığına kömək edəcək.

ƏDƏBİYYAT

1. *Bonk C.J., Graham C.R.* The handbook of blended learning environments: Global perspectives, local designs. San Francisco: Jossey-Bass/Pfeiffer, 2006. Pp. 5.
2. *Clifford M.* What blended learning is - and isn't. Available at: <https://www.blendedlearning.org/what-blended-learning-is-and-isnt/> (accessed: 25.09.2017).
3. *Michael B. Horn, Heather S., Clayton C.* Is K-12 blended learning disruptive? [An introduction to the theory of hybrids]. Available at: <https://www.christenseninstitute.org/publications/hybrids/> (accessed: 20.09.2017).
4. *David N.* The Disruption of Blended Learning. Available at: <https://thejournal.com/Articles/2011/07/06/The-Disruption-of-Blended-Learning.aspx>. (accessed: 25.09.2017).
5. *Cory Armes, M.Ed.* The Role of the Teacher in Blended Learning: Data, Management, and Student Support, 2012. Available at: <http://www.scilearn.com/blog/role-of-the-teacher-in-blended-learning> (accessed: 15.09.2017).

Redaksiyaya daxil olub 19.12.2021

UOT 37.014

M.V.Abdullayeva
Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti
azeriteacher@yahoo.com

RIYAZIYYAT OLİMPIADA MƏSƏLƏLƏRİ VƏ ONLARIN ŞAGİRD TƏFƏKKÜRÜNÜN İNKİŞAFINDA ROLU

Açar sözlər: *riyaziyyat, olimpiada, şagird, məsələ, təfəkkür*

Məktəblilər arasında keçirilən ən qədim və nüfuzlu bilik yarışlarından biri Riyaziyyat Olimpiadalarıdır. Xüsusi istedadla malik şagirdlərin potensial imkanlarının aşkara çıxarılmasında olimpiadaların böyük rolu var.

Riyaziyyat Olimpiadalarında iştirakçılara təqdim edilən məsələlər orijinal, çətin, düşündürücü və maraqlı olur. Olimpiada məsələlərinin həlli şagirdlərimizdən yalnız bilik deyil, həm də yaradıcılıq tələb edir. Olimpiadaların məqsədi şagirdlərin intellektual bacarıqlarını ortaya qoymaq, onlarda tədqiqatçılıq bacarığını və məntiqi təfəkkürü inkişaf etdirməkdir.

İşdə Riyaziyyat Olimpiadalarında istifadə edilən bir neçə məsələnin həlli araşdırılmış və belə nəticə əldə edilmişdir ki, olimpiadalar təkcə bilik vermir, həm də sabahın bilik verəcək insanların, bilik yarananlarını, elm təmsilçilərini yetişdirir.

M.В.Абдуллаева

ЗАДАЧИ МАТЕМАТИЧЕСКИХ ОЛИМПИАД И ИХ РОЛЬ В РАЗВИТИИ МЫШЛЕНИЯ УЧАЩИХСЯ

Ключевые слова: *математика, олимпиада, ученик, проблема, мышление*

Олимпиады по математике среди школьников являются одним из древнейших и престижных соревнований по знаниям. Олимпиады играют большую роль в выявлении потенциальных возможностей учащихся, владеющих определенными способностями.

Задачи, предлагаемые участникам олимпиад по математике бывают оригинальными, трудными, интересными и способствующими обдумыванию. Решение олимпиадных задач требует от учащихся не только знаний, но и творчества. Цель олимпиад – выявление интеллектуальных способностей учащихся, а также развитие у них исследовательских способностей и логического мышления.

В работе исследованы решения нескольких используемых на математических олимпиадах задач и получен результат, что олимпиады дают не только знания, но и растят людей, которые в будущем будут давать знания, создавать знания и представлять науку.

M.V.Abdullayeva

MATHEMATICAL OLYMPIAD PROBLEMS AND THEIR ROLE IN THE DEVELOPMENT OF STUDENT THINKING

Keywords: *mathematics, olympiad, pupil, problem, thinking*

One of the oldest and most prestigious knowledge competitions among schoolchildren is the Mathematical Olympiads. Olympiads play an important role in revealing the potential of students with special talents.

The questions presented to the participants in the Mathematical Olympiads are original, challenging, thought-provoking and interesting. Solving Olympiad problems requires not only knowledge but also creativity from our students. The purpose of the Olympiads is to demonstrate the intellectual abilities of students, to develop their research skills and logical thinking.

The solution of several problems used in the Mathematical Olympiads was studied and it was concluded that the Olympiads not only provide knowledge, but also train the people who will share knowledge tomorrow, the creators of knowledge and the representatives of science.

Giriş

Məktəblilər arasında keçirilən ən qədim və nüfuzlu bilik yarışlarından biri Riyaziyyat Olimpiadalarıdır. Xüsusi istedadla malik şagirdlərin potensial imkanlarının aşkara çıxarılmasında olimpiadaların böyük rolu var.

Fənn olimpiadaları, o cümlədən Riyaziyyat Olimpiadası iki – respublika və beynəlxalq mərhələdə təşkil edilir. Respublika mərhələsi də öz növbəsində iki-yarımfinal və finaldan ibarət olmaqla keçirilir. Finalda qalib olan məktəblilər Beynəlxalq Riyaziyyat Olimpiadasında (İMO - International mathematics olympiad) iştirak edirlər. Beynəlxalq Riyaziyyat Olimpiadası ilk dəfə 1959-cu ildə Rumıniyada dörd ölkənin iştirakı ilə keçirilmişdir. Son illərdə burada iştirak edən ölkələrin sayı 100-dən çoxdur. Bu gün ölkəmiz – müstəqil Azərbaycanımız da Beynəlxalq Riyaziyyat Olimpiadasında iştirak edən ölkələr arasındadır. Şagirdlərimiz bu nüfuzlu bilik yarışmasına səylə hazırlaşırlar. Olimpiadalara hazırlıq üçün onlar xüsusi tərtib edilmiş dərs vəsaitləri, metodiki vəsaitlər, çalışmalar toplusundan istifadə edirlər.

Riyaziyyat olimpiadalarında iştirakçılara təqdim edilən məsələlər çətin, düşündürücü və maraqlı olur. Olimpiada məsələlərinin həlli şagirdlərimizdən yalnız bilik deyil, həm də yaradıcılıq tələb edir. Olimpiadaların məqsədi şagirdlərin intellektual bacarıqlarını ortaya qoymaq, onlarda tədqiqatçılıq bacarığını və məntiqi təfəkkürü inkişaf etdirməkdir.

Araşdırma

Riyaziyyat olimpiadaları üçün tərtib edilmiş bir neçə məsələnin həllini nəzərdən keçirək.

Məsələ 1. n ədədinin neçə müxtəlif tam qiymətlərində $\frac{n^2}{n+4}$ kəsri tam ədəd olacaqdır?

Həlli: Verilmiş kəsir üzərində müəyyən çevirmələr apararaq onu

$$\begin{aligned}\frac{n^2}{n+4} &= \frac{n^2 + 4n - 4n}{n+4} = \frac{n^2 + 4n}{n+4} - \frac{4n}{n+4} = n - \frac{4n}{n+4} = \\ &= n - \frac{4(n+4) + 16}{n+4} = n - 4 + \frac{16}{n+4}\end{aligned}$$

şəklində yazaq. Sonuncu ifadənin kəsir hissəsinin surəti 16-dır. 16-nın on sayda tam böləni olduğunu nəzərə alıb aşağıdakı kimi hesablama apararıq:

$$\begin{array}{ll}n+4 = -1 \Rightarrow n = -5 & n+4 = -2 \Rightarrow n = -6 \\n+4 = 1 \Rightarrow n = -3 & n+4 = 2 \Rightarrow n = -2 \\n+4 = -4 \Rightarrow n = -8 & n+4 = -8 \Rightarrow n = -12 \\n+4 = 4 \Rightarrow n = 0 & n+4 = 8 \Rightarrow n = 4 \\n+4 = -16 \Rightarrow n = -20 & \\n+4 = 16 \Rightarrow n = 12 & \end{array}$$

Beləliklə, $n = -20; -12; -8; -6; -5; -3; -2; 0; 4; 12$

Məsələ 2. $[0;1]$ parçasından olan istənilən x, y, z - həqiqi ədədləri üçün

$$(x+1)(y+1)(z+1) \geq \sqrt{8(x+y)(x+z)(y+z)}$$

bərabərsizliyinin doğruluğunu isbat edin.

Həlli: Məsələnin şərtinə əsasən $(x-1)(y-1) \geq 0$. Onda

$$(x-1+2)(y-1+2) \geq 2(x-1) + 2(y-1) + 4 = 2(x+y)$$

Deməli,

$$(x+1)(y+1) \geq 2(x+y) \quad (1)$$

Analoji mühakimə yürütməklə alarıq ki,

$$(x+1)(z+1) \geq 2(x+z) \quad (2)$$

$$(y+1)(z+1) \geq 2(y+z) \quad (3)$$

Bu üç bərabərsizliyi tərəf-tərəfə vursaq

$$(x+1)(y+1)(x+1)(z+1)(y+1)(z+1) \geq 2(x+y) \cdot 2(y+z) \cdot 2(x+z)$$

alarıq. Yəni,

$$(x+1)^2 (y+1)^2 (z+1)^2 \geq 8(x+y)(y+z)(x+z).$$

Buradan

$$(x+1)(y+1)(z+1) \geq \sqrt{8(x+y)(x+z)(y+z)}.$$

Məsələ 3. Tənliyi həll edin: $\sin^2 x \cos^4 x = \frac{4}{27}$

Həlli: Tutaq ki, $\sin^2 x = t$, $t \in [0;1]$. $\cos^2 x = 1 - \sin^2 x$ olduğundan aydındır ki, $\cos^4 x = (1-t)^2$ olar. Onda

$$t(1-t)^2 = \frac{4}{27}$$

$$27t^3 - 54t^2 + 27t - 4 = 0$$

$$\begin{cases} t = \frac{4}{3} \\ t = \frac{1}{3} \end{cases}$$

$t = \frac{1}{3}$ verilmiş tənliyin yeganə həqiqi həllidir. Beləliklə,

$$\sin^2 x = \frac{1}{3} \Rightarrow x = \pm \arcsin \frac{1}{3}.$$

Məsələ 4. ABC üçbucağında $|AB| = 20$, $|AC| = 21$ və $|BC| = 29$. BC tərəfinin üzərində D və E nöqtələri elə verilmişdir ki, $|BD| = 8$ və $|EC| = 9$. $\angle DAE$ bucağının dərəcə ölçüsünü tapın [1].

Həlli: Məsələni iki üsulla həll edək.

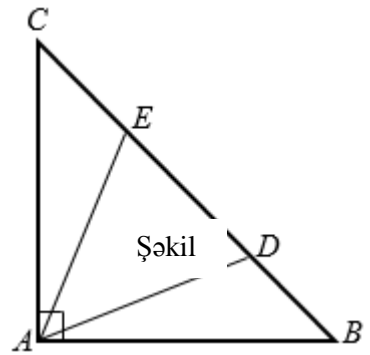
1-ci həll: Qeyd edək ki, ABC üçbucağı düzbucaqlıdır (Şəkil): $\angle BAC = 90^\circ$,
çünki, $AB^2 + AC^2 = BC^2$, $20^2 + 21^2 = 29^2$.

$$BE = 29 - 9 = 20 \Rightarrow AB = BE$$

$$CD = 29 - 8 = 21 \Rightarrow AC = CD$$

olduğundan $\angle BAE = \angle BEA$, $\angle CAD = \angle CDA$.

$$\begin{aligned} \angle DAE &= \angle BAE + \angle CAD - \angle BAC = \\ &= \angle BEA + \angle CDA - \angle BAC = \\ &= \angle DEA + \angle EDA - \angle BAC = \\ &= \angle 180^\circ - \angle DAE - \angle BAC. \end{aligned}$$



$2\angle DAE + \angle BAC = 180^\circ$ və $\angle BAC = 90^\circ$
olduğundan $\angle DAE = 45^\circ$ olar.

2-ci həll: Kosinuslar teoremindən istifadə edək:

$$VABC \text{ -dən: } \cos \beta = \frac{20^2 + 29^2 - 21^2}{2 \cdot 20 \cdot 29} = \frac{20}{29}$$

$$VABC \text{ -dən: } \cos \gamma = \frac{21^2 + 29^2 - 20^2}{2 \cdot 21 \cdot 29} = \frac{21}{29}$$

$$VABD \text{ -dən: } |AD|^2 = 20^2 + 8^2 - 2 \cdot 8 \cdot 20 \cdot \frac{20}{29} = \frac{84^2}{29} \Rightarrow |AD| = \frac{84}{\sqrt{29}},$$

$$VACE \text{ -dən: } |AE|^2 = 21^2 + 9^2 - 2 \cdot 9 \cdot 21 \cdot \frac{21}{29} = \frac{(60\sqrt{2})^2}{29} \Rightarrow |AE| = \frac{60\sqrt{2}}{\sqrt{29}},$$

$$VADE \text{ -dən: } \cos \angle DAE = \frac{\frac{84^2}{29} + \frac{(60\sqrt{2})^2}{29} - 12^2}{2 \cdot \frac{84}{\sqrt{29}} \cdot \frac{60\sqrt{2}}{\sqrt{29}}} = \frac{84^2 + 2 \cdot 60^2 - 12^2 \cdot 29}{2 \cdot 84 \cdot 60\sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

Deməli, $\angle DAE = 45^\circ$.

Məsələ 5. Çoxhədliləri vuruqlara ayırın [2]:

$$a) x^8 + x^7 + 1 \qquad b) x^8 + x + 1$$

Həlli:

$$\begin{aligned} a) x^8 + x^7 + 1 &= (x^8 + x^7 + x^6) - (x^6 + x^5 + x^4) + (x^5 + x^4 + x^3) - \\ &- (x^3 + x^2 + x) + (x^2 + x + 1) = x^6(x^2 + x + 1) - x^4(x^2 + x + 1) + \\ &+ x^3(x^2 + x + 1) - x(x^2 + x + 1) + (x^2 + x + 1) = \\ &= (x^2 + x + 1)(x^6 - x^4 + x^3 - x + 1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} b) x^8 + x + 1 &= (x^8 + x^7 + x^6) - (x^7 + x^6 + x^5) + (x^5 + x^4 + x^3) - \\ &- (x^4 + x^3 + x^2) + (x^2 + x + 1) = (x^2 + x + 1)(x^6 - x^5 + x^3 - x^2 + 1) \end{aligned}$$

Məsələ 6. $z + \frac{1}{z} = 1$ olarsa, $z^{2007} + \frac{1}{z^{2007}}$ ifadəsinin qiymətini tapın [1].

Həlli: $z + \frac{1}{z} = 1 \Rightarrow z^2 - z + 1 = 0.$

$z^2 - z + 1 = 0$ tənliyinin hər iki tərəfini $(z + 1)$ -ə vuraq. Onda alırıq

$$\begin{aligned}(z+1)(z^2-z+1) &= 0 \\ z^3+1=0 &\Rightarrow z^3=-1.\end{aligned}$$

Bu bərabərlikdən istifadə edərək $z^{2007} = (z^3)^{669} = (-1)^{669} = -1$.

Nəticədə alarıq ki, $z^{2007} + \frac{1}{z^{2007}} = -1 + \frac{1}{-1} = -2$.

Məsələ 7. $\frac{bc(c^2-b^2)+ac(a^2-c^2)+ab(b-a^2)}{b^2c^2(c-b)+a^2c^2(a-c)+a^2b^2(b-a)}$ kəsrini ən sadə formada yazın [1].

Həlli:

$$\begin{aligned}\frac{bc(c^2-b^2)+ac(a^2-c^2)+ab(b-a^2)}{b^2c^2(c-b)+a^2c^2(a-c)+a^2b^2(b-a)} &= \frac{bc(c^2-b^2)+a^3c-ac^3+ab^3-a^3b}{b^2c^2(c-b)+a^3c^2-a^2c^3+a^2b^3-a^3b^2} = \\ &= \frac{bc(c-b)(c+b)+a^3(c-b)-a(c-b)(c^2+bc+b^2)}{b^2c^2(c-b)+a^3(c-b)(c+b)-a^2(c-b)(c^2+bc+b^2)} = \\ &= \frac{(c-b)(bc^2+b^2c+a^3-ac^2-abc-ab^2)}{(c-b)(b^2c^2+a^3c+a^3b-a^2c^2-a^2bc-a^2b^2)} = \\ &= \frac{a(a-b)(a+b)-c^2(a-b)-bc(a-b)}{a^2b(a-b)-c^2(a-b)(a+b)+a^2c(a-b)} = \\ &= \frac{(a-b)(a^2+ab-c^2-bc)}{(a-b)(a^2b-ac^2-bc^2+a^2c)} = \frac{(a-c)(a+c)+b(a-c)}{b(a-c)(a+c)+ac(a-c)} = \\ &= \frac{(a-c)(a+c+b)}{(a-c)(ab+bc+ac)} = \frac{a+b+c}{ab+bc+ac}\end{aligned}$$

Nəticə

Şagirdlərin şəxsiyyət kimi formalaşmasında təfəkkürün inkişafı çox mühüm amildir. Riyaziyyat olimpiadalarında iştirakın əsas üstünlüyü ondan ibarətdir ki, bu bilik yarışı şagirdlərin idrak fəallığını artırır, onları düşündürür, müstəqil qərarlar çıxarmağa yönəldir. İdrakı fəaliyyət şagirdlərin məntiqi, tənqidi və yaradıcı təfəkkürünü inkişaf etdirir.

Məntiqi təfəkkür həyatın bütün sahələrində insana lazım olan vərdəşdir. Məntiq – hər bir insanın düzgün düşünə bilməsidir. Məntiq şagirdlərin təfəkkürünü inkişaf etdirməyə, onların düşünmə qabiliyyətlərini və intellektual səviyyələrini yüksəltməyə, bilik, bacarıq və vərdəşlərinin daha məzmunlu və ətraflı formalaşmasına xidmət edir.

Olimpiadalar təkcə bilik vermir, həm də sabahın bilik verəcək insanların, bilik yarananlarını, elm təmsilçilərini yetişdirir. Olimpiadalar şagirdləri rəqabətə çəkir və bütün təhsil sistemini normativlərdən daha yuxarı səviyyədə çalışmağa sövq edir. Hədəf isə yaradıcı təfəkkürün inkişafı, xüsusi istedadların üzə çıxarılması, rəqabət mühitinin yaradılmasıdır.

Riyaziyyat olimpiadalarında istifadə edilən məsələlər şagirdlərin riyazi biliklərinin genişləndirilməsinə və dərinləşdirilməsinə, riyazi dünyagörüşlərinin, eyni zamanda ümumi dünyagörüşlərinin formalaşmasına xidmət edir [3].

ƏDƏBİYYAT

1. *Quliyev R., Qarayev F.* Riyaziyyatdan olimpiada iştirakçıları üçün 200 variant. Bakı, «Təhsil», 2008, 388 səh.
2. *Mərdanov M., Mirzəyev S., Məmmədov E.* Elementar riyaziyyatın əlavə fəsilləri və olimpiadalar. I kitab. Bakı, «Təhsil», 2010, 352 səh.
3. *Abdullayeva M.* Riyaziyyatın tədrisi metodikası -1. Bakı, «Elm və təhsil», 2020, 208 səh.
4. <https://www.aznews.az/news/cemiyet/109855.html>
5. <https://externat.foxford.ru/polezno-znat/olympiad-math>

Redaksiyaya daxil olub 30.11.2021

УДК.514

Л.К.Гасанова

*Бакинский Государственный Университет
leyla.hasanmath@gmail.com*

МЕТОДИКА ОБУЧЕНИЯ В ПОДГОТОВКЕ УЧИТЕЛЕЙ МАТЕМАТИКИ ПРИ РЕШЕНИИ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ЗАДАЧ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ

Ключевые слова: учитель математики, геометрическая подготовка, метод решения, векторный метод

В статье анализируются проблемы геометрической подготовки учителей математики в педагогических вузах. Среди основных проблем отмечается отсутствие у будущих учителей умения в выборе метода решения геометрических задач. Подтверждает это и анализ результатов коллоквиума, проведенного у студентов первого курса специальности “Учитель математики”. Одним из путей решения данной проблемы указывается обучение студентов различным методам на примере решения одной задачи. Отмечается важность такой работы для систематизации и обобщения полученных теоретических знаний. В качестве примера приводятся две задачи из курса планиметрии и стереометрии, решенные различными способами. Отмечается, что такая работа над задачей формирует у будущих учителей математики логическое мышление, расширяет общеобразовательный кругозор.

Уделяется особое внимание векторному методу, как наиболее универсальному методу, применяемому как в решении аффинных, так и метрических задач.

Л.К.Нәсәнова

RİYAZIYYAT MÜƏLLİMLƏRİ HAZIRLIĞINDA HƏNDƏSƏ MƏSƏLƏLƏRİNİN MÜXTƏLİF ÜSULLARLA HƏLLİNİN TƏDRİSİ METODİKASI

Açar sözlər: riyaziyyat müəllimi, həndəsi hazırlıq, həll üsulu, vektor üsulu

Məqalədə pedaqoji universitetlərdə riyaziyyat müəllimlərinin həndəsi hazırlığı problemləri təhlil edilir. Əsas problemlərin arasında gələcək riyaziyyat müəllimlərinin həndəsə məsələlərinin həlli üsullarının seçim bacarığının olmamasıdır. Bunu birinci kursun “Riyaziyyat müəllimliyi” üzrə ixtisaslaşan tələbələrin birinci kollokviumun nəticələri də sübut edir. Bu problemin aradan qaldırılması yollarından biri tələbələrə bir məsələnin müxtəlif üsullarla həlli yollarının öyrədilməsidir. Alınmış nəzəri biliklərin sistemləşdirilməsində və ümumiləşdirilməsində bu mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Məsələn stereometriya və planimetriya kursundan götürülmüş müxtəlif üsullarla həll olunmuş iki məsələ verilmişdir. Məsələnin həlli üzərində aparılan belə iş gələcək

riyaziyyat müəllimlərinin məntiqi təfəkkürünü formalaşdırır, təhsildə dünyagörüşünü genişləndirir. Affin və metrik məsələlərin həllində daha universal üsul hesab olunan vektor üsuluna xüsusi diqqət yetirilir.

L.K.Gasanova

METHODS OF TEACHING IN PREPARING MATHEMATICS TEACHERS FOR SOLVING GEOMETRIC PROBLEMS IN VARIOUS WAYS

Keywords: mathematics teacher, geometric training, methods of solution, vector method

The article analyzes the problems of geometric training for math teachers in pedagogical universities. Among the main problems, the lack of future teachers' skills in choosing a method for solving geometric problems is noted. One of the ways to help those students is to teach them to solve one geometric problem by using different methods. To systematize and generalize the theoretical knowledge gained by students it is important to teach them different methods of solving geometric problems. As an example, two problems from the course of planimetry and stereometry, solved in various ways, are given. It is noted that this kind of task forms logical thinking and broadens the general educational horizons of future mathematics teachers. Particular attention is paid to the vector method since it is the most universal method used both in solving affine and metric problems.

Введение

Среди всех математических дисциплин в подготовке учителя математики геометрия занимает особое место. Это связано с рядом причин, из которых самое главное это то, что геометрия способствует развитию пространственного воображения, интуиции и абстрактного мышления студентов, так необходимых им в их будущей профессиональной деятельности.

Как известно качество подготовки квалифицированных педагогических кадров напрямую зависит от уровня их довузовской подготовленности. К сожалению, в последние годы наметилась устойчивая тенденция снижения уровня геометрической подготовки выпускников школ, выбравших педагогическую специальность. Преподаватели педагогических вузов отмечают, что “из года в год растет число выпускников средних общеобразовательных школ, имеющих недостаточный для успешного продолжения обучения в вузе уровень подготовки по геометрии” [1]. А ведь отличие курса геометрии от других дисциплин, изучаемых студентами в первый год обучения состоит в том, что он имеет самую непосредственную связь с соответствующим школьным курсом.

В чем кроется причина снижения геометрических знаний?

Здесь мнения ученых-методистов расходятся. Одни обвиняют Болонскую систему, с введением которой был снижен объем часов на геометрию [2; 3]. Другие видят причину в тестовой системе проведения выпускных и вступительных экзаменов, в ходе подготовки к которым происходит неизбежный наклон в сторону техники решения стандартных задач в ущерб тем разделам математики, которые мало представлены в экзаменационных тестах. А это в основном задачи по геометрии [4]. В результате этого выпускные экзамены последних лет показывают, что задачу на применение производной или логарифмов учащиеся решают лучше, чем простую наглядную задачу по геометрии.

Слабая довузовская подготовка студентов, отсутствие у них серьезного опыта в решении геометрических задач ставит перед педагогами вузов определенные задачи, решение которых направлено на то, чтобы поднять геометрическую подготовленность будущих учителей математики на должный уровень.

Обучение решению геометрических задач является одной из важнейших составных частей методической подготовки будущих учителей математики. К сожалению, существующая система высшего образования не обеспечивает в полной мере студентов педагогических вузов методикой обучения учащихся различным методам решения геометрических задач, вследствие чего, большинство молодых учителей математики отмечают, что у них отсутствуют умения в выборе метода решения. Обычно различные методы демонстрируются ими на различных задачах, которые подбираются специально, как имеющие наиболее эффективные решения данным методом. Часто на уроках учителя проводят иллюстрацию уже готовых решений. Однако тогда в сознании учащихся данный метод ассоциируется с конкретным типом задач. Но, если испробовать разные методы на одной задаче, то их отличительные черты, сильные и слабые стороны выступят наиболее отчетливо. Д.Пойя писал по этому поводу: "Лучше решить задачу несколькими методами, чем несколько задач - одним" [5].

Поиск различных способов решения задачи – один из эффективных путей реализации дидактических принципов сознательности и активности усвоения учебного материала. Критическая оценка этих способов с целью выделения из них наиболее рационального – важный фактор развития математического мышления. По А.И.Мостовой [6] "одним из путей активизации познавательной деятельности учащихся является обучение различным способам решения геометрических задач". Важно и то, что придя разными путями к одному и тому же результату у учащихся прививается уверенность в правильности решения.

Цель статьи: исследовать возможность применения различных методов к решению одной геометрической задачи как эффективного способа совершенствования процесса обучения геометрии, а, также, составной части методической подготовки будущих учителей математики.

Методы исследования. В качестве методов исследования выступили: обобщение и анализ педагогического опыта, описанного в психолого-педагогической и методической литературе; опытно-экспериментальная работа; статистическая обработка количественных данных об уровнях сформированности у студентов умения работать с различными методами решения геометрической задачи. Опытно - экспериментальная проверка проводилась в 2019 учебном году в начале первого семестра по предмету “Геометрия“ у студентов направления “Учитель математики” Бакинского Государственного Университета. В ней принимали участие 25 человек.

Основная часть.

К основным методам, применяемым к решению геометрических задач относятся аналитический, тригонометрический, геометрический, координатный и векторный методы.

Аналитический метод основывается на использовании элементов алгебры и математического анализа. При этом методе решения задач большое внимание уделяется анализу условия задачи и анализу решения задачи. Тригонометрический метод основывается на использовании известных тригонометрических утверждений и формул. Геометрический метод подразумевает использование преобразований плоскости и пространства (параллельный перенос, симметрия и т.п.). Сущность метода координат состоит в том, что посредством координат точек изучаемые геометрические фигуры задаются с помощью уравнений, неравенств и их систем. Такая алгоритмизация облегчает решение многих геометрических задач, таких, как задачи на вычисление расстояний, определение фигуры по ее уравнению, на составление уравнения фигуры по ее характеристическому свойству. Но, вместе с тем, применение координатного метода связано с рядом трудностей. Это – прежде всего громоздкость решений, в ходе которых зачастую теряется геометрическое содержание задачи. Кроме того, по мнению многих методистов, координатный метод негативно сказывается на творческих способностях учащихся, не развивает интуицию.

В этом плане векторный метод более эффективен и универсален. Он применим к решению и аффинных и метрических задач. Векторные

решения многих задач не зависят от того, является рассматриваемая фигура плоской или пространственной [7].

Векторный метод основан на использовании аппарата векторной алгебры, что подразумевает применение критериев коллинеарности и компланарности векторов, операций сложения, вычитания и умножения вектора на число, а также скалярного и векторного произведений. Чтобы решить геометрическую задачу векторным методом необходимо первоначально условия задачи и требуемый результат описать на языке векторной алгебры. Затем векторные соотношения, соответствующие данным задачи приводятся к векторным соотношениям, соответствующим требованиям задачи.

Использование аппарата векторной алгебры обеспечивает большую общность векторного метода. Он находит широкое применение во многих прикладных науках, в первую очередь, в физике. В Бакинском Государственном Университете, как и в других классических университетах, многие разделы высшей математики строятся на векторной основе: линейная алгебра, функциональный анализ, линейное программирование, теоретическая механика, теория относительности. Чтобы выпускник общеобразовательной школы мог изучать вышеперечисленные вузовские курсы математики, важно сформировать у него навыки работы с векторами и умения их применения. Отметим, что студенты специальности “Учитель математики” в третьем семестре изучают основы неевклидовой геометрии, в основе которой также лежит понятие вектора и операция откладывания вектора от точки. Таким образом, методика изучения векторов, а также ее совершенствование являются приоритетными направлениями в деле повышения качества геометрического образования в педагогических вузах.

Для того, чтобы выявить какими методами решения геометрических задач владеют студенты первого курса специальности “Учитель математики”, а также проверить общий уровень их геометрических знаний, мы провели в начале первого семестра коллоквиум. Для диагностики были составлены задачи на темы, соответствующие программе курса “Геометрия-1” и входящие в школьный курс математики:

- 1) расстояние между двумя точками;
- 2) деление отрезка пополам;
- 3) скалярное произведение и его свойства.

Результаты коллоквиума приведены в таблице ниже (каждое задание оценивается по 2-балльной шкале)

Номер	Задача	Количество учащихся, получивших указанные баллы (в процентах к числу студентов)		
		0	1	2
№1	Найти центр и радиус окружности, проходящей через точку $(2; -1)$ и касающейся обеих осей координат	64%	16%	20%
№2	Доказать, что треугольник с вершинами $A(0;0)$, $B(3;1)$ и $C(1;7)$ прямоугольный	0%	20%	80%
№3	Доказать, что скалярное произведение двух векторов не изменится, если к одному прибавить вектор, перпендикулярный другому сомножителю	68%	32%	0%
№4	Найти вершины треугольника, зная середины его сторон: $P(3; -2)$, $O(1; 6)$, $R(-4; 2)$	0%	16%	84%
№5	На биссектрисах координатных углов найти точки, расстояние которых от точки $M(-2; 0)$ равно 10	44%	20%	36%

Положительный результат (не менее одного балла) для задач N 2 и N 4 доказывает, что студенты хорошо владеют координатным методом решения геометрических задач, хотя задача N 2 позволяет применение и векторного метода. Низкий процент выполнения задачи N3 объясняется

отсутствием у студентов умения пользоваться векторным методом. Были допущены ошибки и при решении задач N 1 и N5, что говорит о том, что студенты не могут работать с текстом геометрических задач и извлекать из нее нужную информацию. Результаты коллоквиума показали недостаточность и фрагментарность знаний студентов, полученных ими по геометрии в школе, а также отсутствие навыков решения геометрических задач. Это определило основные направления нашей дальнейшей работы со студентами: во-первых, восполнить имеющийся пробел школьных знаний; во-вторых, обеспечить качественное усвоение нового теоретического материала; в третьих, сформировать у студентов умения применять методы решения геометрических задач. Как средство реализации вышеуказанных положений рекомендуется на семинарских занятиях посмотреть альтернативные способы решения одной и той же задачи, что позволит студентам более глубоко разобраться в теоретическом материале, уйти от шаблонности, научиться рациональности.

В качестве наглядного материала можно на примере решения двух следующих задач из курса планиметрии и стереометрии продемонстрировать студентам применение различных методов решения

Задача 1. Диагонали ромба, длиной в 30 и 16 единиц, приняты за оси координат. Вычислить расстояние между параллельными сторонами этого ромба.

Решение (с помощью равенства площадей).

Приняв диагонали ромба за оси координат мы получим, что вершины ромба находятся в точках $A(0,8)$, $B(15,0)$, $C(0,-8)$, $D(-15,0)$. Вычислим площадь треугольника AOB с вершинами в точках $A(0,8)$, $B(15,0)$, $O(0,0)$, пользуясь определителем третьего порядка :

$$S = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 0 & 8 & 1 \\ 15 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = 60. \quad (1)$$

С другой стороны

$$S = \frac{1}{2} ah, \quad (2)$$

где основание треугольника $a = AB = \sqrt{15^2 + 8^2} = \sqrt{289} = 17$.

Сравнивая (1) и (2) получаем: $60 = \frac{1}{2} 17 h$.

Следовательно, высота треугольника AOB : $h = \frac{120}{17}$.

Тогда расстояние между двумя параллельными сторонами ромба равно

$$2h = \frac{240}{17} = 14 \frac{2}{17}.$$

Ответ: $14 \frac{2}{17}$.

Решение (с помощью формулы Герона).

Найдем длины сторон треугольника AOB : $a = AB = 17$; $b = OA = 8$; $c = OB = 15$.

Используем формулу Герона

$$h = \frac{2\sqrt{p(p-a)(p-b)(p-c)}}{a},$$

где полупериметр $p = \frac{8+17+15}{2} = 20$.

Тогда,

$$h = \frac{2\sqrt{20(20-17)(20-8)(20-15)}}{17} = \frac{120}{17}.$$

Следовательно

$$2h = \frac{240}{17} = 14 \frac{2}{17}.$$

Ответ: расстояние между двумя параллельными сторонами ромба равно $14 \frac{2}{17}$.

Решение (метод координат).

В введенной системе координат вершины ромба имеют координаты $A(0,8)$, $B(15, 0)$, $C(0, -8)$, $D(-15, 0)$. Пользуясь уравнением прямой, проходящей через две точки, получим уравнение прямой AB

$$\frac{x-15}{0-15} = \frac{y-0}{8-0} \quad \text{или} \quad 8x + 15y - 120 = 0.$$

Вычислим расстояние от начала координат до прямой AB

$$d = \frac{|8 \times 0 + 15 \times 0 - 120|}{\sqrt{8^2 + 15^2}} = \frac{120}{17}$$

Тогда расстояние между параллельными сторонами

$$2d = 2 \times \frac{120}{17} = 14 \frac{2}{17}.$$

Решение (тригонометрический метод):

Пусть точка K – основание перпендикуляра, опущенного из начала координат на сторону AB . Обозначим угол OAB через α .

Из треугольника AKO по теореме синусов имеем

$$\frac{\sin 90^\circ}{OA} = \frac{\sin \alpha}{OK}. \quad (3)$$

Из прямоугольного треугольника AOB имеем

$$\sin \alpha = \frac{OB}{AB} = \frac{15}{17}.$$

Подставив это значение в уравнение (3), получим

$$OK = 8 \times \frac{15}{17} = \frac{120}{17}.$$

Тогда расстояние между двумя параллельными сторонами равно

$$2 \cdot OK = \frac{240}{17} = 14 \frac{2}{17}.$$

Решение (векторный метод).

Обозначим через K основание перпендикуляра, опущенного из начала координат на прямую AB . Тогда векторы $\overrightarrow{AB} = \{15, -8\}$ и $\overrightarrow{OK} = \{x, y\}$ будут перпендикулярны. Следовательно, их скалярное произведение должно равняться нулю: $\overrightarrow{AB} \cdot \overrightarrow{OK} = 0$. Пользуясь выражением скалярного произведения в координатах, имеем

$$15x - 8y = 0. \quad (4)$$

Векторы $\overrightarrow{OK} = \{x, y\}$ и $\overrightarrow{AK} = \{x, y - 8\}$ также перпендикулярны, и их скалярное произведение равно нулю: $\overrightarrow{OK} \cdot \overrightarrow{AK} = 0$. Следовательно,

$$x^2 + y^2 - 8y = 0. \quad (5)$$

Решая совместно уравнения (4) и (5), получим $y_1 = 0, y_2 = \frac{8 \times 225}{289}$.

Тогда $x = \frac{960}{289}$.

Следовательно, $OK = \sqrt{x^2 + y^2} = \frac{120}{17}$.

Тогда расстояние между двумя параллельными сторонами ромба равно

$$2 \cdot OK = \frac{240}{17} = 14 \frac{2}{17}.$$

Задача 2. В прямоугольной декартовой системе координат заданы точки $M_1(5, 0, 1)$ и $M_2(4, 1, -2)$. При каких значениях x и y точка $M_3(x, y, 4)$ принадлежит прямой M_1M_2 ?

Решение (векторный метод).

Точки M_1, M_2, M_3 принадлежат одной прямой тогда и только тогда, когда векторы $\overrightarrow{M_1M_2}$ и $\overrightarrow{M_1M_3}$ коллинеарны, а, следовательно, векторное произведение этих векторов равно нулю. Таким образом, условие $[\overrightarrow{M_1M_2}, \overrightarrow{M_1M_3}] = 0$ является необходимым и достаточным условием коллинеарности данных векторов.

Вычислим координаты векторов $\overrightarrow{M_1M_2}$ и $\overrightarrow{M_1M_3}$:

$\overrightarrow{M_1M_2} = \{-1, 1, -3\}$ и $\overrightarrow{M_1M_3} = \{x - 5, y, 3\}$,
а их векторное произведение

$$[\overrightarrow{M_1M_2}, \overrightarrow{M_1M_3}] = \begin{bmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ -1 & 1 & -3 \\ x-5 & y & 3 \end{bmatrix} = \vec{d}.$$

Отсюда, $(3 + 3y)\vec{i} + (18 - 3x)\vec{j} + (5 - x - y)\vec{k} = \vec{d}$.

Сравнивая коэффициенты при векторах $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ в левой и правой частях последнего выражения, имеем

$$\begin{cases} 3 + 3y = 0 \\ 18 - 3x = 0 \\ 5 - x - y = 0 \end{cases}$$

Решая совместно систему уравнений, получаем $x = 6, y = -1$.

Ответ: $x = 6, y = -1$.

Решение (координатный метод).

То, что точка M_3 принадлежит прямой M_1M_2 означает, что она делит отрезок $[M_1M_2]$ в некотором отношении α , то есть

$$\frac{|M_1M_3|}{|M_3M_2|} = \alpha. \text{ Используем формулы деления отрезка в данном}$$

отношении

$$x = \frac{x_1 + \alpha x_2}{1 + \alpha}, \quad y = \frac{y_1 + \alpha y_2}{1 + \alpha}, \quad z = \frac{z_1 + \alpha z_2}{1 + \alpha}.$$

Воспользуемся третьим соотношением $4 = \frac{1 + \alpha(-2)}{1 + \alpha}$. Отсюда имеем

$$4 + 4\alpha = 1 - 2\alpha. \text{ Следовательно } \alpha = -\frac{1}{2}.$$

Тогда

$$x = \frac{5 + 4(-\frac{1}{2})}{1 + (-\frac{1}{2})}. \text{ Следовательно } x = 6.$$

$$y = \frac{0 - \frac{1}{2}}{1 - \frac{1}{2}}, \text{ следовательно } y = -1.$$

Ответ: $x = 6, y = -1$.

При решении этой задачи из курса стереометрии применялись два метода – векторный и координатный. Как видим решение векторным методом, основанное на применении векторного произведения двух коллинеарных векторов, более изящно и рационально.

Заключение

В статье были рассмотрены различные методы решений на примере двух геометрических задач, взятых из курсов “Геометрия-1“ и “Геометрия-2“, которые проходят студенты первого курса по специальности “Учитель математики”. К решению этих задач были применены различные методы. Кроме приведенных решений можно было отыскать и другие, более сложные (с помощью дополнительных построений, теорем Чебы и Менелая и т. п.). Но приведенные выше методы способствуют снятию психологических барьеров, которые испытывают студенты перед поиском решения геометрических задач. Чтобы найти наиболее рациональный метод решения задачи, нужно хорошо знать все методы, обладать хорошими теоретическими знаниями, и, тогда легко будет ориентироваться в выборе решения. Таким образом, при решении задач разными способами накапливается полезный опыт, систематизируются полученные теоретические знания, расширяется общеобразовательный кругозор, формируется логическое мышление, так необходимое для будущих учителей математики.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Дербеденева Н.Н.* Обучение геометрии студентов педагогического вуза в условиях преемственности между средней и высшей школой/ Интеграция образования, 2007, №1.
2. *Болотов В.А., Вальдман И.А.* Сравнительный анализ содержания вступительных экзаменов в вузы Азербайджана и содержания учебного плана для средней школы /edu.gov.az
3. *Далингер В.А., Кузьмин С.Г.* Геометрическое образование в российской школе/ Международный журнал экспериментального образования .- 2015.-№ 3 – с, 408-411.
4. *Сенькина Г.Е.* Единый государственный экзамен проблемы и тенденции математической подготовки
5. *Пойа, Д.* Как решать задачу/ Д.Пойа. – М.: Учпедгиз, 1961. – 207 с.
6. *Мостовой А.И.* Вопросы активизации обучения геометрии в восьмилетней школе/ А.И.Мостовой. - Алма-Ата: КазПИ им. Абая, 1976.- 103 с.
7. *Клековкин Г.А.* Решение геометрических задач векторным методом/ Г.А.Клековкин. – Самара, 2016. – 180с.
8. *Готман Э.Г., Скопец З.А.* Задача одна- решение разные: Геометрические задачи: Кн. Для учащихся. – М.: Просвещение, 2000.-224 с.

Redaksiyaya daxil olub 14.11.2021

Təbiət elmləri

UOT: 547.436

G.M.Maharramova
*Institute of Chemistry of Additives, Azerbaijan
National Academy of Sciences
840830542@mail.ru*

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SOME CYCLIC THIOUREAS

Keywords: *Aliphatic; aromatic; cyclic thiocarbamides; methylamine; trimerized*

Joint three-component condensation of thiocarbamide, methylamine and various aldehydes compositions was carried out in the presence of isopropyl alcohol and as a result 1-methylamino-2,6-dialkyl(diaryl)hexahydro-1,3,5-triazin-4-thiones (I-VI) and 2,6-(2-hydroxyphenyl)hexahydro-1,3,5-triazin-4-thiones (VII-XIII) have been synthesized.

The method of synthesis of a number of cyclic thiocarbamides has been worked out. The synthesized compounds are crystalline substances.

Structures of synthesized compositions IR and ^1H , ^{13}C , NMR are confirmed by spectrographic method. Purification is checked by thin layer chromatography and element analysis method.

G.M.Məhərrəmova

BƏZİ TSİKLİK TİOKARBAMİDLƏRİN SİNTEZİ VƏ XASSƏLƏRİ

Açar sözlər: *Alifatik, aromatik, tsiklik tiokarbamidlər, metilamin, trimerləşmə*

Müxtəlif aldehidlərin, tiokarbamidin və metilamin birləşmələrinin birgə üçkomponentli kondensləşməsi izopropil spirti iştirakında aparılmış və nəticədə 1-metilamino-2,6-dialkil(diaryl)heksahidro-1,3,5-triazinlər-4-tionlar (I-VI) və 2,6-(2-hidroksifenil)heksahidro-1,3,5-triazin-4-tionlar (VII-XIII) sintez edilmişdir.

Bəzi tsiklik tiokarbamidlərin sintez üsulları işlənib hazırlanmışdır. Sintez olunan birləşmələr kristal maddələrdir.

Sintez edilmiş birləşmələrin quruluşları İQ və ^1H , ^{13}C NMR spektroskopiyaya üsulu ilə təsdiq edilmişdir. Təmizliyi isə nazik təbəqəli xromotografiya və element analizi üsulu ilə yoxlanılmışdır.

*Г.М.Маггеррамова***СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЦИКЛИЧЕСКИХ ТИОКАРБАМИДОВ**

Ключевые слова: *Алифатический; ароматный; циклические тиокарбамиды; метиламин; тримеризованный*

Совместная трехкомпонентная конденсация тиокарбамида, метиламина и различных альдегидных композиций проводилась в присутствии изопропилового спирта и в результате 1-метиламино-2,6-диалкил (диарил) гексагидро-1,3,5-триазин-4-тионы (I-VI) и 2,6- (2-гидроксифенил) гексагидро-1,3,5-триазин-4-тионы (VII-XIII) были синтезированы.

Разработан способ синтеза циклических тиокарбамидов. Синтезированные соединения представляют собой кристаллические вещества.

Структуру синтезированных соединений, исследовали с помощью спектральных методов ИК и ^1H , ^{13}C , ЯМР. Очистка была проверена тонкослойной хроматографией и методом анализа элементов.

Introduction

Thiocarbamides have found use in organocatalysis. There are several reports on the synthesis of thiocarbamides, which include many hazardous and toxic procedures. For example, thiocarbamides have been synthesized by the reaction of primary and secondary amines with phosgene and thiocyanates, which are hazardous protocols. There are safer, non toxic and user-friendly procedures to synthesize thiocarbamides [1].

As one of important thiocarbamide derivatives is benzoyl thiocarbamide compounds which have a wide range of biological activities including antiviral, antibacterial [2, 3], antifungal, antitubercular, herbicidal, insecticidal and pharmacological properties and acting as chelating agents.

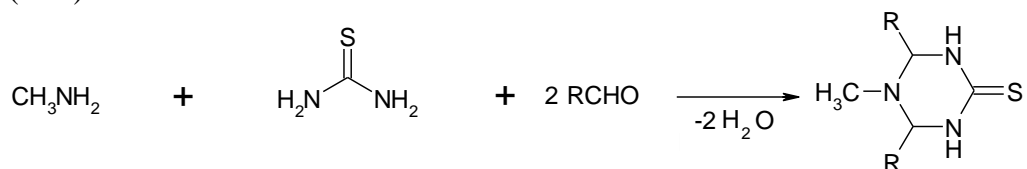
Experimental**1. Synthesis of 1-methylamino-2,6-dialkyl(diaryl)hexahydro-1,3,5-triazin-4-thiones (I-VI)**

In the literature some methods of 1,3,5-triazin obtaining are known. The most spread method is based on trimerization reaction in the presence of nitrils as catalyst. In addition, benzoyl thiocarbamide derivatives were often used in analytical and biological applications [4].

1,3,5-Triazines are usually obtained by heating aliphatic and aromatic amines in high pressure. 1,3,5-triazin is synthesized from cyan acid trimerization by catalytic influence of dehydrated chloride acid. But reaction takes place in a lot of complicated stages. When trimerizing cyanate obtained from interinfluence of calcium-cyan with sulphate acid we get acidcyanuric acid

or 2,4,6-trihydroxy-1,3,5-triazin. Usually as a catalyst dehydrated hydrogen chloride, Grignard reactive, chlorosulfonic acid, sodium metal and triphenylmethylsodium are used. When chlorocyanogen and cyanamide trimerized cyanuric chloride and melamine are obtained. As it is seen synthesis of above mentioned triazines are mainly based on nitriles polymerization or by other words on trimerization. When any distinguishing group is added to 2,4 and 6 positions of triazin molecule then it is impossible to get the desired result.

Considering all these for adding various alkyl and aryle radicals into 1,2 and 6 positions of 1,3,5-triazin system by using tri-component condensing reaction of methylamine, thiocarbamide and various aldehydes, the synthesis methods of 1-methylamino-2,6-dialkyl(diaryl)hexahydro-1,3,5-triazin-4-thiones (I-VI) have been worked out:

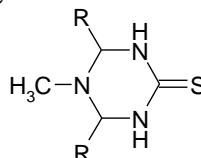


R=CH₃ (I), C₃H₇ (II), CH₃-CH=CH (III), C₆H₅ (IV), HO-C₆H₄ (V), C₆H₄N(CH₃)₂ (VI)

25 % solution of methylamine is used for reaction. Tri-component condensation is carried out at 0°C. As the reaction is exothermal the temperature rises to 40-50°C. Ice is used to prevent it. Then thiocarbamide inside the mixture is dissolved at the room temperature and reaction is carried out within 3-5 hours.

Reaction is controlled by thin layer chromatography. As eluent 2:3 correlation of hexan: isopropyl is taken. After the completion of reaction the mixture is cooled. After 12 hours white crystalline compositions of precipitated hexahydro-1,3,5-triazin-4-thiones (I-VI) filtrating are separated and after washing in dichloro methane they are crystallized. The analysis of undesired by-product during the reaction shows that corresponding azomethines are obtained from the combination of thiocarbamide with aldehydes or combination of amines with aldehydes. Their outputs and other physico-chemical constants are given in **Table 1**.

3045-3485 cm⁻¹ wide absorption stripe of hexahydro-1,3,5-triazin-4-thiones (I-VI) in IR spectrum shows presence of valent vibrations of NH group. Two intensive stripes in 1530 and 1609 cm⁻¹ fields have connections with valent vibrations in tiureid fragment of molecule. And 1566 and 1517 cm⁻¹ stripes characterize (I thio-amide) valent vibrations. Valent vibrations characterizing NH and OH groups in (V) spectrum of hexahydro-1,3,5-triazin-4-thione of 2-hydroxyphenyl fragment in molecule are clarified in 3180-3385 cm⁻¹ stripe.

Table 1. Output, element analysis and physico-chemical constants of cyclic

thiocarbamides (I-VI) with general formula

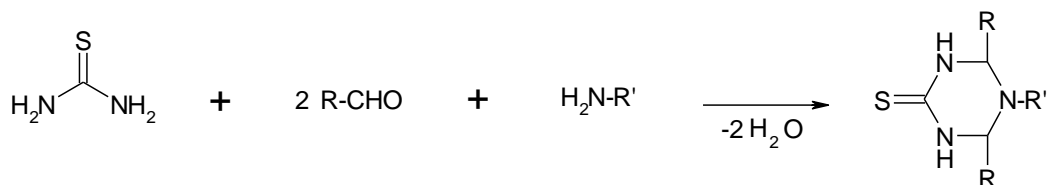
№	R	Outlet, %	Melting tem. °C	R _f	Formula Brutto	Element analysis, % Found Estimated			
						C	H	N	S
I	CH ₃	40	155-156	0.41	C ₅ H ₁₃ N ₃ S	44.81	8.16	28.18	21.73
						44.82	8.84	28.57	21.77
II	C ₃ H ₇	39	121-122	0.52	C ₁₀ H ₂₁ N ₃ S	55.45	9.92	19.76	14.67
						55.81	9.77	19.53	14.88
III	C ₃ H ₅	37	91-92	0.33	C ₁₀ H ₁₇ N ₃ S	56.94	8.05	19.63	15.46
						56.87	8.06	19.91	15.17
IV	C ₆ H ₅	30	149-150	0.79	C ₁₆ H ₁₇ N ₃ S	67.99	6.19	14.65	11.48
						67.84	6.01	14.84	11.31
V	C ₆ H ₄ -OH	35	159-160	0.82	C ₁₆ H ₁₇ N ₃ O ₂ S	60.69	5.63	13.17	10.31
						60.95	5.40	13.33	10.16
VI	C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂	40	131-132	0.67	C ₂₀ H ₂₇ N ₅ S	64.87	7.58	18.82	8.49
						65.04	7.32	18.97	8.67

The signal of three protons in the strongest NMR ¹H spectrum of synthesized compositions in 0.45-1.6 m.h. methyl group (I) is clarified in the singlet form. But the signal of three protons in CH₃N fragment is observed in the singlet form in a weaker field -2.6m.h. The only signal in two methine groups corresponds to 3.1-3.2 m.h. The signal of non-equivalent protons in aromatic ring is revealed in doublet form in 6.7, 7.15 and 7.5. m.h. fields. Signal of two protons of two hydroxyl groups in (V) composition molecule is clarified in a singlet form in a weak field -8.6 m.h.

Signal of carbon atoms in benzene ring of NMR ¹³C spectrum of synthesized compositions is clarified in 121, 126, 129, 132 m.h. fields: Signal of carbon atoms in methyl, methylene and methyne groups is observed in 19, 21, 39, 40 m.h.

2. Synthesis of 2,6-(2-hydroxyphenyl)hexahydro-1,3,5-triazin-4-thiones (VII-XIII)

2,6-(2-hydroxyphenyl)hexahydro-1,3,5-triazin-4-thiones have been synthesized from tri-component insoluble condensation reaction of various aldehydes of thiocarbamide and one-amines:



R=H, R'=CH₃ (VII), CH₂=CH-CH₂ (VIII), (CH₃)₃C (IX), C₆H₅ (X), C₆H₅CH₂ (XI)

R=C₆H₄-OH, R'=H (XII),

R=C₆H₅, R'=H (XIII)

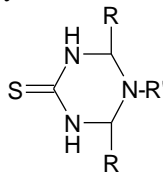
37% water solution of formaldehyde has been used for reaction. The first stage at tri-component condensation is carried out at 0°C temperature within 10-12 hours. Thiocarbamide inside the mixture dissolves at the room temperature and amine is added drop by drop above it and reaction is carried out within 5-6 hours. Process of the reaction is controlled by thin layer chromatography. As eluent 2:3 correlation of hexan-isopropyl is taken. After the reaction is completed the mixture is cooled. In 24 hours white crystalline compositions of precipitated hexahydro-1,3,5-triazin-4-thiones (VII-XIII) filtrating are separated and after washing in dichloro methane they are crystallized in ethyl alcohol. During the reaction the analysis of undesired by-product shows that azomethyne are obtained from the combination of thiocarbamide with aldehydes or amines with aldehydes.

Structures of synthesized compositions (VII-XIII) IR and ¹H, ¹³C, NMR have been confirmed by spectroscopy. Purification is checked by thin layer chromatography and element analysis.

Synthesis of 2,6-(2-hydroxyphenyl)hexahydro-1,3,5-triazin-4-thiones (VII-XIII) in IR spectrum shows valent vibrations of C=S group of 1215-1185 cm⁻¹ wide absorption stripe.

It should be mentioned that C=S group unlike C=O group isn't always observed clearly. Vibrations of C(S)N fragment are clarified in 1340-1245cm⁻¹. Generally valent vibrations of C(S)N fragment are observed in 1525, 1508, 1200, 1030, 919 and 625 cm⁻¹ stripes. Free valent vibrations of NH group are observed in 3445-3465 cm⁻¹ area. Associated valent vibrations of NH relation are clarified in 3215, 3225 cm⁻¹ area.

Obtained 2,6-(2-hydroxyphenyl)hexahydro-1,3,5-triazin-4-thiones (VII-XIII) don't dissolve in dichloromethane, but heated in ethyl alcohol and acetone they easily dissolve in dimethylsulfoxide in ordinary condition. Their outlets and some physico-chemical constants are given in **Table 2**.

Table 2. Output, element analysis and physic-chemical constants of cyclic

thiocarbamides (XII-XVIII) with general formula

№	R	Outlet, %	Melting tem. °C	R _f	Formula Brutto	Element analysis, %			
						Found Estimated			
						C	H	N	S
VII	CH ₃	37	178-179	0.42	C ₄ H ₉ N ₃ S	36.43	6.78	32.15	24.12
						36.64	6.87	32.06	24.43
VIII	CH ₂ =CHCH ₂	41	167	0.57	C ₆ H ₁₁ N ₃ S	45.69	6.83	26.87	20.08
						45.86	7.01	26.75	20.38
IX	(CH ₃) ₃ C	29	176-177	0.49	C ₇ H ₁₅ N ₃ S	48.78	8.45	24.06	18.75
						48.56	8.67	24.28	18.50
X	C ₆ H ₅	30	155-156	0.51	C ₉ H ₁₁ N ₃ S	55.64	5.93	21.54	16.32
						55.96	5.70	21.76	16.58
XI	C ₆ H ₅ -CH ₂	35	164-165	0.62	C ₁₀ H ₁₃ N ₃ S	57.64	6.58	20.08	15.61
						57.97	6.28	20.29	15.46
XII	H (R=C ₆ H ₄ OH)	39	132-133	0.66	C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₂ S	59.93	4.76	13.82	10.79
						59.80	4.98	13.95	10.63
XIII	H (R=C ₆ H ₅)	65	232	0.54	C ₁₅ H ₁₅ N ₃ S	66.62	5.67	15.39	11.81
						66.91	5.58	15.61	11.90

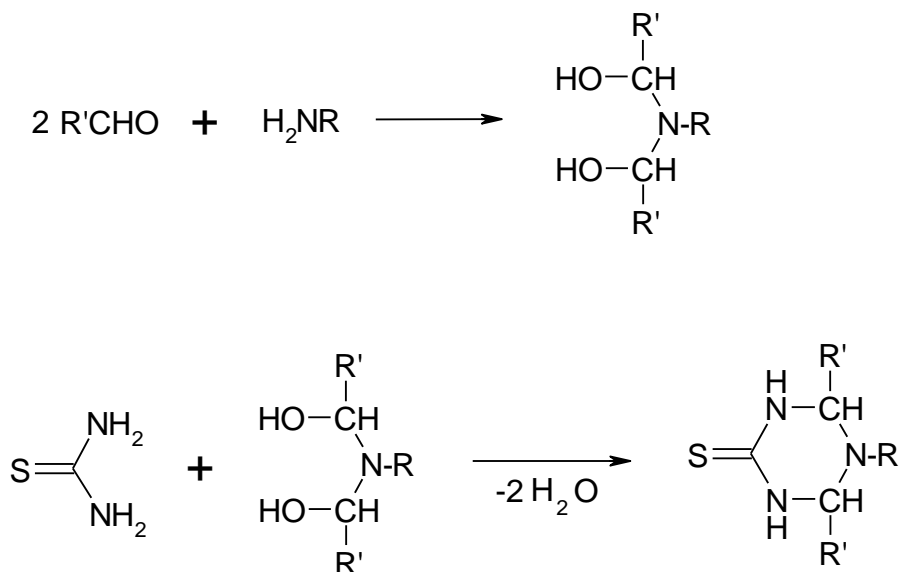
In the weakest field CH group proton in NMR ¹H spectrum of bis-(2'-hydroxyphenyl)hexahydro-1,3,5-triazin-4-tion (XII) concerns 3.1 m.h. field. Signal of protons in aromatic ring in doublet form is revealed in 6.8, 7.2 and 7.7 m.h. fields. Proton signal of NH fragment is revealed in 7.8 m.h. Signal of two protons of two hydroxyl groups in the composition molecule is clarified in a singlet form in a weak field-8.6 m.h.

NMR ¹H spectrum of other compositions corresponds to (XII) composition and differs from each other according to the position of the substituent. For example, three protons of CH₃ N fragment in a singlet form are clarified in 2.60 m.h. field, but two protons of trebutylamine are clarified in a singlet form in 1.25 m.h field.

Signal of carbon atoms in benzene ring of NMR ¹³C spectrum of synthesized compositions is clarified in 121, 126, 129, 131 m.h. fields. Signal of carbon atoms is methane groups is observed in 39,40m.h. fields.

Results and Discussion

Mechanism of three-component condensation is assumed as the following. First, combination between aldehyde and amine takes place and intermediate combination is undergone to the attack of thiocarbamide nucleophilic and two molecules of water go out and finally 2,6-dialkyl(diaryl)hexahydro-1,3,5-triazin-4-thiones have been obtained.



Conclusions

As a result of three component condensation reaction of methylamine, thiocarbamide and various aliphatic, aromatic aldehydes 1-methylamino-2,6-dialkyl(diaryl)hexahydro-1,3,5-triazin-4-thiones and 2,6-(2-hydroxyphenyl)hexahydro-1,3,5-triazin-4-thiones have been synthesized and characterized. Optimal reaction condition: correlation of reagents (mol) 1.5:2:1; temperature 25°C, reaction period is 4 hours.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Yahyazadeh A and Majnooni S.* Synthesis and characterization of formamidine derivatives from imidate via different catalysts. *Journal Pharm. Research.* Vol. 4, 2011. P. 318.
2. *A. Saeed, R. A. Khera, N. Abbas, M. Latif, I. Sajid, and U. Flörke.* Synthesis, characterization, crystal structures, and antibacterial activity of some new 1-(3,4,5-trimethoxybenzoyl)-3-aryl thioureas. *Turkish Journal of Chemistry.* Vol. 34, No. 3, 2010. P. 335.

3. *Saeed S, Rashid N, Ali M and Hussain R.* Synthesis, characterization and antibacterial activity of nickel (II) and copper (II) complexes of N-(alkyl(aryl)carbamoithiyl)-4-nitrobenzamide. *European Journal of Medicinal Chemistry.* Vol. 1, 2010. P. 200.
4. *Binzet G, Zeybek B, Kilic E, Kulcu N and Arslan H.* Determination of the Ionization Constants of Some Benzoyl Thiourea Derivatives in Dioxane-Water Mixture. *Journal of Chemistry.* 2013. P. 7.

Redaksiyaya daxil olub 02.09.2021

УДК: 547.281;563.83.91.

С.С.Гасанова

*Гянджинское Отделение Азербайджанской
Национальной Академии Наук
seadet_hesenova76@mail.ru*

СИНТЕЗ НОВЫХ КАРБОКСИЛАТОВ МЕТАЛЛА И ИЗУЧЕНИЕ В НИХ ЗАВИСИМОСТИ СОСТАВ-СТРОЕНИЕ-СВОЙСТВА

Ключевые слова: производные бензойной кислоты, карбоксилаты металлов, кристаллическая структура, ионный комплекс, связь биологической активности со структурой, комплекс кобальта пара-аминосалициловой кислоты

Синтезирован новый биологически активный комплекса микроэлемента Co(II) с пара-аминосалициловой кислоты. Новый комплекс исследован методами ИК-спектроскопии, термогравиметрии, рентгенографии. Получены монокристаллы для рентгеноструктурного анализа и на автоматическом дифрактометр расшифрована молекулярная и кристаллическая структура. Установлено что, центральный атом Co(II) координируется одним атомом кислорода карбоксильной группы по монодентатному типу. Такие комплексы имеет ионную структуру и хорошо растворяются в воде, таким образом будут проявлять биологическую активность. С этой целью новый комплекс исследован на основе проростании семян кукурузы и его развитии.

S.S.Həsənova

YENİ METAL KARBOKSİLATLARIN SİNTEZİ VƏ ONLARDA TƏRKİB-QURULUŞ-XASSƏ ASILILIĞININ TƏDQIQI

Açar sözlər: Benzoy turşusunun törəməsi, metal karboksilatı, ion quruluşlu kompleks, bioloji aktivliklə quruluş arasında əlaqə, para-aminosalisil turşusu, IQ spekt tədqiqatı, termoqravimetrik analiz, molekulyar və kristal quruluş

Benzoy turşusunun törəməsi olan para-aminosalisil turşusunun microelement kimi orqanizmdə xüsusi əhəmiyyətə malik kobalt elementi ilə yeni kompleks birləşməsi sintez edilmiş və İnfra Qırmızı spektroskopik, termaqravimetrik, rentgenoqrafik tədqiqat üsulları ilə tədqiq olunmuşdur. Yeni kompleks birləşmənin monokristalları alınaraq avtomatlaşdırılmış difraktometrde molekulyar və kristal quruluşu açılmışdır. Məlum olmuşdur ki, mərkəzi atom Co(II) liqandın karboksil qrupunun bir okigeni ilə ion tipində rabitə əmələ gətirir. Liqand kimi istifadə olunan para-aminosalisil turşusu tibbdə vərəm əleyhinə dərman preparatı kimi istifadə olduğundan və Co(II) ionu B12 vitaminin tərkibində olduğundan yeni sintez olunmuş kompleks birləşmə yüksək bioloji aktivlik göstərməlidir. Odur ki, yeni birləşmə qarğıdalı toxumlarının cücərməsində və inkişaf mərhələsində tətbiq olunaraq

bioloji aktivliyi yoxlanılmışdır.

S.S.Hasanova

SYNTHESIS OF NEW METAL CARBOXYLATES AND STUDY OF THE COMPOSITION-STRUCTURE-PROPERTIES DEPENDENCE IN THEM

Keywords: *derivatives of benzoic acid, carboxylates of metals, ionic structure, relationship of biological activity with structure, complexes of cobalt with para-aminosalicylic acid*

A new biologically active complex in the composition of $(4\text{-H}_2\text{N}, 2\text{-OH-C}_6\text{H}_3\text{COO})_2\text{Co}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ synthesized and studied by IR-spectroscopy, X-ray analyzes, thermograph and crystal and molecular structure were deciphered in an automatic diffractometer. It was found that central atom Co (II) is coordinated with the ligand in a monodentate manner. The new complex was tested during germination and development corn seeds.

Введение

За последние годы в области биологически активных препаратов достигнуты значительные успехи. Медицина и сельское хозяйство обогатилась огромным количеством новых биоактивных и лекарственных препаратов.

Как известно, молекулы веществ активных препаратов в качестве химиотерапевтических и ауксина подобных средств, должны удовлетворять определенному требованию: некоторые части их поверхности должны быть плоскими чтобы проникнуть в живую клетку: его молекулы должны содержать достаточное число атомов водорода, способных ионизоваться или образовывать водородные связи группами – OH, -COOH, -NH₂ и SH; после образования комплексов металлов один из вышеуказанных групп должен оставаться в свободном виде.

Расшифровка кристаллических структур комплексов микроэлементов Co(II), Mn(II), с биоактивными производными бензойной кислоты, таких как пара-аминобензойная кислота [1; 2], салициловая кислота [3], пара-гидроксибензойная кислота [4] показывает, что металл, входящий в состав комплекса существенным образом изменяет реакционную способность органического лиганда: изменяет распределения электронов в лиганде; маскирует химически активные центры лиганда; искажает стереохимическую форму комплекса в плоскую сторону для проникновения через мембраны клеток.

Исследованные нами в качестве биоактивного лиганда пара-аминосалициловая кислота – 4-H₂N, 2-HO-C₆H₃COOH отвечает выше изложенными требованиями. Пара-аминосалициловая кислота и его

натриевая соль применяется в медицине против туберкулеза [5]. Пара-аминосалициловая кислота имеющая в составе амино- $-\text{NH}_2$ и гидроксигруппы $-\text{OH}$ по строению и составу очень сходны аминокислотами. Поэтому комплекс пара-аминосалициловой кислоты с жизненно важным микроэлементом, таким как Co(II) будет проявлять биологическую активность.

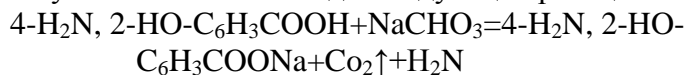
Кобальт является жизненно важным элементом для поддержания жизнедеятельности, поскольку он является важным компонентом витамина В-12 и различных лекарств [6; 7; 8; 9].

Цель работы – синтезировать новый комплекс с биоактивным лигандом пара-аминосалициловой кислоты и физико-химическими методами определения строения комплекса. Применяют новый комплекс в сельском хозяйстве. Полученные новые данные сопоставляют со структурой биологически - активного комплекса Co(II) и исследуют зависимость состав-строение-свойства.

Экспериментальная часть

Синтез комплекса

Сначала получена Na соль лиганды следующей реакцией:



3,52г (0,02мол) пара-аминосалицилато натрия растворяется в 100 мл горячей (50-60⁰С) дистиллированной воде. К раствору добавляют раствор 2,78г (0,01 мол) $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ соли. Полученный раствор хорошо смешивают и фильтруют, затем оставляют при комнатной температуре. Через несколько дней выпадает кристаллический порошок. Полученный остаток высушивается в эксикаторе над безводной CaCl_2 .

Физико-химические анализы

Проведен элементный анализ нового комплекса Co(II) и найдены химические формулы: элементный анализ проведен в анализаторе: Castech ECS 410 CHNSO

Найдено %: С 50,73; N 15,04; H 3,06; Co 11,27

$(4\text{-H}_2\text{N}, 2\text{-HO-C}_6\text{H}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Вычислено%: С 150,57; N 14,84; H 2,83; Co 11,13

Проведен ИК- спектроскопический анализ в приборе Perkin-Elmer spectrum (4000-450 cm^{-1}) 100FI-IR. Термический анализ проведен в дериватографе NETZSCH STA-409 PC/PG. Кривые ДТА, ТГ и ДГ сняты в атмосфере воздуха при скорости нагрева 10⁰С/мин от 20 до 800⁰С в платиновых тиглях (рис. 1).

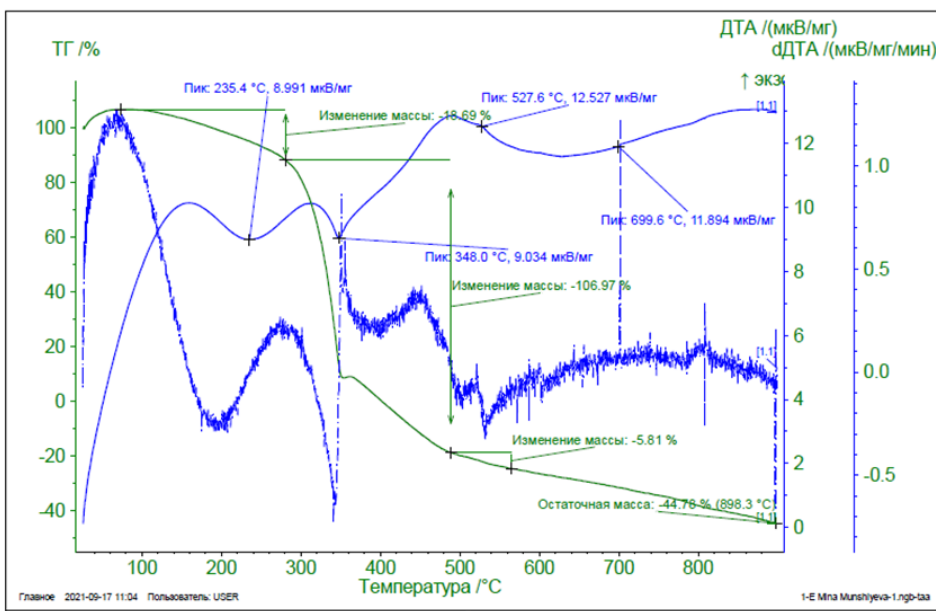


Рис. 1. Термограмма *n*-(Аминосалицилато) Со(II) тетрагидрат

Рентгенографический анализ проводился в автоматическом дифрактометре Bruker-phazer 49-2К (рис. 2).

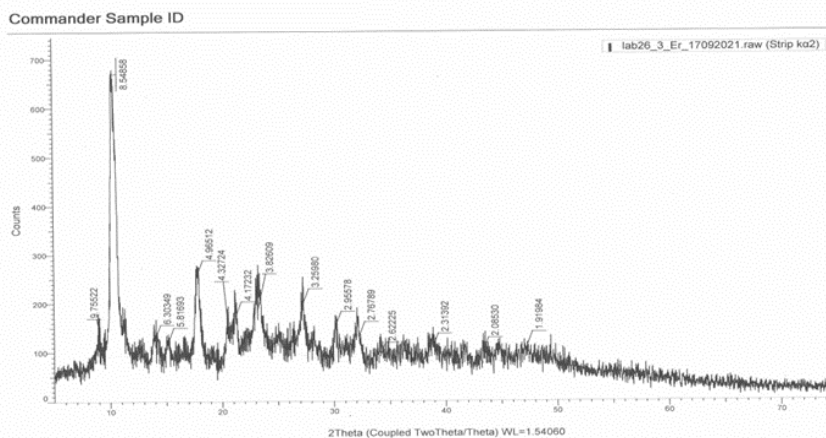


Рис.2. Рентгенограмма *n*-(Аминосалицилато) Со(II) тетрагидрат

Рентгенструктурный анализ проведен в автоматическом дифрактометре XtaLAB AFC11(RINC). Во время сбора данных температура кристалла поддерживалась 294,7К. Используя программу

Olex2 [10] расшифрованы кристаллические структуры комплекса Bis – (п-аминосалицилато) Co(II) – тетрагидрат. Структура была расшифрована с помощью программ Shelx [11] и уточнено с помощью Olex2 [12] с использованием минимизации Гаусса-Ньютона (Рис.3).

Обсуждение полученных результатов

В ИК-спектрах комплекса Co(II) наблюдаются полосы поглощения асимметричных валентных колебаний карбоксильной группы $\nu_{as}(COO^-)$ в области 1635 см^{-1} , полосы поглощения симметричных валентных колебаний карбоксильной группы $\nu_s(COO^-)$ в области 1420 см^{-1} . Частоты карбоксильной группы имеют разности.

$$\Delta\nu = \nu_{as}(COO^-) - \nu_{sym}(COO^-) = 1635\text{ см}^{-1} - 1420\text{ см}^{-1} = 215\text{ см}^{-1}.$$

Такое значение $\Delta\nu = 215\text{ см}^{-1}$ указывает на монодентатную координацию карбоксильного кислорода и свидетельствует об ионной структуре.

В ИК спектре комплекса наблюдается полосы поглощения в области 1225 см^{-1} относящаяся к связи фенил – COO^- . Полосы поглощения в области 825 см^{-1} указывает на молекулу воды с центральным атомом. Полосы поглощения в области 560 см^{-1} свидетельствует о связи Co-O.

Кроме того в ИК-спектре наблюдаются две полосы в области 1185 см^{-1} и 1325 см^{-1} соответствуют связи C-NH₂ и C-OH соответственно и хорошо согласуется в других производных бензойной кислоты [6; 8].

Проведен рентгенографический анализ аква комплекса, где установлено, что новый комплекс пара-аминосалицилато Co(II) находится в кристаллическом состоянии. Наблюдаемые высокие пики находятся под малыми углами тета ($2\theta = 10-20^\circ$) и свидетельствуют о большом объеме кристаллической решетки и низкосимметрической сингонии монокристаллов, которые доказаны по рентгеноструктурному анализу. (рис.1)

Новый комплекс также изучен термогравиметрическим методом на автоматическом дифрактометре NETSCH-409 PC/PG в атмосфере азота в температурном интервале $20-100^\circ\text{C}$ со скоростью 10 К/мин .

Термогравиметрический анализ комплекса Co(II) показывает, что термические разложения происходят в четырех стадиях. Первая стадия соответствует температурному интервалу $120-200^\circ\text{C}$, с сопровождением глубокого эндоэффекта. Этот максимум соответствует удалению 4-х молекул воды. Второй этап наблюдается в температурном интервале $210-365^\circ\text{C}$, с сопровождением сильного эндоэффекта, свидетельствующим об устойчивости промежуточного соединения. На третьей стадии процесса термолизав температурном интервале $370-930^\circ\text{C}$ происходит инструкция комплекса карбоната Co(II). Четвертой стадией соответствует образованию оксида кобальта. (рис. 2).

Рентгеноструктурный анализ комплекса п-аминбензоата Co(II) проведен в США в Университете Виржина Структурал Биологи. Получение данные проведены в таблице 1, 2 и рис 3.

Межатомные расстояния, d, Å

Таблица 1

Связь	d, Å	Связь	d, Å	Связь	d, Å
Co-O(1)	2,38(1)	C(10)-O(11)	1,29	C(12)-C(13)	1,38(2)
Co-O(2)	2,52(1)	C(10)-C(11)	1,39(3)	C(13)-C(14)	1,44(2)
Co-O(10)	2,48(1)	C(11)-C(12)	1,42(3)	C(14)-C(15)	1,37(2)
C(10)-O(10)	1,21(3)	C(12)-O(12)	1,47(3)	C(15)-C(16)	1,44(3)

Валентные углы, ω, градус

Таблица 2

Углы	ω°	Углы	ω°	Углы	ω°
O(1)-Co-O(10)	88,9(5)	C(10)-C(11)-O(12)	120(1)	C(12)-C(14)-N(14)	120(1)
O(2)-Co-O(1)	88,5(4)	C(11)-C(12)-O(12)	122(2)	N(14)-C(14)-C(15)	118(2)
Co-O(10)-C(10)	154,9(5)	O(12)-C(12)-C(13)	113(3)	N(14)-C(15)-C(16)	120(1)
O(10)-C(10)-O(11)	119(1)	C(11)-C(12)-C(13)	117(2)	C(11)-C(16)-C(15)	122(1)
O(10)-C(10)-O(1)	122(2)	C(12)-C(13)-C(14)	124(3)	C(10)-C(11)-C(16)	118(2)

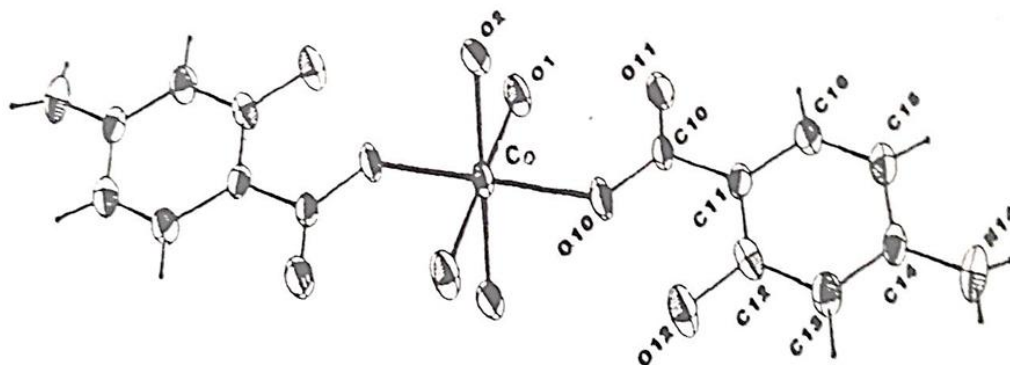


Рис 3. Кристаллическая и молекулярная структура тетра аква моно кобальт (II) – диаминосалицилат

Структура тетра аква моно кобальт (II) – диаминосалицилат состоит из нейтральных молекулы. В координации кобальта входят две атома кислорода двух карбоксильных групп аниона аминсалициловой кислоты и четыре атома кислорода четырех молекулы воды. карбоксилатные группы моно дентатные. Атом кобальта находится в центре симметрии. NH₂ - групп не входит координационное число атома кобальта 6, а координационный

полиэдр октаэдр. Координационные молекулы воды образуют как внутримолекулярные, так и межмолекулярные водородные связи с ОН группами и межд собой и таким образом образуется ID супермолекула.

Применение нового комплекса в сельском хозяйстве

Исходя из состава и строения нового комплекса $(4\text{-H}_2\text{N}, 2\text{-OH-C}_6\text{H}_3\text{-COO})_2\text{Co}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ожидается биологическая активность. С этой целью новый комплекс применен при прорастания семян кукурузы, и развитие продуктивности растений.

При применении комплекса приготовлен 0,05% раствор комплекса и в течение трех дней семена кукурузы замачивали и высаживали в специальных лабораторных посудах глубиной в 6 см. Этапы формирования и развития проростков в “см” -ах приведены в табл. 3. Как видно из табл. 3 при замачивании семян использовали обычную пищевую воду и растворы других

Таблица 3

Дни	11,04 2017	12,04 2017	13,04 2017	15,04 2017	17,04 2017	19,04 2017	21,04 2017
Хелатные соединения							
$(4\text{-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2\text{Cu}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	12,6	17	20,1	35,6	36,2	39,5	42,8
$(4\text{-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2\text{Co}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	9,8	10,9	14,4	22,8	24,3	25,8	29,7
$(4\text{-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2\text{Fe}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	13,2	17,3	20,9	23,5	27,5	30,6	33,5
$(4\text{-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2\text{Mn}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	8,4	12,2	17,3	24,5	31,45	36,5	41,3
$(4\text{-H}_2\text{N}, 2\text{-HO-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2\text{Mn}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	9,5	16,3	18,6	22,8	30,6	35,5	39,4
$(4\text{-H}_2\text{N}, 2\text{-HO-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2\text{Mn}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	6,7	7,8	11,3	16,5	19	23,9	28,7
$(4\text{-H}_2\text{N}, 2\text{-HO-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2\text{Fe}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	12,9	17,2	21	24,5	27	28,2	31,5
$(4\text{-H}_2\text{N}, 2\text{-HO-C}_6\text{H}_3\text{COO})_2\text{Co}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	16,2	21,5	25,5	38	40,9	42	43,5
H ₂ O	7,5	10,2	12,5	16,2	21,5	24,5	26,5

комплексных соединений. Через 7 дней после наблюдения динамики прорастания семян, рассаду высаживали на земельный участок. Проростки, подобранные по группам подкармливали 0,02% раствором хелатных комплексов, приведенных в таблице. Наблюдения проводились в течении месяца после посева и было установлено, что самые высокие результаты были получены при применении нового комплекса $\text{Bis} - (\text{п-аминосалисилато})_2 \text{Co(II)} \times 4 \text{H}_2\text{O}$

Выводы

1. Синтезирован новый биологически активный комплекс состава $((4\text{-H}_2\text{N}, 2\text{-НО-C}_6\text{H}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, комплекс исследован методами ИК – спектроскопии, термогравиметрии и рентгенографии.
2. Получены монокристаллы комплекса Ca (II) и расшифрованы кристаллические и молекулярные структуры комплекса. Установлено, что центральный атом Co (II) координируется кислородом карбоксильной группы по монодентатному типу.
3. Новый комплекс применен в сельском хозяйстве при прорастании семян кукурузы и получены хорошие результаты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мамедов Х.С., Мовсумов Э.М., Амирасланов И.Р. Строение солей металлов с п-аминобензойной кислотой. Кристаллохимия неорганических и органических соединений. Кишинев «щтиница», 1982, ст. 111-131 (in Russian).
2. Амирасланов И.Р., Мовсумов Э.М., Мамедов Х.С., Наджафов Г.Н. Кристаллическая и молекулярная структура ди-(п-аминобензоато)-тетрааква кобальта (II). Ж.Структ. Химии, 1979, №6, ст.1075-1079 (in Russian).
3. Braga D., Greiponi F., Maini L. Crystal structure Salisilato Co(II) , Mn(II) . Crys. Eng. Comm., 2008. 10, p. 469-472 (in English).
4. Наджафов Г.Н., Мамедов Х.С. Рентгенструктурное исследование параоксибензоато Mn(II) , Co(II) . Доклад АН Азерб., ССР, (1980), с.36-39.
5. Yamamoto S. and Metha P. para-aminosalicylic acid with medical preparates. Patent Japan, 2014, №4, p.1148-1154 (in English).
6. Singh U.P., Aggarwal V., Sharma A.K. Mononuclear cobalt (II) carboxylate complexes: Synthesis, molecular structure and selective oxygenation study. Inorganic chemical Acta. 2007, 10, p. 3226-3231. (in English).
7. Shalash A.M., Ali H.I. Synthesis, crystallographic, spectroscopic studies and biological activity of new Cobalt (II) complexes. Chemistry Central Journal, 2017, Dec. 11, p.315-319 (in English).
8. Li D., Zhong G.Q. Synthesis, crystal structure and thermal decomposition of

- the cobalt (II) complex with 2-Picolinic acid. *The Scientific world journal*, 2014, Jan. 1, p.36-41 (in English).
9. *Altürk S., Avcı D., Kurt B.Z. Tamer O.P.* Two new Co(II) complexes of picolinic acid. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2019, p. 1265-1279 (in English).
 10. *Dolomanov O.V., Gildea R.J., Bourhis L.J., Howard J.A.K., Puchmann H.* *J.App.Cryst.*, 2009, 42, p.339-341. (in English).
 11. *Sheldrick G.M.* 2015, *Acta Cryst. A*71, p. 3-8. (in English).
 12. *Bourhis L.J., Dolomanov O.V., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puchmann H.* *Acta Cryst.*, 2015, p. 59-75. (in English).

Redaksiyaya daxil olub 13.11.2021

УДК.581.6: 615 + 575.24

М.В.Гусейнов

Ленкоранский государственный университет
tamed.h@mail.ru

ГЕНОПРОТЕКТИВНАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЭКСТРАКТОВ ИЗ ЛИСТЬЕВ ЧАЯ

Ключевые слова: *генопротективной эффективности, антимутагенная активность, aberrаций хромосом, листьев чая, ячмень, пшеница*

Установлена антимутагенная активность экстрактов из листьев чая, полученных с различных стадий их технологической обработки при модификации мутационного процесса индуцированного гамма-лучами, нитрозометилмочевинной и диметилбенз (а) антраценом в клетках ячменя и пшеницы. Эффективность антимутагенного действия экстрактов последовательно снижается на стадиях производственного процесса. Сравнительная оценка их антимутагенной эффективности выявила высокую антимутагенную эффективность экстракта полученного из зелёных листьев чая.

М.В.Һüseynov

ÇAY YARPAQLARI EKSTRAKTLARININ GENOPROTEKTİV EFFEKTİVLİYİ

Açar sözlər: *genoprotektiv effektivlik, antimutagen effektivlik, xromosom abberasiyalari, çay yarpaqlari, arpa, buğda*

Arpa və buğda hüceyrələrində qamma şüaları, nitrozametilsidikövhəri və dimetilbenz(a)antrasenin təsiri ilə yaradılmış mutasiya prosesinin modifikatoru kimi yaşıl çay yarpaqlarının texnoloji emalının müxtəlif mərhələlərindən alınmış ekstraktların antimutagen aktivliyi müəyyən edilmişdir. İstehsal prosesinin mərhələlərində ekstraktların antimutagen təsirinin effektivliyi ardıcıl olaraq azalır. Antimutagen aktivliyin müqaisəli analizi yaşıl çay yarpaqlarından alınmış ekstraktların daha yüksək antimutagen effektivliyinə malik olduğunu göstərir.

М.В.Һüseynov

GENOPROTECTIVE EFFECTIVENESS OF THE TEA LEAF'S EXTRACTS

Keywords: *genoprotective effectiveness, antimutagenic effectiveness, chromosome aberrations, tea leaves, barley, wheat*

The genoprotective effectiveness of the extracts of the tea leaf from different stages of technological processing has been studied. The mutations induced in the barley and wheat cell by gamma-rays and dimethyl(a)antrocene. The results of experiments demonstrated the decreasing of the antimutagenic effectiveness of extracts from the late stages of leaf processing.

Введение

Накопленные на сегодняшний день данные о роли ингибиторов мутагенеза в антиканцерогенезе свидетельствуют о перспективах практического применения многих ингибиторов мутагенеза, имеющих природное происхождение и действующих с помощью множественных и разных не исключаящих друг друга механизмов, включая воздействие, как на внеклеточном, так и на внутриклеточном уровне [6, с.8]. В частности, результаты исследований в области практических разработок по применению антимутогенов свидетельствуют о снижении уровня ряда заболеваний, в том числе связанных с повреждением генетических структур, а также смертности от онкологических заболеваний [9, с.1]. Об этом также свидетельствуют работы по применению практических разработок в области антимутогенеза в пищевой и фармакологической промышленности, геронтологии, профилактической медицине и для терапии осложнений, связанных с производственной и бытовой интоксикацией [2, с.9]. Последние годы внимание исследователей направлено на изучение генозащитных свойств композиционных антимутогенов, результаты которых показали, что смеси антимутогенов проявляют более высокую эффективность действия, чем его отдельные компоненты [8, с.2]. Антимутогенным и антиканцерогенным свойствам зелёного чая посвящено большое число экспериментальных исследований. Также, эти исследования свидетельствуют о том, что действие зелёного чая ингибирует рак и подавляет рост опухолевых клеток в различных органах человека и в связи с полученными данными сегодня зелёный чай активно используется в профилактических целях в Японии [6, с.32].

Вышеуказанное предопределило проведение цикла исследований по изучению антимутогенных свойств чая с различных стадий его технологической обработки при модификации ими мутагенного действия ионизирующего облучения и химических мутагенов с различным механизмом действия и проведения сравнительной оценки их антимутогенной эффективности.

Материал и методы. В качестве объекта исследования использовали ячмень (*Hordeum vulgare* L.) и пшеницу (*Triticum aestivum*). Анализ aberrаций хромосом проводили в анафазе митоза клеток

апикальной меристемы первичных корешков ячменя (*Hordeum vulgare* L.) и пшеницы (*Triticum aestivum* L.). В качестве мутагенов использовали - гамма-лучи (ГЛ) в дозе 4.8 Гр (телегамма - терапевтическая установка РОКУС-М, ^{60}Co , мощность дозы 48р/мин; расстояние-60см.), химические мутагены - алкилирующий мутаген прямого типа действия нитрозометилмочевина (НММ) в концентрации 0,02%, промутаген – диметилбенз (а) антрацен (ДМБА) фирмы «Serva» - в концентрации 10мкг/мл. В качестве модификаторов мутационного процесса изучены водно - спиртовые экстракты с содержанием сухих веществ 35-37% из листьев чая (0,01мкг/мл) полученные с различных стадий их технологической обработки (ТО), включающей стадии с: зелёных листьев → увядания → скручивания → ферментации → сушки → чёрного чая. Водно - спиртовые экстракты получены в отделе растительных ресурсов Института Ботаники Национальной Академии Наук Азербайджанской Республики.

Полученные данные обработаны общепринятыми методами математической статистики [5, с.46]. Фактор антимутагенной эффективности (ФЭА) исследуемых модификаторов рассчитывался по известной формуле [1, с.14].

Условия проведения эксперимента.

Свежие сухо - воздушные семена пшеницы и ячменя проращивали в 0,01мкг/мл растворах экстрактов чая в термостате, в чашках Петри при $t=25^{\circ}\text{C}$. Растворы препаратов готовили на дистиллированной воде, рН воды 5,4. В экспериментах с облучением сухо-воздушные семена пшеницы и ячменя сразу после облучения проращивали в растворах чая. В экспериментах с химическими мутагенами семена в течение 6-ти часов подвергали воздействию путём их замачивания в растворах мутагенов с последующим отмыванием от мутагена под проточной водой в течение 30 минут и дальнейшим проращиванием в растворах экстрактов. Проростки пшеницы и ячменя длиной 10-15мм фиксировали смесью (фиксатор Карнуа) абсолютного этилового спирта и ледяной уксусной кислоты (3:1) через 45-48 часов от начала замачивания семян. Готовили давленные ацетокарминовые препараты, на которых проводили анализ аберраций хромосом (АХ) [4, с.18].

Результаты исследований и их обсуждение. Цитогенетические эффекты экстрактов чая с различных стадий ТО изучены при индукции ГЛ частоты аберраций хромосом в клетках меристемы корешков пшеницы и ячменя, таблица 1.

Таблица 1

Влияние экстрактов чая (0,01мкг/мл), полученного с различных стадий его технологической обработки на частоту аберраций хромосом в клетках меристемы проростков из облучённых гамма-лучами в дозе 2,9 Гр семян пшеницы и ячменя

Вариант опыта	Аберрации хромосом, %	td	P	ФЭА
	M ± m			
пшеница				
контроль	3,12±0,64	-	-	-
гамма-лучи	9,15±1,02	-	-	-
листья зелёного чая	4,17±0,68	4,0	<0,001	0,54
увядание	4,59±0,71	3,6	<0,001	0,50
скручивание	4,99±0,74	3,3	<0,001	0,45
ферментация	5,72±0,80	2,6	<0,05	0,37
сушка	6,13±0,82	2,3	<0,05	0,33
чёрный чай	6,51±0,83	2,00	<0,05	0,29
ячмень				
контроль	3,63± 0,64	-	-	-
Гамма-лучи	10,46±1,04	-	-	-
листья зелёного чая	5,00±0,75	4,3	<0,001	0,52
увядание	5,32±0,76	4,0	<0,001	0,49
скручивание	5,96±0,80	3,4	<0,001	0,43
ферментация	6,47±0,84	4,0	<0,01	0,38
сушка	7,23±0,88	2,3	<0,05	0,31
чёрный чай	7,55±0,90	2,1	<0,05	0,28

Из результатов таблицы видно, что экстракты чая полученные со стадий ТО способствуют снижению индуцированной ГЛ частоты аберраций хромосом с неодинаковой эффективностью. Наиболее высокой антимуtagenной эффективностью отличались экстракты полученные с первых трёх стадий ТО от 54 до 45%, со стадий сушки и до получения чёрного чая антимуtagenная эффективность экстрактов чая характеризуется значительным снижением, составив 37-29%. Так, если индуцированная ГЛ частота аберраций хромосом модифицируется экстрактом из зелёных листьев с эффективностью действия до 54%, то ФЭА из чёрного чая снижается до 29%. Однако, необходимо также отметить и то, что изученные экстракты чая не содержат мутагенных продуктов в исходном виде, свидетельством чего является отсутствие их мутагенного действия на спонтанный мутагенез (ранее проведенные

исследования) и отсутствие синергизма с генотоксическим действием радиации. В следующей серии экспериментов были изучены цитогенетические эффекты экстрактов чая при модификации ими частоты aberrаций хромосом индуцированных химическим мутагеном – НММ, таблица 2.

Таблица 2

Влияние экстрактов чая (0,01мкг/мл) полученного с различных стадий его технологической обработки на частоту aberrаций хромосом индуцированных НММ (5,5мМол) в клетках меристемы проростков из семян пшеницы и ячменя

Вариант опыта	Аберрации хромосом, %	td	P	ФЭА
	M ± m			
пшеница				
контроль	1,85±0,82	-	-	-
НММ	9,00±0,98	-	-	-
листья зелёного чая	4,48±0,71	3,7	<0,001	0,50
увядание	4,73±0,72	3,5	<0,001	0,47
скручивание	5,16±0,76	3,1	<0,001	0,43
ферментация	5,49±0,77	2,8	<0,05	0,39
сушка	5,98±0,80	2,3	<0,05	0,34
чёрный чай	6,31±0,82	2,1	<0,05	0,30
ячмень				
контроль	3,63±0,64	-	-	-
НММ	7,78±0,91	-	-	-
листья зелёного чая	4,05±0,65	3,3	<0,001	0,48
увядание	4,35±0,70	2,9	<0,001	0,44
скручивание	4,71±0,72	2,6	<0,001	0,39
ферментация	4,87±0,73	2,4	<0,01	0,37
сушка	5,13±0,74	2,2	<0,05	0,34
чёрный чай	5,41±0,77	1,9	<0,05	0,30

Как видно из результатов таблицы 2 и в этих экспериментах была выявлена антимутагенная активность экстрактов чая с различных стадий ТО и их способность ингибировать индуцированную НММ частоту АХ в клетках растений, отличающихся наличием собственной системы метаболической активации. Результаты проведенной серии экспериментов подтвердили наличие тенденции снижения антимутагенной эффективности экстрактов чая в зависимости от стадий его ТО (зелёных

листьев → увядания → скручивания → ферментации → сушки → чёрного чая) до готового продукта. Так, в экспериментах на пшенице, экстракты полученные с первых трёх стадий ТО проявили антимуtagenную эффективность в пределах 50-43%, тогда как видно из таблицы эффективность действия готового чёрного чая снизилась до 30%. В экспериментах, проведенных на ячмене, также, была выявлена тенденция снижения антимуtagenной эффективности экстрактов чая, полученных с различных стадий ТО, таблица 2. Из результатов этой серии экспериментов видно, что антимуtagenная эффективность экстрактов полученных с первых трёх стадий ТО составила 48-39%, что также значительно ниже этих показателей в экспериментах на пшенице. Одновременно повторяется и тенденция снижения эффективности антимуtagenного действия чая на последующих стадиях ТО до 30%. Таким образом, полученные данные позволяют сделать вывод о способности экстрактов из образцов чая, полученных с различных стадий ТО предотвращать мутационный процесс, связанный с повреждением структуры ДНК. НММ мутаген прямого действия, действующий без метаболической активации, относится к классу веществ, которые реагируют с ДНК и присоединяют к основаниям углеводородные радикалы. Вышеприведенные данные, позволяют предположить, что одним из механизмов генозащитного действия изученных в работе экстрактов чая, может быть предотвращение мутационного процесса связанного с заменой пар оснований. С целью выявления физиологичности, универсальности и механизма действия антимуtagenного действия исследуемых в работе экстрактов чая, характеризующихся проявлением антимуtagenной активности на всех стадиях ТО, в эксперимент был вовлечён широко распространённый в окружающей среде промутаген ДМБА. В этой серии экспериментов (таблица 3), проведенных согласно вышеприведенным схемам, была установлена антимуtagenная активность экстрактов чая и по отношению к мутационному процессу, индуцированному ДМБА, эффективность действия которых снижалась, в той же последовательности, что и в вышеприведенных экспериментах - зелёные листья → увядание → скручивание → ферментация → сушка → чёрный чай. Результаты сравнительной оценки антимуtagenной эффективности экстрактов чая с различных стадий ТО (Таблицы 1-3) в предотвращении индуцированного физико-химическими факторами мутационного процесса выявили высокую эффективность экстрактов с первых трёх стадий ТО, 65-56%.

Таблица 3

Влияние экстрактов чая (0,01мкг/мл) полученного с различных стадий технологической обработки на частоту aberrаций хромосом индуцированных ДМБА (5,5мМол) в клетках меристемы проростков из семян пшеницы и ячменя

Вариант опыта	Аберрации хромосом, %	td	P	ФЭА
	M ± m			
пшеница				
контроль	3,12±0,64	-	-	-
ДМБА	6,36±0,82	-	-	-
листья зелёного чая	3,44±0,62	2,8	<0,01	0,46
увядание	3,67±0,64	2,6	<0,01	0,42
скручивание	3,85±0,66	2,3	<0,05	0,39
ферментация	4,03±0,67	2,2	<0,05	0,37
сушка	4,23±0,69	1,9	<0,05	0,33
чёрный чай	4,59±0,72	1,6	<0,05	0,28
ячмень				
контроль	3,63±0,64	-	-	-
ДМБА	10,35±1,06	-	-	-
листья зелёного чая	4,44±0,70	4,6	<0,001	0,57
увядание	4,73±0,72	4,3	<0,001	0,54
скручивание	5,17±0,75	3,9	<0,001	0,50
ферментация	6,05±0,81	3,2	<0,01	0,42
сушка	6,52±0,84	2,8	<0,01	0,37
чёрный чай	7,03±0,87	2,4	<0,05	0,32

Как отмечалось выше, изучению антимутагенной и антиканцерогенной активности зелёного чая посвящено значительное число экспериментальных работ. Так, антимутагенная активность водного экстракта из зелёного чая (*Camellia sinensis*) показана на культуре клеток китайского хомячка [3, с.28]; в системе *Drosophila melanogaster*; также показана антимутагенная и антиканцерогенная активность (водного) экстракта зелёного чая в печени крыс. Полифенолы зелёного чая ингибируют индуцированный N-нитрозобис-(2-оксипропил)-амином карциногенез поджелудочной железы у золотистых сирийских хомячков [3, с.29]. Результаты исследования механизма генозащитного действия отдельных метаболитов фенольной или полифенольной природы позволили выдвинуть предположение, что в основе функционирования этих механизмов лежит адсорбция или инактивация мутагенов прямого и

косвенного типа действия [3, с.36]; подавление процессов метаболической активации промутагенов [4, с.81], а также направленная регуляция активности ферментов пострепликативной и эксцизионной репарации. Также, установлено, что в основе механизма генозащитного действия отдельных метаболитов и ферментов чая лежат механические поглощающие свойства к которым относят катехины, танины. Сравнение экстрактов и полифенолов зелёного и чёрного чая показали, что они имеют практически одинаково полезный эффект для здоровья. Чайный лист содержит сильные антиоксидантные полифенолы, такие как эпигаллокатехин галлат (ЭГКГ) и фермент полифенолоксидазу.

В настоящей работе, в отличие от известных, впервые изучено влияние процесса технологической обработки чая на сохранение его генозащитных свойств и эффективность антимуутагенного действия экстрактов с различных стадий его обработки.

Процесс стадий ТО чая от зелёного до чёрного чая способствует снижению его антимуутагенной эффективности (АЭ) при модификации ими в дозе 0,01мкг/мл мутационного процесса индуцированного мутагенами в клетках меристемы первичных корешков пшеницы и ячменя в последовательности: зелёный чай > увядание > скручивание > ферментация > сушка > чёрный чай. Антимуутагенная эффективность зелёного чая на этапах ТО в клетках меристемы корешков пшеницы и ячменя превысила АЭ чёрного чая при действии ГЛ соответственно на 25 и 24%; НММ на 20 и 18%; ДМБА на 18 и 25%.

Выводы

1. Изучено влияние процесса технологической обработки чая на сохранение его генозащитных свойств и эффективность антимуутагенного действия экстрактов с различных стадий его обработки в клетках пшеницы и ячменя, установлена их антимуутагенная активность.

2. Сравнительная оценка антимуутагенной эффективности экстрактов чая, полученных с различных стадий его технологической обработки выявила высокую эффективность экстракта из листьев зелёного чая.

3. Антимуутагенное действие водно - спиртовых экстрактов чая, с образцов, полученных с различных стадий его технологической обработки установлено в отношении мутагенных факторов, индуцирующих различные типы повреждений ДНК, в том числе: гамма-лучей; нитрозометилмочевины - НММ и диметилбенз (а) антрацена (ДМБА).

4. Антимуутагенная активность экстрактов чая носит неспецифический характер, проявляясь вне зависимости от типа действия химических мутагенов и свидетельствует о проявлении их генозащитных

свойств на разных этапах формирования и развития мутационных событий.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Алекперов У.К.* // Антимутагенез. Теоретические и практические аспекты. - М. Наука, 1984. - с. 1-102.
2. *Alekperov U.K.* // Plant antimutagens and their mixtures in inhibition of genotoxic effects of xenobiotics and aging processes. -European Journal of Cancer Prevention 2002, 11 (suppl 2), P. 8-11.
3. *Allan H Conney, Yao-Ping Lu, You-Rong Lou, Mou-Tuan Huang.* // Inhibitory effects of tea and caffeine on UV-induced carcinogenesis: relationship to enhanced apoptosis and decreased tissue fat. - European Journal of Cancer Prevention 2002, Volume 11, Suppl. 2, -S.28-36
4. *Hara Y.* // Green tea. Marcel Dekker, New York, 2001 p.252.
5. *Лакин Г.Ф.* // Биометрия. М., Высшая школа, 1990. - с. 1-350.
6. *Mamiko Miyajima and Yukiaki Kuroda.* // Antimutagenic action of hot-water extracts of green tea (*Camellia sinensis*) in cultured Chinese Hamster V79 cells - 5th ICMAA. 1996. Okayama, Japan. -P-32. p. -113.
7. *Паушева З.П.* Практикум по цитологии растений. М. Колос. 1980. с. 1-304.
8. *Гусейнов М.Б., Абдуллаев Н.А.* Антимутагенные эффекты композиции из экстрактов листьев зелёного чая и плодов кавказской хурмы. // Бюллетень экспериментально биологии и медицины. 2021 г., том 172, № 8 Август. С.168-171.
9. *Weisburger J.H.* // Lifestyle, health and disease prevention: the underlying mechanisms. -European Journal of Cancer Prevention 2002, Volume 11, (Suppl 2), S1-S7.

Redaksiyaya daxil olub 29.08.2021

UOT 549.762.11×553.492.6×562.33.549

*E.A.Teymurova¹, A.İ.Ağayev¹, V.Ə.Qasimov¹, N.İ.Abbasova¹,
N.M.Sadiqov², M.İ.Abdullayev², İ.Ə.Talıblı¹, S.R.Səlimova¹*
AMEA akad. M.Nağiyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu¹
AMEA Geologiya və Geofizika İnstitutu²
iradam@rambler.ru

ZƏYLİK YATAĞININ ALUNITLƏŞMİŞ SÜXURUNUN MİKROSTRUKTURU VƏ MADDİ TƏRKİBİNİN TƏDQIQI

Açar sözlər: Zəylik yatağı, alunit, kvars, hematit, mikrostruktur, kimyəvi və mineraloji tərkiblər, süxurun teksturası

Rentgenspektroskopik, rentgenfaza (RFA) və skanedic elektron – mikroskopik (SEM) kimi müasir fiziki-kimyəvi analiz metodlarından istifadə etməklə Zəylik yatağının (Azərbaycan Respublikası) alunitləşmiş süxurunun mikrostrukturunu, kimyəvi və mineraloji tərkibi tədqiq edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, tədqiq edilən alunitləşmiş süxur kondision alunit süxur kateqoriyasına (1-ci növ) aiddir. Süxur istiqamətlənmiş xal-xal teksturaya malikdir.

*Э.А.Теймурова, А.И.Агаев, В.А.Гасымов, Н.И.Аббасова, Н.М.Садыгов,
М.И.Абдуллаев, И.А.Талыблы, С.Р.Салимова*

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА АЛУНИТИЗИРОВАННОЙ ПОРОДЫ ЗАГЛИКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Ключевые слова: Загликское месторождение, алунит, кварц, гематит, микроструктура, химический и минералогический составы, текстура породы

С использованием современных физико-химических методов анализа, таких как рентгеноспектроскопический, рентгенофазовый (РФА) и растровый электронно-микроскопический (РЭМ) методы, исследованы микроструктура, химический и минералогический составы алунитизированной породы Загликского месторождения (Азербайджанская Республика). Установлено, что исследуемая алунитизированная порода относится к категории кондиционных алунитовых пород (1-й сорт). Порода обладает ориентированной пятнистой текстурой.

*E.A.Teymurova, A.I.Agaev, V.A.Gasimov, N.I.Abbasova, N.M.Sadiqov,
M.I.Abdullayev, I.A.Talibli, S.R.Salimova*

RESEARCH OF THE MICROSTRUCTURE AND MATERIAL COMPOSITIONS OF ALUNITIZED ROCK OF ZAQLIK DEPOSIT

Keywords: *Zaqlik deposit, alunite, quartz, hematite, microstructure, chemical and mineralogical compositions, rock texture*

The microstructure, chemical and mineralogical compositions of alunited rock of Zaqlik deposit (Azerbaijan Republic) were investigated with the use of the modern physico-chemical analysis methods, such as X-ray, spectroscopic, X-ray phase (XFA) and scanning electron microscopic (SEM) methods. There was established, that investigated alunited rock belongs to category of the condition alunite rocks (1 sort). The rock possesses of the oriented dappled texture.

Giriş

Alunit filizləri alüminium sənayesi üçün böyük maraq kəsb edir. Azərbaycan Respublikasının Daşkəsən filiz rayonunda alunite ehtiyatı ilə zəngin Zəylük yatağı yerləşir [1]. Bu yatağın emalı alüminium istehsalında xammal bazasının genişləndirilməsi, modernləşdirilməsi, Azərbaycanda qeyri-neft sektoruna aid olan metallurgiya və kimya sənayesinin inkişafı baxımından olduqca aktualdır.

M.A.Qaşqay fundamental monoqrafiyasında [2] qeyd edib ki, Zəylük filizində alunitin qeyri-bərabər paylanması müəyyən olunmuşdur. Bu yatağın süxurları metamorfoz nəticəsində bir-birindən strukturu, tərkibi və rəngi ilə fərqlənən xüsusi təbəqələrdən ibarətdir. Buna görə alunite süxurunun emalı üsulu onun kondisiyasına müvafiq olaraq seçilməlidir.

Alunitləşmiş süxurlar zəylər, alüminium sulfatı, kalium sulfatı, sulfat turşusu, alüminium oksidi və ümumiyyətlə potensial alüminiumun alınma mənbəyi kimi qiymətləndirilir.

Hazırkı tədqiqatlar Zəylük yatağının aluniteləşmiş süxurunun mikrostrukturu və maddi tərkibinin müəyyən olunmasına həsr edilmişdir.

Analiz metodları və aparatura

Zəylük yatağının aluniteləşmiş süxurunun kimyəvi və fiziki-kimyəvi analizləri aşağıda qeyd edilmiş aparatların istifadəsi ilə aparılmışdır:

- rentgen spektrometr RFA Universal S8 Tiger, “Bruker” firması (Almaniya) – süxurun tam kimyəvi analizi;
- difraktometr D2 PHASER, “Bruker” firması (Almaniya) – süxurun rentgenfaza (RFA) analizi;
- skanedici elektron mikroskopu JSM 6610LV, “Jeol” firması (Yaponiya) və spektrometr X-MAX, “OXFORD Instruments” firması (Birləşmiş Krallıq) – süxurun skanedici elektron mikroskopik (SEM) analizi.

Eksperimental hissə

Tədqiq olunan Zəylik alunitləşmiş süxurunun orta nümunəsinin tam kimyəvi analizi rentgenspektroskopik metod ilə aparılıb. Analizin nəticələri cədvəl 1-də təqdim edilib.

Cədvəl 1

Zəylik alunitləşmiş süxurunun orta nümunəsinin tam kimyəvi tərkibi, (kütlə %-lə)

Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Cl	YTI
1,93	0,014	22,00	26,79	0,28	29,27	5,42	0,55	0,64	0,08	5,91	0,06	6,5

Qeyd: YTI-950⁰C temperaturda uçan komponentlərin miqdarı bildirilir.

	Cu	Sr	Cr	Zr	Ni	Co	Zn	Ba	As
0,0231	0,0185	0,35	0,067	0,018	0,0081	0,0004	0,04	0,02	0,0195

Cədvəldə görüldüyü kimi, Zəylik yatağının alunitləşmiş süxurunun tərkibi qiymətli komponentlərdən ibarətdir: alüminium oksidi, sulfat anhidridi, kalium və natrium oksidləri. Ona görə tədqiq olunan süxurun kompleks emalı məqsəda uyğundur [3].

Nümunədə vanadium və titanın miqdarı kifayət qədər yüksəkdir. Zəylik yatağının alunit filizinin kompleks emalı texnologiyasının işlənməsi zamanı vanadiumun çıxarılması maraqlı kəsb edə bilər. Zavodların çoxunda alüminium filizlərinin emalında vanadiumun çıxarılması sənaye miqyasında tətbiq olunub [4, 5]. Zəylik alunit filizində olan digər faydalı komponentlərin – dəmir, titan, xromun istifadəsi sənayedə tətbiq olunmur və hələlik onlar praktiki maraqlı kəsb etmir [6].

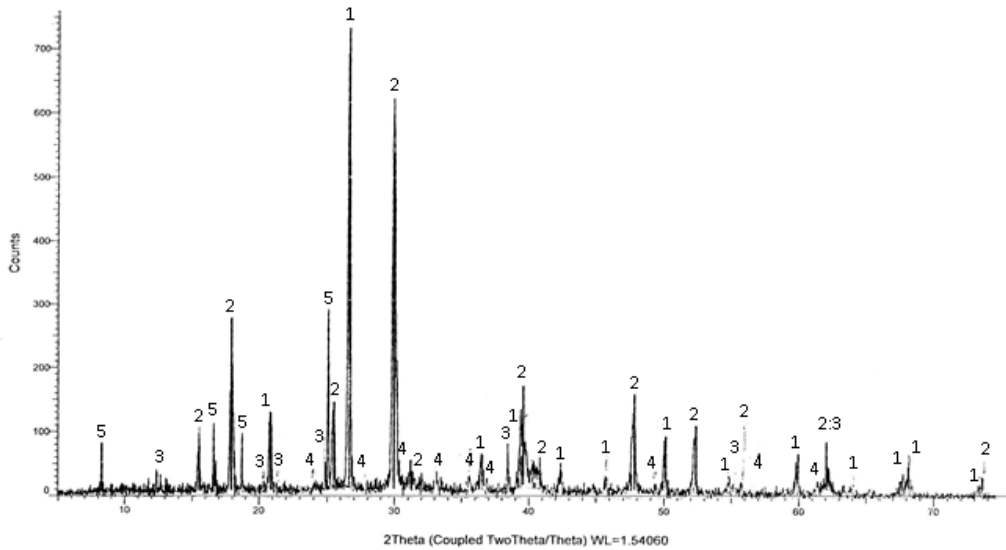
Müəyyən olunub ki, tədqiq edilən Zəylik alunitləşmiş süxuru istiqamətlənmiş xal-xal teksturaya malikdir. Onun təsviri şəkil 1-də təqdim edilib. Süxurun rəngi tünd bozdur. Ehtimal olunur ki, səbəbi süxurda kvarsın miqdarının yüksək olmasıdır.



Şəkil 1. Zəylik yatağının alunitləşmiş süxurunun istiqamətlənmiş xal-xal teksturasının təsviri

Zəylik alunitləşmiş süxurunun nümunəsinin rentgenfaza (RFA) analizi nəticəsində müəyyən edilib ki, onun əsas tərkibini K-Na-aluniti (~49,9%), kvars (~39,0%) və hematit (4,14%) təşkil edir. Süxurda az miqdarda kaolinit (~2,6%) və kampilyait (~3,8%) aşkar olunub.

Kampilyait – metal sulfatlarının skarn çöküntülərinin oksidləşməsi nəticəsində alınmış nadir mineraldır. Onun əmələ gəlməsi prosesi nadir hallarda baş verir. Bu səbəbdən kampilyaitin zəngin mənbəyi yoxdur [7]. Süxurun difraktoqramı şəkil 2-də təqdim edilib.

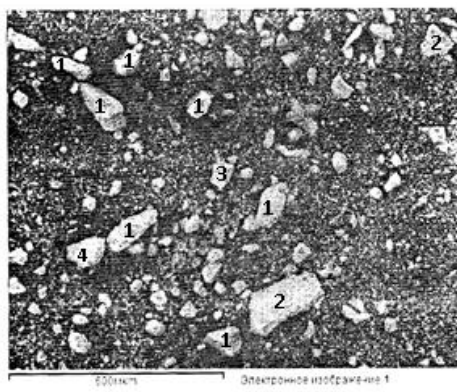


Şəkil 2. Zəylik yatağının alunitləşmiş süxurunun difraktoqramı. Fazaların göstəriciləri: 1 – PDF 01-070 – 7344 SiO_2 – kvars; 2 – PDF 01 – 078 – 4554 $(\text{K}_{0,75}\text{Na}_{0,25})\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ – alunit; 3 – PDF 00 – 058 – 2001 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ – kaolinit; 4 – PDF 01 – 071 – 5088 Fe_2O_3 – hematit; 5 – PDF 01 – 075 – 1325 $\text{Cu}_4\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_4$ – kampilyait.

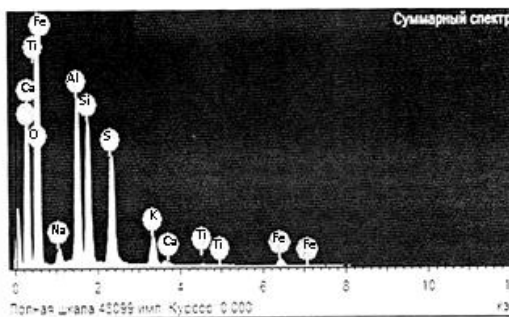
Zəylik alunitləşmiş süxurunun mikrostrukturu və mineraloji tərkibi SEM analizlərinin istifadəsi ilə tədqiq edilib. Süxurun SEM analizinin nəticələri şəkil 3-də təqdim edilib.

Элемент	Весовой %	Атомный%	Соед.%	Формула
Na K	2.11	1.92	2.85	Na2O
Al K	14.61	11.33	27.61	Al2O3
Si K	14.61	10.89	31.26	SiO2
S K	11.44	7.47	28.57	SO3
K K	4.21	2.25	5.07	K2O
Ca K	0.38	0.20	0.53	CaO
Ti K	0.22	0.10	0.36	TiO2
Fe K	2.92	1.10	3.76	FeO
O	49.50	64.75		
Итого	100.00			

a



b

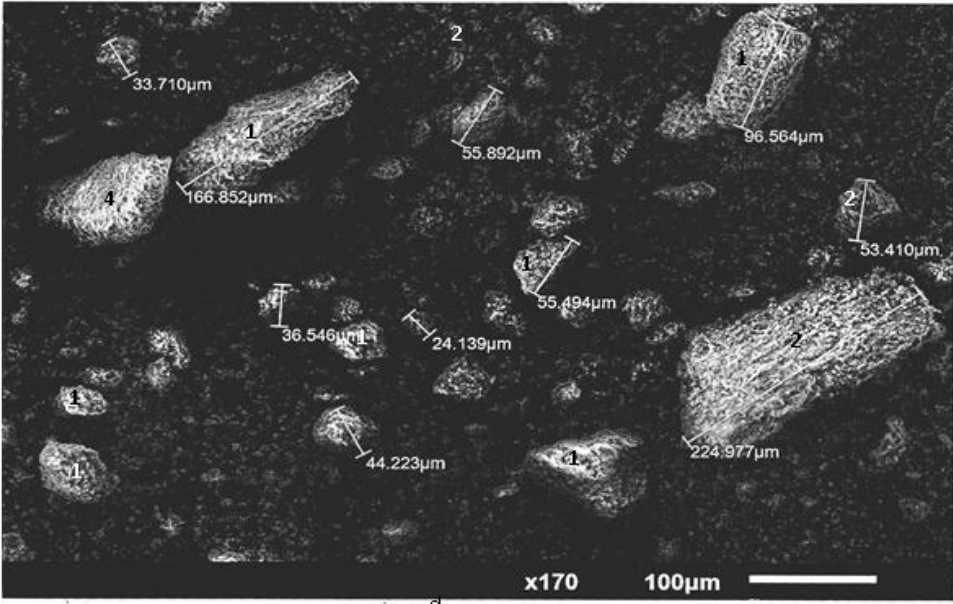


c

alunit N2(do otjiqa) 28.09.2018 15:27:00

Электронное изображение 1	Na Kα1-2	Al Kα1
Si Kα1	S Kα1	K Kα1
Ca Kα1	Ti Kα1	Fe Kα1

ç



Şəkil 3. Zəylik yatağının alunitləşmiş süxurunun SEM analizlərinin nəticələri: a) süxurun element tərkibi; b) süxurun elektron təsviri (I); x170: 1 – K-Na-alunit; 2 – kvars; 3 – hematit; 4 – kaolinit; c) süxurun tərkibinə daxil olmuş elementlərin energetik spektrləri; ç) süxurun skanoqramı, d) süxurun elektron təsviri (II); 1 – K-Na-alunit; 2 – kvars; 3 – hematit; 4 – kaolinit;

Kimyəvi (cədvəl), SEM (şəkil 3a) və RFA (şəkil 2) analizlərinin nəticəsində müəyyən olmuşdur ki, tədqiq edilən süxurda alunitin tərkibi $\sim 49,9 \div 75\%$ təşkil edir. Süxurda alunitin tərkibinin hesabı M.A.Qaşqay və İ.A.Babayev tərəfindən təklif edilmiş ümumiləşdirilmiş üsula uyğun olaraq aparılıb [2]. Tərkibində 45-50% alunit olan filizlər bilavasitə texnoloji emal üçün yararlı xammal sayıla bilər [8]. Beləliklə, aparılmış tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, Zəylik alunitləşmiş süxuru DOSTa (ГОСТ) müvafiq olaraq kondision alunit süxurları kateqoriyasına (1-ci növ) aiddir (alunit – $45 \div 80\%$; SO_3 – $15,46 \div 30,93\%$) [2].

Zəylik yatağının alunitləşmiş süxurunun əsas tərkibini təşkil edən mineralların (kvars, alunit, hematit, kaolinit) forma, ölçü və xarakterik cizgiləri şəkil 3(b, ç, d)-də təqdim edilmişdir. Kombinasiyalı üfüqi cizgiləri olan kub və romboedr formalı kristallar alunitin xüsusi əlamətləridir [9]. Triqonal prizma formalı kvars kristallarının üzərində çarpaz cizgilər müşahidə olunur [10].

Alunit süxurunun tərkibinin tədqiqi, alunit xammalının keyfiyyətinin dəyərləndirilməsinə və onun emalının texnoloji sxeminin seçiminə görə böyük nəzəri və praktiki əhəmiyyətə malikdir.

Nəticələr

Müasir fiziki-kimyəvi analizlərdən (rentgenspektroskopik, RFA və SEM) istifadə etməklə Zəylik yatağının alunitləşmiş süxurunun mikrostrukturunu, tam kimyəvi və mineraloji tərkibləri müəyyənləşdirilmişdir.

Tədqiq edilən alunitləşmiş süxur kondision alunit süxurları kateqoriyasına (1-ci növ) aiddir. Süxurda alunitin tərkibi $\sim 49,9 \div 75\%$ təşkil edir.

Alunitləşmiş süxurun əsas tərkibini kvars, alunit və hematit təşkil edir; az miqdarda kaolinit və nadir mineral – kampilayit aşkar edilmişdir.

Süxur istiqamətlənmiş xal-xal teksturaya malikdir.

Zəylik alunitləşmiş süxurunun mikrostrukturunun elektron təsviri təqdim edilib.

ƏDƏBİYYAT

1. *Каишай М.А.* Физико-химические исследования алуниита из Загликского месторождения. (Закавказье). //ДАН СССР. 1939, т. XXIV, № 9, с. 929-932.
2. *Каишай М.А.* Алунииты, их генезис и использование. 1970, М.:Наука, т. 1, -400с.; т. 2, -318с.
3. *Ахмедов М.М., Теймурова Э.А., Агаев А.И., Талыблы И.А., Аббасова Н.И.* К вопросу о переработке алуниитовой руды Загликского месторождения. //Международная научная конференция “Нагиевские чтения”, посвященная 110-летию юбилею академика М.Ф.Нагиева. Баку, сентябрь 2018, с. 124.
4. *Шахтахтинский Г.Б., Гусейн-заде С.М., Халилов Х.С.* Концентрирование ванадия в щелочных растворах при производстве глинозема из алуниита. //Азербайджанский химический журнал, 1963, № 4, с. 109-113.
5. *Троицкий И.А., Железнов В.А.* Металлургия алюминия. М.:Металлургия, 1984, -400с.
6. Методические рекомендации по применению. Классификация запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых. Алюминиевые руды. М.:ФГУ ККЗ, 2007, -38с. <http://amurinform.ru>2015/10 PDF>
7. <https://www.ru.qaz.wiki/wiki/Campigliaite>
8. *Склярва Г.Ф.* Перспективная оценка месторождений алуниита в Амурской области (на примере Буриндинского проявления). //Региональные проблемы. 2019, т. 22, с. 34-39.
9. <https://okvsk.ru/mineralogiya/1551-gruppa-alunita.html>
10. <https://okvsk.ru/mineralogiya/1395-morfologiya-kristallov-mineralov-kristallicheskie-individy.html>

Redaksiyaya daxil olub 10.10.2021

UOT 576.895.122

Y.Ə.Mahmudova
AMEA Zoologiya İnstitutu
yeganemahmudova@mail.ru

AZƏRBAYCANDA İRİ MAYGÜLÜNÜN (PODICEPS CRISTATUS PALLAS) TREMATOD FAUNASI

Açar sözlər: maygülü, trematod, su quşları

1998-2016-cı illərdə Azərbaycanın 9 su hövzəsindən 94 ədəd iri maygülü helmintoloji tədqiqatdan keçirilmiş, 12 növ trematod tapılmışdır. Bunların 3 növü yalnız maygülülərin, qalanları isə həm maygülülərin, həm də başqa su-bataqlıq quşlarının parazitləridir. Trematod növlərinin 9-u maygülünün bağırsağında, biri qaraciyərin öd yollarında və bağırsaqda, biri böyrəklərdə, biri isə bir sıra orqanların birləşdirici və piy toxumalarında tapılmışdır. Növlərin yarısının metaserkariləri balıqlarda parazitlik edir və baliqyeyən quşları yoluxdurur. Azərbaycanın müxtəlif su tutarlarındakı iri maygülülərin trematod faunalarının oxşarlıq dərəcəsi bu su tutarları arasındakı məsafədən və onlardakı yaşama şəraitinin nə qədər oxşar olmasından asılıdır. Tapılmış növlərdən birinin metaserkariləri ov və ev su quşlarının zəifləməsinə və ətinin keyfiyyətinin xeyli aşağı düşməsinə səbəb olur.

E.A.Махмудова

ФАУНА ТРЕМАТОД БОЛЬШОЙ ПОГАНКИ (PODICEPS CRISTATUS PALLAS) В АЗЕРБАЙДЖАНЕ

Ключевые слова: поганка, трематода, водоплавающая птица

В 1998-2016 годах исследованы 94 больших поганок из различных водоемов Азербайджана, обнаружено 12 видов трематод. Из них 3 вида паразиты поганок, остальные – различных водно-болотных птиц. 9 видов найдены в кишечнике поганки, в остальных органах обнаружено по одному виду. За исключением одного, все виды достигают половой зрелости в организме большой поганки. Половина отмеченных видов трематод попадает в птиц при поедании зараженных рыб. Похожесть фаун трематод большой поганки из различных водоемов Азербайджана зависит от расстояния между водоемами и схожести условий обитания в них. Из найденных трематод 1 вид снижает качество мяса охотничьих и домашних водоплавающих птиц.

Y.A.Mahmudova

THE FAUNA OF TREMATODES OF GREAT CRESTED GREBE (*PODICEPS CRISTATUS PALLAS*) IN AZERBAIJAN

Keywords: *greb, trematode, waterfowl*

94 great crested grebes from different basins of Azerbaijan were studied in 1998-2012, as result of this 12 species of trematodes found. Of them 3 species are parasites of grebes, the rest – of various water birds. 9 species of trematodes were registered in the intestine of the grebe; in each of other organs only one species was found. Except for one, all species reach sexual maturity in the body of the grebe. An half of found trematode species infect the birds when they eat the infected fish. The similarity of trematode fauna depends on the distance between water bodies and the likeness of habitat conditions in them. One of found trematode species impairs the condition of meat of hunting and domestic water birds.

Giriş

İri maygülü (*Podiceps cristatus* Pallas) Azərbaycanın daxili sularlarında və Xəzər dənizi sahillərində geniş yayılmış quşdur. Bu növə aid olan fərdlərin əksəriyyəti köçəri həyat sürür, az bir hissəsi burada qışlayır. Xırda balıqlar, suda-quruda yaşayanlar, xərçəngkimilər, mollyusklar və su bitkiləri ilə qidalanır. Bu quşun parazitlərinin, o cümlədən trematodlarının öyrənilməsinin həm nəzəri və həm də praktiki əhəmiyyəti olsa da, bizim apardığımız tədqiqata qədər Azərbaycanda onun trematod faunasına dair məlumat [9] həm çox az və həm də xeyli dərəcədə köhnəlmiş idi.

Material və metodika

1998-2016-cı illərdə Dəvəçi limanından – 15, Kiçik Qızılağac körfəzindən – 15, Abşeron yarımadası sahillərindən – 10, Orta Kürdən – 6, Aşağı Kürdən – 8, Kürün deltasından – 12, Mingəçevir su anbarından – 11, Varvara su anbarından – 12, Aşağı Arazdan – 5 ədəd olmaqla, cəmi 94 ədəd iri maygülü ümumi qəbul olunmuş tam helmintoloji yarma üsulu ilə [10] tədqiq edilmişdir. Aşkara çıxarılmış bütün trematodlar toplanaraq 70°-li spirtdə fiksə edilmiş, laboratoriyaya gətirilmiş, burada kameral üsullarla işlənmiş və identifikasiya olunmuşdur.

Nəticələr və onların müzakirəsi

Bizim doqquz tədqiqat məntəqəsində apardığımız tədqiqatlar nəticəsində iri maygülündə 12 növ trematod aşkara çıxarılmışdır. Aşağıda bu növlərin təsnifat icmal, onların hər birinin iri maygülünün müxtəlif orqanlarında lokallaşması, invaziyasının ekstensivliyi (%) və intensivliyi (fərd), həmçinin qısa bioloji xarakteristikası verilmişdir.

Sınıf TREMATODA RUDOLPHI, 1808

Dəstə FASCIOLIDA SKRJABIN ET GUSCHANSKAJA, 1962

Yarımdəstə ECHINOSTOMATATA Szidat, 1936

Fəsilə ECHINOSTOMATIDAE Dietz, 1900

Patagifer bilobus (Rudolphi, 1819)

Syn. *P. parvispinosum* Yamaguti, 1933

Yayılması: Dəvəçi limanı (26,7%; 2-4 ədəd), Kiçik Qızılağac körfəzi (20,0%; 4-16 ədəd), Orta Kür (1/6; 1 ədəd), Aşağı Kür (2/8; 1-6 ədəd), Kürün deltası (16,7%; 1-4 ədəd)

Lokallaşması: bağıracaq.

Balıqyeyən su-bataqlıq quşlarının parazitidir. Nadir hallarda caydaqlılarda, su fərelərində və iyrəncələrdə də təsadüf edilir [2].

Petasiser megacantha (Kotlan, 1922)

Syn. *P. neocomense* Fuhrm., 1927

Yayılması: Mingəçevir (9,1%; 1 ədəd) və Varvara su anbarları (8,3%; 2 ədəd).

Lokallaşması: bağıracaq.

Maygülülərin parazitidir; inkişafında şirin su mollyuskları və balıqlar iştirak edir [5].

P. skrjabini Baschkirova, 1941

Yayılması: Mingəçevir (18,2%; 1-2 ədəd) və Varvara su anbarları (8,3%; 1 ədəd)

Lokallaşması: bağıracaq.

Qazkimilərin və maygülülərin parazitidir [12].

Fəsilə ECHINCHASMIDAE Odhner, 1910

Echinochasmus coaxatus Dietz, 1909

Yayılması: Dəvəçi limanı (33,3%; 3-5 ədəd), Kiçik Qızılağac körfəzi (26,7%; 1-3 ədəd), Kürün deltası (8,3%; 3 ədəd).

Lokallaşması: bağıracaq.

Əsasən maygülülərin parazitidir, bəzən başqa su-bataqlıq quşlarında da təsadüf olunur; birinci aralıq sahibləri qarınayaqlı mollyusklardır [14].

E. dietzevi Issaitschikoff, 1927

Syn. *E. mathevossianae* Schachtachtinskaja, 1958

Yayılması: Aşağı Kür (1/8; 2 ədəd).

Lokallaşması: bağıracaq.

Maygülülərin parazitidir [12].

E. mordax Looss, 1899

Yayılması: Mingəçevir su anbarı (9,1%; 2 ədəd).

Lokallaşması: bağıracaq.

Maygülülərin və kürəkayaqlıların parazitidir, bəzən başqa su-bataqlıq quşlarında da təsadüf olunur.

Mesorchis pseudoechinatus (Olsson, 1876)

Yayılməsi: Dəvəçi limanı (20,0%; 1-3 ədəd), Kiçik Qızılağac körfəzi (26,7%; 2-7 ədəd), Xəzərin Abşeron yarımadası sahilləri (10,0%; 1-5 ədəd), Kürün deltası (8,3%; 2 ədəd).

Lokallaşması: bağırsağ.

Əsasən qağayılarda, daha az isə iyrencələrdə, qazkimilərdə və kürəkayaqlılarda parazitlik edir; birinci aralıq sahibləri qarınayaqlı mollyusklar, ikinci aralıq sahibləri balıqlardır [14].

Fəsilə HETEROPHYIDAE Odhner, 1914

Cryptocotyle concavum (Creplin, 1825)

Syn.: *Distomum concavum* Creplin, 1825

Yayılməsi: Dəvəçi limanı (13,3%; 2-6 ədəd), Xəzərin Abşeron yarımadası sahilləri (10,0%; 2 ədəd), Kürün deltası (8,3%; 1 ədəd).

Lokallaşması: bağırsağ.

Balıqyeyən quşların parazitidir; ikinci aralıq sahibləri balıqlardır [7].

Fəsilə OPISTHORCHIDAE Braun, 1901

Metorchis intermedius Heinemann, 1937

Yayılməsi: Kiçik Qızılağac körfəzi (13,3%; 2-9 ədəd), Xəzərin Abşeron yarımadası sahilləri (20,0%; 1-3 ədəd), Aşağı Araz (1/5; 2 ədəd).

Lokallaşması: qaraciyərin öd yolları, bağırsağ.

Müxtəlif balıqyeyən quşlarının parazitidir; birinci aralıq sahibləri şirin su mollyuskları, ikinci aralıq sahibləri müxtəlif balıqlardır [11].

Fəsilə EUCOTYLIDAE Skrjabin, 1924

Eucotyle cohni Skrjabin, 1924

Yayılməsi: Mingəçevir su anbarı (18,2%; 1-2 ədəd), Varvara su anbarı (16,7%; 2-3 ədəd).

Lokallaşması: böyrəklər.

Əsasən qaqarların və iyrencələrin parazitidir, qazkimilərdə də qeyd olunur [8].

Fəsilə STRIGEIDAE Railliet, 1919

Strigea falconis Szidat, 1928

Yayılməsi: Dəvəçi limanı (13,3%; 3-9 ədəd), Kiçik Qızılağac körfəzi (20,0%; 1-3 ədəd), Aşağı Kür (1/8; 3 ədəd), Kürün deltası (16,7%; 1-2 ədəd).

Lokallaşması: dərialtı piy toxuması və birləşdirici toxuma, qida borusu və traxeyanın ətrafları, boyun və baş əzələlərinin fassiyalarının altı.

Əsas sahibləri yırtıcı quşlardır; mezoserkariləri amfibilərin, metaserkariləri isə balıqlardan başqa bütün su heyvanlarının, o cümlədən su-bataqlıq quşlarının müxtəlif toxumalarında lokallaşır [3].

Qarabattaqların və maygülülərin parazitidir; birinci aralıq sahibləri şirin su mollyuskları, ikinci aralıq sahibləri müxtəlif balıqlardır [13].

Fəsilə DIPLOSTOMATIDAE Poirier, 1886

Hysteromorpha triloba (Rudolphi, 1819)

Yayılması: Orta Kür (2/6; 2-5 ədəd), Aşağı Kür (2/8; 2-5 ədəd).

Lokallaşması: bağırsaq.

Qarabattaqların və maygülülərin parazitidir; birinci aralıq sahibləri şirin su molluskları, ikinci aralıq sahibləri müxtəlif balıqlardır [13].

Təsnifat icmalından görünür ki, bizim apardığımız tədqiqatlar nəticəsində Azərbaycanın daxili su hövzələrində yaşayan iri maygülündə 1 dəstəyə, 7 fəsiləyə və 8 cinsə aid olan 12 növ trematod tapılmışdır. Bu növlərin 3-ü yalnız maygülülərin, qalanları isə həm də başqa su-bataqlıq quşlarının parazitləridir. Əsas sahibi yırtıcı quşlar olan, digər quşlarda isə metaserkari mərhələsində parazitlik edən *Strigea falconis* istisna olmaqla bunların hamısı maygülündə cinsi yetkinliyə çatır. Trematod növlərinin 9-u maygülünün bağırsağında, biri qaraciyərin öd yolları və bağırsaqda, biri böyrəklərdə, biri isə dərialtı piy toxuması və birləşdirici toxuma, qida borusu və traxeyanın ətrafları, boyun və baş əzələlərinin fassiyalarının altında qeyd olunmuşdur.

Serkariləri aktiv olaraq su quşlarının bədəninə daxil olan və orada metaserkarilərə çevrilən *Strigea falconis* istisna olmaqla bu növlərin hamısı quşların orqanizmində cinsi yetkinliyə çatır.

İri maygülü balıqyeyən quş olduğundan, onda tapılmış 12 növ trematoddan 6 növü (*Patagifer bilobus*, *Petasiger megacantha*, *Mesorchis pseudoechinatus*, *Cryptocotyle concavum*, *Metorchis intermedius*, *Hysteromorpha triloba*), yəni tam yarısı, metaserkari mərhələsində balıqlarda parazitlik edir və balıq yeyərkən quşları yoluxdurur.

Bu və ya digər quş növünün trematod faunasının zəngin, yaxud kasıb olması yaşayış məskənlərinin bu quşu trematodla nə dərəcədə yoluxdura bilmə qabiliyyətindən asılıdır. Belə ki, ölçücə iri, həm mollyusk, həm balıq və həm də quş faunası zəngin olan Dəvəçi limanı, Kiçik Qızılağac körfəzi və Kürün deltası kimi tədqiqat məntəqələrinin hər birində 5 növ trematod tapılmışdır. Aşağı Kür və Mingəçevir su anbarının hər birində 4 növ, Xəzərin Abşeron yarımadası sahilləri və Varvara su anbarının hər birində 3 növ, Orta Kürdə 2 növ, Aşağı Arazda isə 1 növ trematod qeyd olunmuşdur. Bu quşun trematod faunasının müxtəlif su hövzələrində belə fərqli olması onunla əlaqədardır ki, yuxarıda adı çəkilən birinci üç su tutarının ekoloji şəraiti digərlərinə nisbətən daha rəngarəng, heyvanat aləmi isə daha zəngindir. Bundan başqa bunlarda bu quşdan nisbətən çox sayda tədqiq olunmuşdur. İri maygülünün ən az sayda tədqiq olunduğu məntəqələr Aşağı Araz (5 ədəd) və Orta Kürdür (6 ədəd) olduğundan, burada ən az trematod növü qeydə alınmışdır.

Cədvəldə tədqiqatın aparıldığı su tutarlarında iri maygülünün trematod faunasının Çekanovski-Serensona görə [1, 6] oxşarlıq əmsalları verilmişdir. Buradakı məlumatdan görünür ki, Dəvəçi limanından və Kürün deltasından əldə edilib tədqiq olunmuş quşların trematod faunası tamamilə (100%) eynidir. Kiçik Qızılağac körfəzi və Dəvəçi limanı, Kiçik Qızılağac körfəzi və Kürün

deltasından tədqiq olunmuş quşların da trematod faunası arasındakı oxşarlıq yüksək olub hər iki halda 66,7%-ə bərabərdir. Aşağı Kürün bu göstəriciyə görə Kiçik Qızılağac körfəzi ilə oxşarlıq dərəcəsi az deyildir (51,1%). Orta Kür və Aşağı Kürün oxşarlıq dərəcəsi 50,0%-dir.

Cədvəl

Tədqiqatın aparıldığı su tutarlarında iri maygülünün trematod faunasının Çekanovski-Serensona görə oxşarlıq əmsalları (%-lə)

(İxtisarla verilən adlar: Dəv – Dəvəçi limanı, KQ – Kiçik Qızılağac körfəzi, Ab – Xəzərin Abşeron yarımadası sahilləri, OK – Orta Kür, AK – Aşağı Kür, KD – Kürün deltası, Min – Mingəçevir su anbarı, Var – Varvara su anbarı, AA – Aşağı Araz)

	AA	Var	Min	KD	AK	OK	Ab	KQ
Dəv	0	0	0	100,0	28,6	16,7	33,3	66,7
KQ	20,0	0	0	66,7	51,1	16,7	33,3	
Ab	33,3	0	0	33,3	0	0		
OK	0	0	0	16,7	50,0			
AK	0	0	0	28,6				
KD	0	0	0					
Min	0	75,5						
Var	0							

Maraqlıdır ki, Mingəçevir və Varvara su anbarlarından tədqiq olunmuş maygülülülərin trematod faunası heç bir başqa su həvzəsindəkilərə qətiyyən bənzəmir (oxşarlıq = 0%). Lakin bunların öz aralarında olan oxşarlıq 75,5% təşkil edir. Bunu yalnız onunla izah etmək olar ki, yanaşı yerləşən bu iki su anbarında iri maygülünün yerli polulyasiyası vardır və o, həmin quş növünün başqa su tutarlarındakı populyasiyalarından müəyyən qədər təcrid olunmuşdur.

Beləliklə, respublika daxilindəki su tutarlarında yaşayan iri maygülülərin trematod faunalarının oxşarlıq dərəcəsi bu su tutarları arasındakı məsafədən və onlardakı yaşama şəraitinin nə qədər oxşar olmasından asılıdır.

Su-bataqlıq quşlarının trematodlarının əksəriyyətindən fərqli olaraq *Strigea falconis* onların orqanizmində yalnız metaserkari mərhələsinə qədər inkişaf edir. Həmin parazit bu quşların dərialtı piy toxuması və birləşdirici toxuma, qida borusu və traxeyanın ətrafları, boyun və baş əzələlərinin fassiyalarının altında lokallaşır. Axırncı sahib olan yırtıcı quşlar bu helmintlə yoluxmuş su-bataqlıq quşları ilə qidalandıqda həmin parazit onların orqanizminə düşür və bağırsağında cinsi yetkinliyə çatır. Bu trematodun metaserkariyə quşların müxtəlif toxumalarında parazitlik edib onların zəifləməsinə, ov quşlarının və ev su quşlarının ətinin keyfiyyətinin xeyli aşağı düşməsinə səbəb olur [4].

Su-bataqlıq quşlarında parazitlik edən trematodların əksəriyyəti bu heyvanlardan axırncı sahib kimi istifadə etdiyindən, təbii şəraitdə bir qayda

olaraq quşlarda ağır xəstəliklər törətmirlər, çünki axırıncı sahibin ölümü adətən onda parazitlik edən trematodların da ölümünə səbəb olur.

Yekun

1998-2016-cı illərdə Azərbaycanın 9 su hövzəsindən 94 ədəd iri maygülü helmintoloji tədqiqatdan keçirilmiş, 12 növ trematod tapılmışdır. Bunların 3-ü yalnız maygülülərin, qalanları isə həm maygülülərin, həm də başqa su-bataqlıq quşlarının parazitləridir. Bir növdən başqa hamısı maygülündə cinsi yetkinliyə çatır. Trematod növlərinin 9-u maygülünün bağırsağında, biri qaraciyərin öd yolları və bağırsaqda, biri böyrəklərdə, biri isə bir sıra orqanların birləşdirici və piy toxumalarında tapılmışdır. Qeyd olunmuş trematodlar növlərindən 6-sı, yəni tam yarısı, metaserkari mərhələsində balıqlarda parazitlik edir və balıq yeyərkən quşları yoluxdurur. Azərbaycan respublikası ərazisindəki su tutarlarında yaşayan iri maygülülərin trematod faunalarının oxşarlıq dərəcəsi bu su tutarları arasındakı məsafədən və onlardakı yaşama şəraitinin nə qədər oxşar olmasından asılıdır. Aşkara çıxarılmış trematodlardan bir növün metaserkariyə ov və ev su quşlarının zəifləməsinə və ətinin keyfiyyətinin xeyli aşağı düşməsinə səbəb olur.

ƏDƏBİYYAT

1. *Czekanowski I.* Zarys metod statystuznych. Vol. 2. Warszawa, 1913, 178 s.
2. *Faltýnková A., Gibson D.I., Kostadinova A.* A revision of *Patagifer* Dietz, 1909 (Digenea: Echinostomatidae) and a key to its species // *Systematic Parasitol.*, 2008, No 70, p. 159-183.
3. *Lunaschi L.I., Drago F.B.*: Digenean parasites of six species of birds from Formosa Province, Argentina // *Rev. Mex. Biodivers.*, 2009, vol. 80, p. 39–46.
4. *Olinda R.G., de Souza M.C., Dias G.F., Marietto-Gonçalves G.A., da Silva R.J., Batista J.S.* Strigea falconis infection in Buteo magnirostris in Brazil // *Acta Scientiae Veterinariae*, 2015, vol. 3(1), p. 76-95.
5. *Selbach C., Soldánová M., Georgiyeva S., Kostadinova A., Kalbe M., Sures B.* Morphological and molecular data for larval stages of species of *Petasiger megacantha* (Kotlan, 1922) (Digenea: Echinostomatidae) with an updates key to the known cercariae from Palearctic // *Syst. Parasitol.*, 2014, vol. 89, p. 153-166.
6. *Sorensen T.* A metod of establishing groups of equal amplitude in plant sociology // *Kgl. Danske vidensk. Selsk*, 1948, Bd. 5, No. 4, p. 1-34.
7. *Wootton D.M.* The Life History of *Cryptocotyle concavum* (Creplin, 1825) *Fischoeder*, 1903 (Trematoda: Heterophyidae) // *J. Parasitol.*, 1957, vol. 43, No 3, p. 271-279.
8. *Алиев Ш.К.* Эколого-фаунистическая и эпизоотологическая характеристика паразитарного комплекса охотничье-промысловых птиц Северного Кавказа: Автореф. дисс. ... докт. биол. наук. М., 2006, 52 с.

9. *Ваидова С.М.* Гельминты птиц Азербайджана. Баку: Элм, 1978, 238 с.
10. *Дубинина М.Н.* Паразитологическое исследование птиц. Л., 1971, 140 с.
11. *Исакова Н.П.* Размножение партенит редиоидных видов трематод: Автореф. дисс. ... канд. биол. наук. Санкт-Петербург, 2008, 23 с.
12. *Смогоржевская А.А.* Гельминты водоплавающих и болотных птиц фауны Украины. Киев: Наукова думка, 1976, 416 с.
13. Трёматоды птиц причерноморских и прикаспийских районов. М.: Наука, 1983, 230 с.
14. *Чихляев И.В., Кириллова Н.Ю., Кириллов А.А.* Характеристика жизненных циклов трематод (Trematoda) наземных позвоночных Среднего Поволжья // Изв. Самарского НЦ РАН, 2012, т. 14, № 5, с. 132-142.

Redaksiyaya daxil olub 28.10.2021

УДК 543.42.062: 546.72.2

Г.А.Гусейнова

*Азербайджанский Государственный Педагогический Университет
gulnar.huseynova678@mail.ru*

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ Cu, Co И Ni С АМИНОФЕНОЛАМИ

Ключевые слова: медь, кобальт, никель, аминифенолы, экстракционно-фотометрический метод

Физико-химическими методами исследовано комплексообразование Cu(II), Co(II) и Ni(II) с аминифенолами {2-пиперидинометил-4-(1-метилциклопентил)фенол (АФ₁), 2-пиперидинометил-4-(1-метилциклогексил) фенол (АФ₂), 2-пиперидинометил-4-(3-метилциклогексил) фенол (АФ₃)}. Найдены оптимальные условия образования и экстракции соединений и установлены соотношения компонентов в комплексах (рН 4.2–6.8, $\lambda = 450\text{--}586$ нм, Ме: АФ = 1:2, $\varepsilon = (2.6\text{--}2.8) \times 10^4$). Разработаны фотометрические методики определения Cu(II), Co(II) и Ni(II) в различных объектах. Предлагаемые методики характеризуются хорошей воспроизводимостью и низкими пределами обнаружения.

G.A.Hüseynova

AMİNOFENOLLƏR İLƏ Cu, Co və Ni KOMPLEKSLƏRİNİN SİNTEZİ VƏ QURULUŞU

Açar sözlər: mis, kobalt, nikel, aminofenollar, ekstraksiya-fotometrik üsul

Fiziki-kimyəvi üsullarla Cu (II), Co (II) və Ni (II) ionlarının aminofenollarla {2-piperidinometil-4- (1-metilsiklopentil) fenol (AF₁), 2-piperidinometil-4- (1-metilsikloheksil)fenol (AF₂) və 2-piperidinometil-4- (3-metilsikloheksil) fenol (AF₃)} kompleks əmələgəlməsi tədqiq edilmişdir. Kompleks birləşmələrin əmələ gəlmə və ekstraksiya şəraiti müəyyən edilmiş və kompleksdə komponentlərin molyar nisbəti tapılmışdır (pH 4.2–6.8, $\lambda = 450\text{--}586$ nm, Me: AF = 1: 2, $\varepsilon = (2.6\text{--}2.8) \times 10^4$). Müxtəlif obyektlərdə Cu (II), Co (II) və Ni (II) ionlarının təyini üçün fotometrik üsullar işlənilib hazırlanmışdır. Yeni işlənmiş metodikalar yaxşı təkrarlanan nəticələrə və aşağı təyin olunma sərhəddinə malikdir.

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF Cu, Co, and Ni COMPLEXES WITH AMINOPHENOLS

Keywords: copper, cobalt, nickel, aminophenols, extraction-photometric method

Complexation of Cu (II), Co (II) and Ni (II) with aminophenols {2-piperidinomethyl-4- (1-methylcyclopentyl) phenol (AF₁), 2-piperidinomethyl-4- (1-methylcyclohexyl) phenol (AF₂), 2-piperidinomethyl-4- (3-methylcyclohexyl) phenol (AF₃)}. The optimal conditions for the formation and extraction of compounds were found and the ratios of the components in the complexes were determined (pH 4.2–6.8, $\lambda = 450\text{--}586$ nm, Me: AF = 1: 2, $\varepsilon = (2.6\text{--}2.8) \times 10^4$). Photometric procedures have been developed for the determination of Cu (II), Co (II), and Ni (II) in various objects. The proposed methods are characterized by good reproducibility and low detection limits.

Для фотометрического определения меди пригодны многие хелатообразующие реагенты, относящиеся к разным классам соединений и содержащие в качестве донорных атомов N, O или S. Реагенты, содержащие гидроксид- и карбоксид- или две гидроксигруппы в *орто*-положении друг к другу, взаимодействуют с медью преимущественно в слабокислых и нейтральных средах с образованием окрашенных комплексных соединений [1]. Медь относится к числу тех металлов, которые обладают хромофорными свойствами, по этому среди многочисленных фотометрических методов её определения имеются основанные на использовании окрашенных реагентов с хромофорными группами и методы, в которых применяют бесцветные реагенты [2].

Для фотометрического определения кобальта селективными являются реагенты с *о*-нитрозофенольной группировкой или аналогичного строения с оксимной группировкой. Наибольшее распространение получили методы, в которых используются органические реагенты – производные нитрозонафтолов, пиридиновые азосоединения, из которых большое распространение получил 4-(2-пиридилазо)-резорцин [3].

Для фотометрического определения никеля пригодны многие хелатообразующие реагенты, относящиеся к разным классам соединений и содержащие в качестве донорных атомов N, O или S. Наиболее часто применяют диоксиды, оксиазосоединения, а также тиокарбоновые кислоты [4].

Нами исследованы комплексы Cu(II), Co(II) и Ni(II) {Me(II)} с аминафенолами (АФ, HL) {2-пиперидинометил-4-(1-метилциклопентил)фенол (АФ₁), 2-пиперидинометил-4-(1-метилциклогек-

сил) фенол (АФ₂), 2-пиперидинометил-4-(3-метилциклогексил)фенол (АФ₃)}.

Экспериментальная часть

Реагенты и растворы. Для приготовления исходного раствора (1 мг/мл) Cu(II) 3.9296 г CuSO₄×5H₂O растворили в воде, затем прибавили 2 капли конц. H₂SO₄ и разбавили в мерной колбе водой до 1 л [5].

Исходный раствор (1мг/мл) Co(II) готовили растворением точной навески CoSO₄×7H₂O в воде, содержащей 2 мл конц. H₂SO₄, и разбавляли водой до 1 л [5].

Стандартный раствор (1мг/мл) Ni(II) готовили растворением точной навески NiCl₃×6H₂O в воде, содержащей 2 мл конц. H₂SO₄ [5]. Растворы с меньшей концентрацией получали разбавлением исходных соответствующей кислотой непосредственно перед экспериментом.

В работе использовали 0.01 М растворы АФ в хлороформе. АФ очищали переосаждением из этанольных растворов прибавлением воды и затем перегонкой. В качестве экстрагента применен очищенный хлороформ.

Ионную силу растворов, равную $\mu = 0.1$, поддерживали постоянной введением рассчитанного количества KCl. Для создания необходимой кислотности растворов применяли 1 М раствор KOH. Все использованные реагенты имели квалификацию ч. д. а. или х. ч.

АФ синтезировали по методике [6]. Идентификацию синтезированного реагента проводили с помощью элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии [7]. Синтезированные соединения определены физико-химическими методами: ИК- и ЯМР-спектроскопией.

АФ₁. ИК-спектр (KBr)- 3470 см⁻¹ ν (ОН), 3050 см⁻¹ ν (СН), 2850 см⁻¹ ν (СН₃), 1620 см⁻¹ ν (С₆Н₅), 820 см⁻¹ δ (С-Н), 1470 см⁻¹ δ (-СН₂), 1420 см⁻¹ ν (СN), 1391см⁻¹ ν (СО).

Спектр 1Н ЯМР (300,18 МГц, С₆D₆). 2.90 (s, 3Н, СН₃), 2.45 (s, 2Н, N-СН₂ пиперидин), 1.60-2.47(m, 10Н, пиперидин), 7.38–7.42 (m, 3Н, Ar).

АФ₂. ИК-спектр (KBr)- 3460 см⁻¹ ν (ОН), 3045 см⁻¹ ν (СН), 2858 см⁻¹ ν (СН₃), 1610 см⁻¹ ν (С₆Н₅), 710 см⁻¹ δ (С-Н), 1480 см⁻¹ δ (-СН₂), 1420 см⁻¹ ν (СN), 1390см⁻¹ ν (СО).

Спектр 1Н ЯМР (300,18 МГц, С₆D₆). 2.91 (s, 3Н, СН₃), 2.47 (s, 2Н, N-СН₂ пиперидин), 1.61-2.46(m, 10Н, пиперидин), 7.39–7.43 (m, 3Н, Ar).

АФ₃. ИК-спектр (KBr)- 3465 см⁻¹ ν (ОН), 3048 см⁻¹ ν (СН), 2845 см⁻¹ ν (СН₃), 1611 см⁻¹ ν (С₆Н₅), 800 см⁻¹ δ (С-Н), 1465 см⁻¹ δ (-СН₂), 1421 см⁻¹ ν (СN), 1386 см⁻¹ ν (СО).

Спектр 1Н ЯМР (300,18 МГц, С₆D₆). 2.88 (s, 3Н, СН₃), 2.43 (s, 2Н, N-СН₂ пиперидин), 1.59-2.46 (m, 10Н, пиперидин), 7.39–7.44 (m, 3Н, Ar).

Аппаратура. Оптическую плотность органической фазы измеряли на КФК-2. Спектрофотометрические исследования окрашенных реагентов

проводили на спектрофотометре СФ-26. Величину рН растворов контролировали с помощью иономера И-130 со стеклянным электродом. ИК-спектры снимали на спектрофотометре «Bruker». Процесс термолитического разложения соединений изучали с использованием дериватографа системы «Shimadzu TGA-50Н» на воздухе в интервале 20–1000° С, скорость нагревания – 10 град/мин.

Методика. В градуированные пробирки с притертыми пробками вводили 0.1–0.8 мл, с интервалом 0.1 мл исходного раствора Me(II), 1.5–2.0 мл 0,01М раствора АФ. Необходимое значение рН устанавливали добавлением 0.1М раствора КОН. Объем органической фазы доводили до 5 мл хлороформом, а водной фазы – до 20 мл дистиллированной водой. Спустя 10 минут органический слой отделяли и измеряли его оптическую плотность при комнатной температуре на КФК-2 при 540 нм (в случае Ni-АФ при 490 нм).

Результаты и их обсуждение

Cu(II), Co(II) и Ni(II) с аминокислотами образуют окрашенные комплексы, не- растворимые в неполярных органических растворителях. Заряд комплексов был установлен методом электромиграции ионов и по анионному обмену на анионообменнике ЭДЭ-10 П. При изучении электромиграции данных комплексов не наблюдалось движение окрашенных в оранжевый цвет комплексов не к катоду и не к аноду, на основании чего был сделан вывод о том, что окрашенные комплексы Me-АФ являются нейтральными.

Влияние рН водной фазы. Изучение зависимости комплексообразования от рН показывает, что взаимодействия Me(II) с АФ и извлечение (выход комплексов) их в органическую фазу максимален при рН 4.2–6.8.

В начале с увеличением кислотности исходного раствора экстракция Me(II) возрастает, а при дальнейшем увеличении постепенно уменьшается, что, очевидно, связано с уменьшением концентрации ионизированной формы АФ и, вероятнее всего, в растворе они находятся в недиссоциированном виде. При рН>9 комплексы практически не экстрагируются, что, видимо, связано с уменьшением концентрации в водном растворе реакционноспособных форм металлов.

Зависимость оптической плотности от рН представлена на рис. 1. Наличие одного максимума оптической плотности в указанных пределах рН подтверждает предположение об образовании одного комплексного соединения.

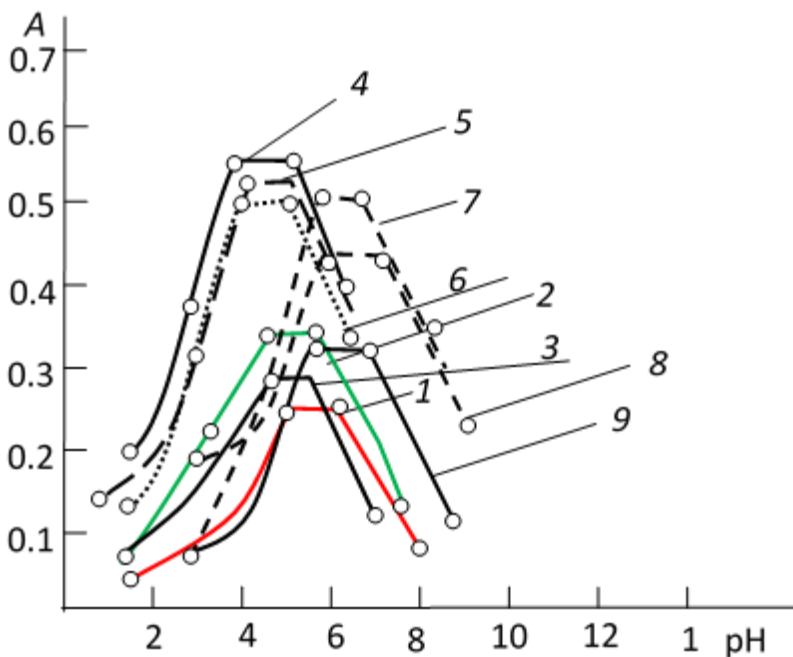


Рис. 1. Зависимость оптической плотности комплексов $Me(II)$ с АФ от рН водной фазы:

1– $Cu-A\Phi_1$, 2– $Cu-A\Phi_2$, 3– $Cu-A\Phi_3$, 4– $Co-A\Phi_1$, 5– $Co-A\Phi_2$, 6– $Co-A\Phi_3$, 7– $Ni-A\Phi_1$, 8– $Ni-A\Phi_2$, 9– $Ni-A\Phi_3$; $C_{Cu(II)} = 1.875 \times 10^{-5}$ М, $C_{Co(II)} = 3.38 \times 10^{-5}$ М, $C_{Ni(II)} = 3.44 \times 10^{-5}$ М; $C_{A\Phi} = (0.6-0.8) \times 10^{-3}$ М; КФК-2, $\lambda = 490$ нм, $l = 0.5$ см

Выбор экстрагента. Для выяснения возможности экстракции комплексов испытаны неводные растворители: хлороформ, 1,2-дихлорэтан, четыреххлористый углерод, бензол, хлорбензол, толуол, ксилол, *изо*-бутанол, *изо*-пентанол и смеси органических растворителей. Наиболее эффективными для извлечения $Me(II)$ в виде комплексов и быстроты достижения равновесия является хлороформ, дихлорэтан и четыреххлористый углерод. За одну экстракцию $Me(II)$ извлекается хлороформом на 98.4–99.6% в виде комплексов. В пределах соединений одного класса экстракционная способность снижается с ростом числа атомов углерода в молекуле растворителя. В зависимости от природы органических растворителей устойчивость и максимум светопоглощения комплексов меняется. Быстрое разделение слоев и максимальное значение молярного коэффициента поглощения получены при экстракции комплексов хлороформом.

Влияние соотношений объемов фаз, концентрации лигандов и времени выдерживания. Степень извлечения $Me(II)$ в виде комплексов не зависит от соотношения объемов водной и органической фаз в

широком интервале (от 5:5 до 100:5), что позволяет проводить одновременное концентрирование и фотометрическое определение Me(II) . Таким образом, увеличение объема водной фазы в 20 раз по отношению к органической не оказывает влияния на полноту извлечения. Комплексы Me(II) образуются в присутствии большого избытка АФ. Оптимальным условием образования и экстракции этих соединений является $(0.6\text{--}0.8)\times 10^{-3}$ моль/л концентрация АФ.

Спектры поглощения. Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании наблюдается при 450–586 нм (рис. 2). АФ максимально поглощает при 270–280 нм. Таким образом, батохромный сдвиг составляет 176–306 нм.

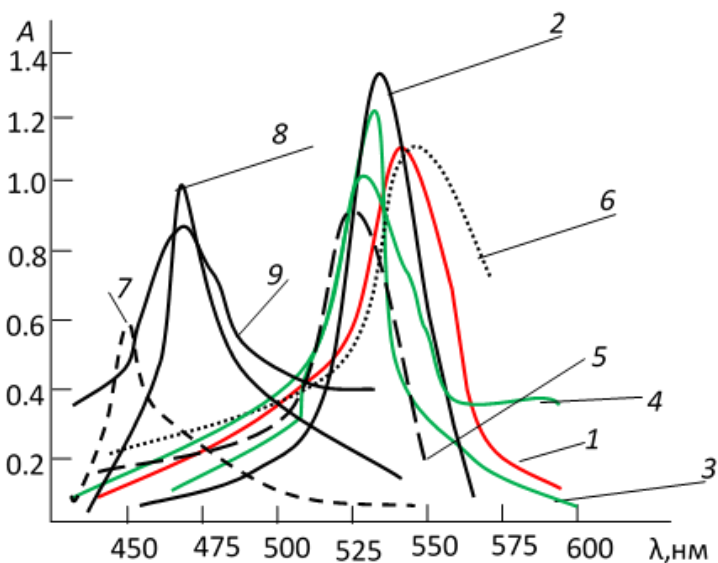
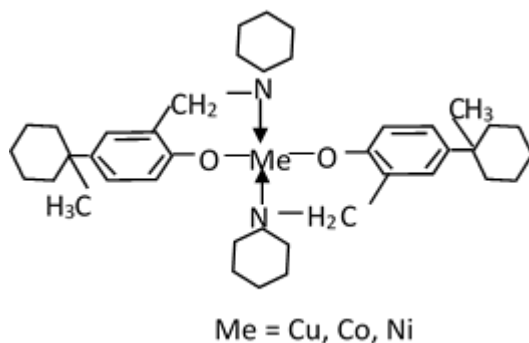


Рис. 2. Спектры светопоглощения комплексов с Me(II) с АФ: 1– Cu-AF_1 , 2– Cu-AF_2 , 3– Cu-AF_3 , 4– Co-AF_1 , 5– Co-AF_2 , 6– Co-AF_3 , 7– Ni-AF_1 , 8– Ni-AF_2 , 9– Ni-AF_3 ; $C_{\text{Cu(II)}} = 1.875 \times 10^{-5}$ М, $C_{\text{Co(II)}} = 3.38 \times 10^{-5}$ М, $C_{\text{Ni(II)}} = 3.44 \times 10^{-5}$ М; $C_{\text{АФ}} = (0.6\text{--}0.8) \times 10^{-3}$ М; СФ-26, $\lambda = 490$ нм, $l = 1.0$ см

ИК-спектроскопическое исследование комплексов. Сняты ИК-спектры комплексов Me(II) -АФ и они сопоставлены с ИК-спектрами АФ. В ИК-спектрах комплексов исчезновение ярко выраженной полосы при 2580 см^{-1} , наблюдаемое в спектре АФ показывает, что гидроксильная группа принимает участие в образовании связи. В области валентных колебаний С-N и С-С связей колец наблюдается смещение полос 1585 см^{-1} в молекуле АФ до 1565 см^{-1} в комплексах, что указывает на связь металла с азотом [7].

Состав комплексов Me(II) с аминофенолами. Стехиометрию исследуемых комплексов устанавливали методом сдвига равновесия и подтвердили методами относительного выхода, прямой линии Асмуса и пересечения кривых [8]. Все методы показали, что соотношение компонентов в комплексе составляет 1 : 2 (Me: АФ =1:2). При образовании комплексов координирующим является ион Me^{2+} . Поскольку тангенс угла в данном случае равен 1, комплексообразование идет с вытеснением одного протона из одной молекулы АФ. При формировании комплексов образуются шестичленные хелатные циклы. При использовании аммиачного раствора Me(II) и АФ количественно переходят в водную фазу. На основании установления соотношения реагирующих компонентов и ИК-спектроскопических исследований, а также литературных данных можно предположить следующую вероятную формулу образующихся экстрагируемых комплексов на примере $Me(АФ)_2$. Принимая во внимание, что координационное число M(II) равно 6, а дентатность лигандов равна 2, предполагаемые структуры октаэдрических комплексов можно представить следующей схемой:



Предложенный состав подтвержден элементным анализом (Табл.1). Содержание Cu, Co и Ni в комплексах определяли после их разложения царской водкой фотометрически, используя пикрамин М [1,2] 1-нитрозоафтол-2 [1-3] и диметилглиоксим [4] соответственно.

Таблица 1

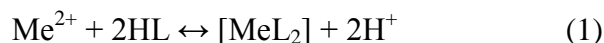
Элементный анализ комплексов с Me(II) с АФ

Соединение	Вычислено, %					Найдено, %				
	Me	N	O	C	H	Me	N	O	C	H
Cu-АФ ₁	10.59	4.63	5.29	71.52	7.05	10.51	4.49	5.01	71.18	6.62
Co-АФ ₂	9.70	5.35	4.68	72.24	8.03	9.41	5.03	4.81	72.72	7.68
Ni-АФ ₃	9.84	5.47	4.81	72.67	8.12	9.95	5.12	4.39	72.81	8.27

Химико-аналитические характеристики комплексов Me(II) с АФ. Кажущиеся молярные коэффициенты поглощения комплексов Me(II)-АФ при $\lambda_{\text{макс}}$ вычислены методом насыщения (по спектрам поглощения). Истинные значения молярных коэффициентов поглощения вычислены методом Комаря. Молярные коэффициенты поглощения комплексов составляют $\varepsilon = (2.6-2.8) \times 10^4$.

Условные константы устойчивости комплексов рассчитывали, используя метод пересечения кривых [8]. Результаты вычислений представлен в табл. 2. Комплексы металлов с АФ более прочные и интенсивно окрашенные, чем комплексы с дипиридиллом.

Константы равновесия и экстракции. При расчете константы равновесия экстракцию комплексов представляли как реакцию взаимодействия между Me(II) с АФ



Константа равновесия реакции

$$K_p = \frac{[\text{MeL}_2]}{[\text{Me}^{2+}][\text{HL}]^2} \quad (2)$$

$$K_p = \frac{\{[\text{MeL}_2]\}_o}{\{[\text{Me}^{2+}]\}_b \{[\text{HL}]^2\}_b} = \lg \frac{A_x}{A_o - A_x} = D \quad (3)$$

$$K_p = \frac{D}{[\text{HL}]^2} \quad (4)$$

Прологарифмировав последнее выражение, получим

$$\lg K_p = \lg D - 2 \lg [\text{HL}] \quad (5)$$

Величину $K_{\text{эк}}$ можно рассчитать из уравнения (6):

$$K_{\text{эк}} = \frac{\{[\text{MeL}_2]\}_o}{\{[\text{Me}^{2+}]\}_b \{[\text{HL}]^2\}_o} \quad (6)$$

Величины K_p и $K_{\text{эк}}$ вычисленные по формуле (5) и (6) соответственно приведены в табл. 2.

В табл. 2 приведены основные спектрофотометрические характеристики методики определения Me(II).

Таблица 2

Основные химико-аналитические характеристики комплексов Me(II) с АФ

Соединение	рН		λ , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$\lg\beta$	$\lg K_p$	$\lg K_{эк}$
	Образования	Оптимальная					
Cu-АФ ₁	1.8–8.0	5.5–5.8	545	3.05	14.28	5.71	21.2
Cu-АФ ₂	1.6–7.9	5.3–5.6	542	4.05	15.05	5.86	21.3
Cu-АФ ₃	1.5–7.6	5.3–5.5	533	3.25	14.62	5.94	21.2
Co-АФ ₁	1.7–6.1	4.3–4.8	532	3.18	14.36	–	–
Co-АФ ₂	1.6–5.8	4.2–4.6	525	3.36	16.72	6.03	19.9
Co-АФ ₃	1.5–6.5	4.6–4.8	548	3.25	15.41	6.11	20.5
Ni-АФ ₁	2.5–8.5	5.4–6.8	450	1.75	16.20	–	–
Ni-АФ ₂	2.8–8.8	5.8–6.5	465	2.94	17.65	6.15	19.5
Ni-АФ ₃	3.0–9.0	5.9–6.6	475	2.53	17.29	–	–

Спектрофотометрическое определение Cu(II), Co(II) и Ni(II).

Экстракты комплексов Me(II) подчиняются основному закону светопоглощения при концентрациях 0.03–4.4 мкг/мл. Данные, полученные для построения градуировочных графиков, были обработаны методом наименьших квадратов [8]. Уравнение градуировочных графиков приведены в табл. 3.

На основании уравнений градуировочных графиков рассчитывали предел фотометрического обнаружения (ПрО) и предел количественного определения (ПрКО) Me(II) в виде комплексов.

Влияние посторонних ионов. Для оценки применимости экстрактов комплексов для разделения и определения Me(II) изучено мешающее влияние посторонних ионов. Избирательность спектрофотометрического определения Me(II) в виде изученных комплексов представлена в табл. 4–6. Определению Me(II) с АФ не мешают ионы щелочных, щелочно-земельных элементов и РЗЭ. Мешающее влияние ионов устранено изменением рН среды с помощью маскирующих веществ и применением экстракции. Мешающее влияние Nb(V), Ta(V), Ti(IV) устранено с повышением рН и с помощью фторид-иона. Мешающее влияние Zn(II), Mn(II), Ni(II), Cd(II) и Ag (I) при определении меди устраняли осаждением Cu(II) иодид ионом.

Мешающее влияние Ti(IV) – аскорбиновой кислотой, Cu(II) – тиомочевинной, а Mo(VI) и Nb(V) – оксалат-ионом. При использовании 0,01М раствора ЭДТА определению не мешают Ti(IV), V(IV), Nb(V), Ta(V), Mo(VI). В аммиачно-ацетатном буфере Mn^{2+} более прочно связывается с EDTA, чем с АФ, что и используется для его маскировки при определении Ni, Co.

Сравнение аналитических возможностей исследованных аминоксенолов показывает, что контрастность и чувствительность реакции уменьшается в ряду АФ₃> АФ₂> АФ₁.

Таблица 3

Аналитические характеристики комплексов $Me(II)$ с АФ

Комплексы	ПрО нг/см ³	ПрКО нг/см ³	Чувствитель- ность, нг/см ²	Линейный диапа- зон градуировоч- ных графиков, мкг/мл	Уравнение градуировочных графиков
Cu-АФ ₁	11	32	1.72	0.03–3.6	0.049+0.265x
Cu-АФ ₂	10	36	1.38	0.02–3.8	0.055+0.334x
Cu-АФ ₃	11	35	1.81	0.04–3.6	0.042+0.249x
Co-АФ ₁	10	29	1.64	0.03–4.0	0.037+0.286x
Co-АФ ₂	9	30	1.32	0.03–4.2	0.025+0.28x
Co-АФ ₃	10	28	1.77	0.05–3.6	0.025+0.315x
Ni-АФ ₁	10	33	1.55	0.04–3.8	0.045+0.230x
Ni-АФ ₂	9	30	1.29	0.03–4.2	0.071+0.351x
Ni-АФ ₃	10	33	1.72	0.04–4.0	0.063+0.260x

Таблица 4

Влияние посторонних ионов на определение меди с АФ
(взято 30 мкг $Cu(II)$, $n=5$, $P=0.95$)

Ион	Мольный избыток иона	Маскирующий реагент	Найдено, мкг (Sr)		
			АФ ₁	АФ ₂	АФ ₃
Co(II)	50	–	30.0(0.04)	30.2(0.02)	29.8(0.02)
Ni(II)	50	–	29.8(0.02)	29.8(0.03)	29.8(0.05)
Cd(II)	200	–	29.5(0.04)	30.3(0.04)	30.3(0.02)
Bi(III)	200	–	30.2(0.02)	29.6(0.03)	29.6(0.04)
Fe(II)	20	Тиомочевина	29.2(0.04)	30.2(0.05)	30.2(0.05)
Zr(IV)	50	–	29.8(0.03)	29.8(0.03)	29.8(0.03)
W(VI)	25	H ₂ C ₂ O ₄	29.6(0.05)	30.1(0.05)	30.1(0.02)
Hg(II)	40	Na ₂ S ₂ O ₃	30.3(0.05)	30.2(0.05)	30.2(0.05)
Ti(IV)	30	–	29.8(0.03)	29.8(0.04)	29.8(0.02)
V(IV)	20	–	30.6(0.03)	29.6(0.03)	29.6(0.02)
Mo(VI)	15	NaF	29.4(0.04)	30.4(0.04)	30.4(0.03)
Cr(III)	120	–	49.5(0.06)	29.8(0.04)	29.8(0.02)
Nb(V)	50	NaF	50.2(0.04)	29.8(0.04)	29.8(0.05)
Ta(V)	50	NaF	49.6(0.06)	29.7(0.05)	29.7(0.05)
UO ₂ ²⁻	50		49.2(0.03)	30.2(0.04)	30.2(0.02)

Таблица 5

Влияние посторонних ионов на определение кобальта с АФ
(взято 30 мкг Co(II), n = 3, P = 0,95)

Ион	Мольный избыток иона	Маскирующий реагент	Найдено, мкг (Sr)		
			АФ ₁	АФ ₂	АФ ₃
Ni(II)	50	–	29.8(0.02)	29.8(0.02)	29.8(0.05)
Fe(II)	200	–	30.2(0.05)	29.8(0.02)	30.1(0.05)
Cd(II)	200	–	30.3(0.02)	30.3(0.02)	30.2(0.05)
Al(III)	180	–	29.6(0.04)	29.6(0.04)	29.6(0.03)
Fe(III)	60	*А.к.	29.8(0.03)	29.8(0.03)	29.8(0.05)
Zr(IV)	50	–	29.8(0.03)	29.8(0.03)	29.8(0.02)
Cu(II)	25	Тиомочевина	30.1(0.02)	30.1(0.02)	29.8(0.04)
Hg(II)	40	–	30.2(0.05)	30.2(0.05)	30.2(0.05)
Ti(IV)	30	*А.к.	29.8(0.02)	29.8(0.02)	30.4(0.03)
V(IV)	20	–	30.4(0.03)	29.6(0.02)	30.2(0.02)
Mo(VI)	10	ЭДТА	30.4(0.03)	30.4(0.03)	29.8(0.05)
Cr(III)	120	–	29.8(0.02)	29.8(0.02)	30.2(0.02)
Nb(V)	50	H ₂ C ₂ O ₄	29.8(0.05)	29.8(0.05)	30.2(0.02)
Ta(V)	50	*А.к.	29.7(0.05)	29.7(0.05)	30.2(0.02)
UO ₂ ²⁻	50	–	29.8(0.05)	30.2(0.02)	30.2(0.02)

Примечание: *А.к. - Аскорбиновая кислота

Таблица 6

Влияние посторонних ионов на определение никеля с АФ
(взято 30 мкг Ni(II), n = 3, P = 0,95)

Ион	Мольный избыток иона	Маскирующий реагент	Найдено, мкг (Sr)		
			АФ ₁	АФ ₂	АФ ₃
Co(II)	50	–	29.8(0.03)	30.2(0.02)	30.2(0.05)
Fe(II)	200	–	29.8(0.03)	30.4(0.03)	29.8(0.05)
Cd(II)	200	–	30.3(0.04)	29.8(0.02)	29.8(0.02)
Al(III)	180	–	29.6(0.03)	29.6(0.02)	29.8(0.02)
Fe(III)	60	*А.к.	30.2(0.05)	30.1(0.05)	30.2(0.05)
Zr(IV)	50	–	29.8(0.03)	30.2(0.05)	29.8(0.05)
Cu(II)	25	Тиомочевина	30.1(0.05)	30.1(0.02)	30.4(0.03)
Hg(II)	40	–	30.2(0.05)	30.2(0.02)	29.7(0.05)
Ti(IV)	30	*А.к.	29.8(0.04)	29.6(0.04)	29.8(0.05)
V(IV)	20	–	29.8(0.02)	30.1(0.05)	30.3(0.02)
Mo(VI)	10	ЭДТА	30.4(0.04)	30.2(0.05)	29.8(0.05)
Cr(III)	120	–	29.8(0.04)	29.8(0.05)	29.8(0.02)
Nb(V)	50	H ₂ C ₂ O ₄	29.8(0.02)	29.8(0.05)	30.3(0.02)
Ta(V)	50	*А.к.	29.7(0.05)	29.6(0.03)	29.8(0.02)
UO ₂ ²⁻	50	–	30.2(0.04)	30.1(0.05)	29.8(0.04)

Примечание: *А.к. - Аскорбиновая кислота

Сопоставление методов определения Me(II) с известными реагентами и АФ в присутствии аминов. В табл. 7 приведены данные, позволяющие сравнить аналитические характеристики разработанных нами фотометрических методик определения Me(II) с некоторыми уже известными методиками [9-13]. Видно, что H₂L имеет преимущества перед другими

реагентами: максимум светопоглощения смещен в длинноволновую область спектра [9,13], молярный коэффициент светопоглощения намного превышает молярные коэффициенты светопоглощения других комплексов [9-12], сдвиг рН реакции в более кислую область [13], что повысило избирательность.

Результаты исследований образования и экстракции комплексов Me(II) с АФ и физико-химические и аналитические характеристики этих соединений послужили основой для разработки новых методик экстракционно-фотометрического определения Me(II) в в сточных водах и донных отложениях.

Таблица 7

Сравнительные характеристики методик определения меди, кобальта и никеля

Металл	Реагент	рН (растворитель)	λ , нм	$\varepsilon \times 10^{-4}$	Линейный диапазон градуировочных графиков, мкг/мл	Лит.
Медь	икрамин М	0.7 М HCl	530	-	1.67	[1]
	Пикраминэпсилон	0.1-0.2М HCl	550	-	0.26	[1,2]
	Тиоксамид+пиридин	4.5-5.0(CHCl ₃)	380	-	1.75	[25]
	СНФАП*+ДФГ	2.0 (C ₆ H ₆)	431	61	2.87	[2]
	ОНТ*+анилин	2.8-7.0 (CHCl ₃)	660	300	2.86	[10]
	АФ ₁	1.8–8.0 (CHCl ₃)	545	3.05	0.03–3.6	Наши данные
	АФ ₂	1.6–7.9 (CHCl ₃)	542	4.05	0.02–3.8	
	АФ ₃	1.5-7.6 (CHCl ₃)	533	3.25	0.04–3.6	
Кобальт	1-нитрозофтаол-2	рН \geq 3 (C ₆ H ₆)	415	2.9	–	[3]
	Нитрозо R-соль	Слабокислая	500	1.5	–	[3]
	ОНТ*+анилин	6–8 (CHCl ₃)	575	1.08	0.015–5.5	[10]
	БПК*	2.0	575	1.08	0.25–110	[11]
	ДМБФ-БФен	5.6–7.9 (CCl ₄)	520	3.75	0.04–3.2	
	АФ ₁	1.7–6.1(CHCl ₃)	532	3.18	0.03–4.0	Наши данные
	АФ ₂	1.6–5.8(CHCl ₃)	525	3.36	0.03–4.2	
	АФ ₃	1.5–6.5(CHCl ₃)	548	3.25	0.05–3.6	
Никель	Диметилглиоксим	12 (CHCl ₃)	470	–	0.26–2.1	[12]
	N – ЭККАТСК*	6.0 (C ₆ H ₆)	400	1.14	–	[13]
	МХКТК	6.0(CHCl ₃)	410	1.67×10^2	–	[14]
	ТКАХГ	8.7–9.5 (CHCl ₃)	522	7.17	0–0.7	[15]
	ПФТСК	4-6 (CHCl ₃)	430	1.92	0.5–5	[16]
	ГБАБФГ	4 (C ₂ H ₄ Cl ₆)	497	12.85	0.01-0.1	[17]
	АФ ₁	2.5–8.5(CHCl ₃)	450	1.75	0.04–3.8	Наши данные
	АФ ₂	2.8–8.8(CHCl ₃)	465	2.94	0.03–4.2	
	АФ ₃	3.0–9.0(CHCl ₃)	475	2.53	0.04–4.0	

Примечание: ОНТ — 1-бром-2-окси-3-нафтойная кислота, БПК — Бромпирогаллол красный, N – ЭККАТСК – N-этил-3-карбазолекарбоксальдегид-3-тиосемикарбазон, МХКТК— 7 -Метил-2-хлорхинолин-3-карбальдегид-тиосемикарбазон, ТКАХГ— Тиазол-2-карбальдегид-2- хинолилгидразон, ПФТСК — Пиридоксал-4-фенил-3-тиосемикарбазон, ГБАБФГ — 4-4-Гидроксибензальдегид-4-бромфенилгидразин

Определение меди(II) кобальта(II) и никеля(II) в сточных водах (табл. 8). Для анализа взяли 1л сточной воды, выпарили до получения осадка, не доводя до кипения. Осадок растворили в 5 мл HNO₃, перевели в колбу емк. 50 мл и разбавили водой до метки. Отбирали аликвотную часть полученного раствора, переносили в делительную воронку, создавали рН 4-6, добавили 2.0 -2.5мл 0.01 М АФ. Объем органической фазы доводили до 5 мл хлороформом, а общий объем – до 25 мл дистиллированной водой. Смесь встряхивали в течение 5 мин. После расслаивания фаз светопоглощение экстрактов измеряли на КФК-2 при 540 нм в кювете с толщиной 0.5 см. Содержание Cu(II), Co(II) и Ni(II) находили по градуировочному графику.

Таблица 8

Результаты определения меди(II), кобальта(II) и никеля(II) в сточных водах и донных отложениях (n = 6, P = 0.95)

Объект анализа		Введено мг/л	Найдено, мг/кг		Sr
			С добавкой	$\bar{x} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$	
Определение меди					
Сточная вода	Проба 1	2.0	2.36	0.36±0.08	0.07
	Проба 2	5.0	6.29	1.29±0.06	0.05
Донные отложения	Проба 1	5	6.85	1.85±0.12	0.06
	Проба 2	5	6.73	1.73±0.17	0.04
Определение кобальта					
Сточная вода	Проба 1	2.0	2.45	0.45±0.05	0.07
	Проба 2	5.0	6.14	1.14±0.11	0.08
Донные отложения	Проба 1	5	6.26	1.26±0.05	0.06
	Проба 2	5	6.92	1.92±0.04	0.07
Определение никеля					
Сточная вода	Проба 1	2.0	2.55	0.55±0.05	0.10
	Проба 2	5.0	6.64	1.64±0.12	0.07
Донные отложения	Проба 1	2.0	3.46	1.46±0.07	0.08
	Проба 2	5.0	6.25	2.25±0.04	0.09

Выводы

Физико-химическими методами исследовано комплексообразование Cu(II), Co(II) и Ni(II) с аминофенолами {2-пиперидинометил-4-(1-метилциклопентил)фенол (АФ₁), 2-пиперидинометил-4-(1-метилциклогексил) фенол (АФ₂), 2-пиперидинометил-4-(3-метилциклогексил) фенол (АФ₃)}.

Взаимодействие Me(II) с АФ и извлечение их в органическую фазу максимален при рН 4.2–6.8. За одну экстракцию Me(II) извлекается хлороформом на 98.4–99.6% в виде комплексов. Оптимальным условием образования и экстракции этих соединений является $(0.6–0.8) \cdot 10^{-3}$ моль/л концентрация АФ.

Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании наблюдается при 450–545 нм, в составе комплексов соотношение $\text{Me} : \text{АФ} = 1:2$.

Результаты исследований образования и экстракции комплексов Me(II) с АФ физико-химические и аналитические характеристики этих соединений послужили основой для разработки новых методик экстракционно-фотометрического определения Me(II) в сточных водах и донных отложениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Марченко З., Бальцежак М.К.* Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М. : Бином. Лаборатория знаний, 2007. 711 с.
2. *Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюниш Г.* Комплексные соединения в аналитической химии. М. : Мир, 1975. С. 286.
3. *Пятницкий И. В.* Аналитическая химия кобальта. М. : Наука, 1965. 235 с.
4. *Пешкова В. М., Совостина В. М.* Аналитическая химия никеля. М.: Наука, 1966. 200 с.
5. *Коростелев П.Т.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1961. С. 201.
6. *Агамалиева З.З., Гусейнова Г.А., Залов А.З., Расулов Ч.К.* Материалы Международной научной конференции «Актуальные проблемы современной химии» Баку. ИНХП, -2019.-С.126.
7. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Мир, 1963. 592 с.
8. *Булатов М.И., Калинин И.П.* Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. М.-Л.: Химия, 1986, 432 с
9. *Safavi A., Mir M., Abdollahi H.* Simultaneous spectrophotometric determination of iron, titanium and aluminium by partial least-squares calibration method in micellar medium // J. Anal. lett. 2003. Vol. 36, № 3. P. 699–717.
10. *Салахова Ф.И.* Спектрофотометрическое исследование комплексообразования кобальта с 1-окси-2- нафтойной кислотой и анилином // Азербайдж. хим. журн. 2011. № 4. С. 184–190.
11. *Sharp G.A., Soomro G.A.* Spectrophotometric determination of cobalt (II) as complexes with brompirogallol red in micellar media // J. Chem. Soc. Pak. 2006. Vol. 22, № 5. P. 444–447.

12. *Yoshikuni N., Baba T., Tsunoda N., Oguma K.* Aqueous two-phase extraction of nickel dimethylglyoximate complex and its application to spectrophotometric determination of nickel in stainless steel // *Talanta*. 2005. Vol. 66, № 1. P. 40–44.
13. *Ramachandraiah C., Kumar J.R., Reddy K. J.* Development of a highly sensitive extractive spectrophotometric method for the determination of nickel(II) from environmental matrices using N-ethyl-3-carbazolecarboxaldehyde-3-thiosemicarbazone // *J. Environ Manage.* 2008. Vol. 88, № 4. P. 729–736.
14. *Jadhav V.A., Kulkarni M.U.* 7-Methyl-2-chloroquinoline-3-carbaldehyde thiosemicarbazone as analytical reagent for copper, cobalt and nickel(II) // *J. Indian Chem. Soc.* 1992. Vol. 69. P. 287–288.
15. *Otomo M., Watanabe T., Moriya M.* Solvent Extraction and Spectrophotometric Determination of Nickel (II) with Thiazole-2-carbaldehyde 2-Quinolyldrazone // *Analyt. Sci.* 1986. Vol. 2, № 6. P. 549–552.
16. *Sarma L. S., Kumar J.R., Reddy K.J.* Development of highly sensitive extractive spectrophotometric determination of nickel(II) in medicinal leaves, soil, industrial effluents and standard alloy samples using pyridoxal-4-phenyl-3-thiosemicarbazone // *J. of Trace Elements in Med. and Biol.* 2008. Vol. 22. P. 285–295.
17. *Rekha D., Kumar J.D., Jayaraj B.* Nickel (II) Determination by Spectrophotometry Coupled with Preconcentration Technique in Water and Alloy Samples // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2007. Vol. 28, № 3. P. 373–378.

Redaksiyaya daxil olub 29.09.2021

UOT 616.98:578.834.1

S.X.Zamanova, N.M.Məmmədova
Azərbaycan Dillər Universiteti

POSTKOVID SİNDROM

Açar sözlər: postkovid sindrom, COVID-19 virusu, yaddaş, diqqət pozğunluğu, qoxu və dad hisslərinin pozulması, sinir sistemi fəaliyyəti, xəstəlik simptomları, COVID-19 diaqnozu, Süni ağciyər ventilyasiyası, polineyropatiya

COVID-19 xəstəliyi təkcə xəstəliyin gedişatının kəskin mərhələsində deyil, həm də sağaldıqdan sonra da orqanizmin bir çox orqan və sistemlərinə təsir göstərdiyinə görə təhlükəlidir.

Koronavirusun nəticələri 2020-ci ildə rəsmi olaraq xəstəliklərin beynəlxalq təsnifatına (ICD-10) daxil edilmiş post-covid sindromu adlanır.

Araşdırmalar göstərir ki, COVID-19 hallarının təxminən 50%-i nevroloji xəstəliklərlə müşayiət olunur. Başgicəllənmə və ağrı, çəşqınlıq, müvəqqəti də olsa, qoxu və dadın qismən və ya tam itirilməsi SARS-CoV-2 ilə tez-tez aşkar edilən və beyin pozğunluqlarını göstərən simptomlardır. Bu, bir insanın sonrakı psixi vəziyyətinə təsir edən və uzun müddət davam edən depressiya, narahatlıq, yaddaş pozğunluğuna səbəb ola bilən, həmçinin insult riskini əhəmiyyətli dərəcədə artıran ciddi bir problemdir.

С.Х.Заманова, Н.М.Мамедова

ПОСТКОВИДНЫЙ СИНДРОМ

Ключевые слова: постковидный синдром, вирус COVID-19, память, дефицит внимания, нарушения обоняния и вкуса, деятельность нервной системы, симптомы заболевания, диагностика COVID-19, искусственная вентиляция легких, полинейропатия

Заболевание COVID-19 опасно не только в острой фазе течения болезни, но и после, так как оно влияет на многие органы и системы организма.

Последствия коронавируса называют постковидным синдромом, который в 2020 году официально был внесен в международную классификацию болезней (МКБ-10).

Исследования показали, что примерно в 50% случаев COVID-19 сопровождается неврологическими расстройствами. Головокружение и боли, спутанное сознание, частичная или полная потеря обоняния и вкуса, пусть и временная – симптомы, часто выявляемые при SARS-CoV-2 и говорящие о нарушениях работы мозга. Это серьезнейшая проблема, которая влияет на дальнейшее психическое состояние человека и может вызывать затяжную

депрессию, чувство тревоги, ухудшение памяти, а также значительно повышать риск инсульта.

S.X.Zamanova, N.M.Mammadova

POSTKOVID SYNDROME

Keywords: *post-covid syndrome, COVID-19 virus, memory, attention deficit, odor and taste disturbances, nervous system activity, disease symptoms, diagnosis of COVID-19, artificial lung ventilation, polyneuropathy*

The COVID-19 disease is dangerous not only in the acute phase of the course of the disease, but also after, since it affects many organs and systems of the body.

The consequences of coronavirus are called post-covid syndrome, which in 2020 was officially included in the international classification of diseases (ICD-10).

Studies have shown that approximately 50% of COVID-19 cases are accompanied by neurological disorders. Dizziness and pain, confusion, partial or complete loss of smell and taste, albeit temporary, are symptoms that are often detected with SARS-CoV-2 and indicate brain disorders. This is a serious problem that affects the further mental state of a person and can cause prolonged depression, anxiety, memory impairment, and also significantly increase the risk of stroke.

Bu gün heç kimə sirr deyil ki, COVID-19 xəstəliyi təkcə xəstəliyin gedişatının kəskin mərhələsində deyil, həm də sağaldıqdan sonra da orqanizmin bir çox orqan və sistemlərinə təsir göstərdiyinə görə təhlükəlidir. Koronavirusun orqanizmin hansı orqan və sistemlərinə təsir etdiyi hələ də, aydınlaşmayıb. Bəzi hallarda COVID-19-un müəyyən bir orqanın zədələnməsinə səbəb və nəticə olduğu qeyd edilir. Bundan əlavə, virus daim mutasiya edir, müxtəlif ştamlar xəstəliyin gedişatına müxtəlif yollarla təsir edir və bədənin müxtəlif orqanlarını və sistemlərini daha güclü zədələyir [2].

Koronavirusun nəticələri 2020-ci ildə rəsmi olaraq xəstəliklərin beynəlxalq təsnifatına (ICD-10) daxil edilmiş və postkovid sindromu adlanır [2].

COVID-19 xəstəliyindən sonra insanlarda dörd həftədən başlayaraq uzun zaman davam edə bilən post-kovid sindromu müşahidə edilir. Sindromun əsas əlamətləri şiddətli zəiflik, döş qəfəsində ağırlıq, natamam nəfəsalma hissi, baş ağrıları, oynaq və əzələ ağrıları, tərləmə, taxikardiya, yuxu pozğunluğu, depressiya, idrakin zəifləməsi və termorequlyasiyanın pozulmasıdır. Xəstələr təşviş hissindən, tez-tez ağlamaqdan, əsəbilikdən, tez-tez hövsələdən çıxmaqdan, onlara məxsus olmayan qeyri-adi davranış pozğunluğundan da şikayətlənirlər. COVID-19 keçirdikdən sonra xəstələr üçün ünsiyyət zamanı söz tapmaq çətinləşir. Bəzən gün ərzində yerinə yetirdikləri işləri xatırlarkən belə, müəyyən saatlarda nə baş verdiyini xatırlamır. Elə olur ki, həyatının bəzi

dövləri unudulur - bir il və ya daha çox. Nəticə olaraq bəzən qoxu və dadın pozulması, saç tökülməsi, dişlərin tökülməsi, müxtəlif xroniki narahatlıqlar, dəri reaksiyaları və s. də ola bilər.

İnfeksiyanın özü sinir liflərini zədələyir, polineyropatiya baş verir, şiddətli neyromialgiyalar, xüsusilə də bel ağrısı, ombalardan başlayaraq, baldıra qədər, ayaqların xarici səthində, heç bir şeylə sakitləşməyən ağrılar müşahidə edilir, üstəlik, bu tez-tez baş verən bir simptomdur. Zaman və məkanda oriyentasiya ilə bağlı problemlərə, eləcə də bütövlükdə idrak pozğunluğuna gəlincə, bu, xəstəlik zamanı adi haldır, təəssüf ki, psixosomatik komponentlərlə, stress və qorxu ilə əlaqələndirilir. Bu, arterial təzyiğin qalxmasına səbəb olur, damar problemləri riskini artırır və xroniki işemiyanın dekompensasiyasına və ya kəskin işemiyaya səbəb ola bilər.

Covid xəstəliyi orta və ya ağır formalarda keçirsə, bu zaman adətən pnevmoniya olur. Öz növbəsində, pnevmoniya tənəffüs çatışmazlığı və tamamilə bütün orqanların oksigen aclığı vəziyyətidir. Eyni zamanda sübut edilmişdir ki, istənilən yoluxucu agent, istər bakteriya, istərsə də virus olsun, mərkəzi sinir sisteminə və periferik sinir sisteminə ciddi təsir göstərir. Beynin mərkəzi funksiyalarına olan toksik təsirlərə görə beyin toxuması zədələnmə bilər, bunun nəticəsində beyin ödemi yarana bilər.

Həmçinin, orqanların fəaliyyətindəki pozğunluqlar anti-covid terapiyasının nəticəsi də ola bilər: xəstəlik orta və ağır formalarda baş verdikdə, müalicə zamanı sitostatiklər, bir neçə qrup antibiotiklər və güclü antiviral terapiya kimi zəhərli dərmanlar istifadə olunur. Təəssüf ki, bu dərmanların yan təsirləri də var [3].

Koronavirus infeksiyasına yoluxduqdan sonra xəstələr təkcə ümumi zəiflikdən deyil, həm də postkovid sindromunun yuxarıda göstərilən nevroloji təzahürlərindən şikayətlənirlər. Hətta bəzən qıcolma və insult kimi ciddi ağrılaşmalara da rast gəlinir. Koronavirustan sonra qismən yaddaş itkisi də nadir hal deyil.

Bu gün bu kimi halların səbəbinin virusun təbiəti ilə əlaqəli olduğu güman edilir.

SARS-CoV-2 mərkəzi sinir sisteminə iki yoldan biri ilə daxil olur: birincisi, ACE (angiotenzin çevirici ferment) köməyi ilə damarlar vasitəsilə qan dövranına və beləliklə sinir sisteminə düşür. İkincisi, daha çox yerli olaraq kəllənin xəlbir sümüyü vasitəsilə (paranasal sinuslara) birbaşa sinir toxumasına nüfuz edir, ehtimal ki, COVID-19 olan xəstələrinə baş verən qoxu pozğunluğunun inkişafı bununla əlaqədardır.

Hər hansı bir virus kimi, koronavirus da kapilyar qan axınına mənfi təsir göstərir. Qan axınının pisləşməsi səbəbindən beyin əslində ac qalır və yenidən xəstələnmən hər bir insan tez yorulur və istirahət üçün daha çox vaxt lazım gəlir.. Bu günə qədər alimlər virusun beynə necə hücum etdiyini dəqiq bilmirlər və

müxtəlif versiyalar irəli sürürlər: virus beyin hüceyrələrini birbaşa zədələyir və ya dolayı yolla, antitellərin köməyi ilə. Bundan əlavə, ağciyərlərin tam gücü ilə işləməməsi səbəbindən beyin oksigen çatışmazlığından zədələnmə bilər [3].

Buna baxmayaraq elm adamları bir neçə faktı təsdiqlədilər:

- Virus tərkibində olan S-zülalı vasitəsilə insan orqanizminə sinir uclarında, yəni qoxu epiteli yaxınlığında yerləşən ACE 2 (angiotenzin çevirici ferment) reseptorları ilə qarşılıqlı əlaqəyə girərək daxil olur.

- Xəstəlik prosesi toxumaların iltihabı ilə müşayiət olunur ki, bu da neyronların degenerasiyasına gətirib çıxarır - sonuncular ölür, aralarındakı əlaqələr məhv olur.

Aparılan ədqiqatlar koronavirusun təəssüf ki, insan beyninə ciddi təsir göstərə biləcəyi qənaətinə gətirib çıxardı. Bu o deməkdir ki, xarakterik simptomlar müşahidə olunarsa və problemlərin olması diaqnostika ilə təsdiqlənsə, coviddən sonra sinir sisteminin bərpası sadəcə zəruridir.

Alimlər həmçinin aşkar ediblər ki, COVID-19 beyin qabığına qan damarlarına mənfi təsir göstərir. Təbii qan-beyin baryerini pozur, yaxınlıqdakı toxumaları toksinlərin və mikroorqanizmlərin təsirinə məruz qoyur. Bu da, hipotenziv və ya anosmiyanın yaranması ilə sübut olunur.

Xəstə olanların MRT testləri də çox vaxt mikro-insultların və leykoensefalopatiyanın baş verdiyini göstərir (yəni insanlarda ağ maddə zədələnir). Nəhayət, diaqnostika göstərir ki, virus hüceyrə qocalmasına səbəb ola bilər və buna görə də dağınıq skleroz və ya idiopatik parkinsonizm sindromu kimi neyrodegenerativ patologiyaları sürətləndirir. Aparılan tədqiqatlar MRT və ya ensefalogrammaya əsasən həkimlər belə qənaətə gəlmişlər ki, adətən beyin müxtəlif paylarında, xüsusilə də gicgah payında dəyişikliklər baş verir və buna görə də qoxuların və dadların tanınması, nitqin qavranılması və təhlili üçün cavabdeh olan mərkəzlərə təsir göstərir.

Virusun neyrotrop təbiəti müxtəlif pozğunluqlara səbəb olur.

Alimlər müəyyən ediblər ki, SARS-CoV-2 yüksək dərəcədə neyrotropikdir, yəni sinir hüceyrələrini aktiv şəkildə yoluxdurur, ona görə də orqanizm onunla mübarizə aparmaq üçün qan dövrəni sistemindən immun cavab hüceyrələrini cəlb edir və bu, müxtəlif fəsadlara səbəb ola bilər. Ən ciddi problemlərdən biri Guillain-Barre sindromudur ki, burada immun reaksiya müşahidə olunur, yəni orqanizm öz hüceyrələrini məhv edir və nəticədə həssaslıq tədricən itirilir və əzələ zəifliyi müşahidə olunur.

İltihabi proseslər və beyində qan təchizinin pisləşməsi fonunda serebrovaskulyar xəstəlik inkişaf edir. Coviddən sonra qan təzyiqinin yüksəlməsi və başgicəllənmə hissi ən çox rast gəlinən ağrılaşmalardandır.

Koronavirus infeksiyasından sonra koqnitiv pozğunluqlar da mümkündür: yaddaş pisləşə bilər, unutmazlıq yaranır, diqqətin cəmlənməsi azalır, oriyentasiyanın pozulması, vegetativ reaksiyanın digər formaları və

s.. Bu da başa düşüləndir: insanlar xəstəlikdən yorğun çıxırlar, uzun müddətə sağalırlar. Əksər insanlar COVID-19-dan sonra aşağı əhval-ruhiyyə, narahatlıq və ya hətta depressiya yaşayırlar.

Qoxuları qavramaq qabiliyyətinin pisləşməsi iştaha pis təsir edir: yeməklərin dadı pozulur və ya tamamilə yox olur, yeməkdən əvvəlki kimi ləzzət almaq olmur. Nəticədə, əhval-ruhiyyə ciddi şəkildə və uzun müddət pisləşir, hətta bu vəziyyət depressiyaya çevrilə bilər. Bunun fonunda ağırlaşma riski artır.

Ağır hallarda, mərkəzi sinir sistemi əhəmiyyətli dərəcədə zədələnir, bu da aşağıdakı pozğunluqlara səbəb olur: delirium; hallüsinasiyalara (qarabasma); şüurun bulanması (dəyişikliyi).

Əslində, belə desək, infeksiya psixikamızın “müqavimətini” və beynin fizioloji göstəricilərini azaldır.

Bəzi elm adamları idrak və digər pozğunluqların yaranmasının səbəbini bədənin intoksikasiyası ilə əlaqəli olduğunu irəli sürürlər. Bu nəzəriyyə araşdırılır, lakin bu nəzəriyyənin əleyhinə olan müddəaya görə hətta xəstəliyi yüngül keçirən xəstələr belə sonradan bir neçə ay ərzində zəiflik yaşaya bilər. İnsanın koqnitiv qabiliyyətləri yüngül formada keçirilən COVID-19 hadisəsindən sonra da pisləşə bilər. Xüsusilə, beyində insanların diqqətini cəmləşdirməyə, hərəkətləri planlaşdırmağa və yeni məlumatları yadda saxlamağa mane olan dəyişikliklər mütəxəssisləri çox narahat edir.

Xəstəliyin orta ağırlıq dərəcədə keçirən xəstələrdə, xəstəliyin nəticələri insult keçirmiş xəstələrin vəziyyəti ilə müqayisə edilə bilər. Süni ağciyər ventilyasiyası (ALV) cihazlarına qoşulanlar üçün beyin fəaliyyətindəki azalma xüsusilə ağır nəticələrə səbəb olur.

Koronavirusdan ən çox təsirlənən funksiyalar məntiqli düşünmək, planlaşdırmaq və konsentrasiya etmək qabiliyyətidir. Bundan əlavə, zəka səviyyəsi bərpa olunmur [4].

Koronavirusdan sonra mərkəzi sinir sisteminin zədələnməsinin ən xarakterik xüsusiyyətləri aşağıdakı siyahıda göstərilmişdir:

- başgicəllənmə və yanaşı olaraq baş ağrısı
- ürəkbulanma və zəiflik;
- qoxu və dad hissələrinin pozulması;
- ensefalit və meningitləri;
- epilepsiya tutmaları;
- diqqətin pisləşməsi, konsentrasiyanın pozulması;
- yuxusuzluq, halüsinasiyalar, delirium;
- narahatlıq hissi, sayrışan hallar
- şüurun bulanması;
- mielit və polineyropatiya;
- qansızmalar, işemik beyin infarktları.

Uzun sürən depressiya və panik atak ayrı bir kateqoriyaya daxil edilməlidir.

Post-COVID sindromunun bir sıra simptomları insanın xəstəlik zamanı aldığı stressin təsiri ilə də bağlıdır. Sosial amil də xüsusi diqqətə layiqdir ki, bu da psixi tarazlığı pozmağa və problemlər yaratmağa qadirdir. Mütəxəssislərin fikrincə, söhbət təkcə həyat tərzində dəyişiklik deyil, işini itirmək və yeni reallığa uyğunlaşma ilə bağlı qorxuların yaranmasındadır. Qapanma dövründə oflayn rejimdən onlayn həyat rejiminə kütləvi keçid baş verdi. Belə hallarda insanın idrak funksiyaları yenidən qurulur, lakin onların həmişə düzgün şəkildə yenidən qurmağa vaxtı olmaya bilər.

Bu şərtlərdə narahatlıq qaçılmazdır, xüsusən evdə qalmağa məcbur olduqda, ünsiyyətin olmaması, yüzlərlə məhdudiyət, özü və yaxınları üçün qorxu və s. Bədən buna uyğun reaksiya verir: böyrəküstü vəzilər melatonin və serotoninin müsbət təsirlərini neytrallaşdıran stress hormonu kortizol istehsal edir. Kifayət qədər uzun müddət istehsal edildikdə, depressiyaya çevrilən fobiyalar və nevrozlar yaranır. Əgər insan təsirəqapılındırsa o, COVID-19-un qayıdışı əlamətlərini axtarmağa başlayır, panik ataklardan və yuxu pozğunluğundan əziyyət çəkir [4].

Alimlər maqnit rezonans tomoqrafiyasından istifadə edərək xəstələrin sinir sisteminin vəziyyətini izləyiblər [5].

Aparılan tədqiqatlar göstərdi ki, sağaldıqdan iki ay sonra belə xəstələrin yarısından çoxu müxtəlif şüur və davranış pozğunluqlarından əziyyət çəkir. Xüsusilə, onların 16%-nin qısamüddətli yaddaş, konsentrasiya və məlumatların qavranılması ilə bağlı problemləri rast gəlir. Digər 6% hər biri görmə pozğunluğu və digər koqnitiv pozğunluqlardan şikayətlənirdi və xəstələrin təxminən 25%-də bu simptomların müxtəlif kombinasiyaları müşahidə edildi.

Eyni zamanda, bu cür pozğunluqlar tədricən - növbəti on aylıq müşahidələr ərzində xəstələrin təxminən 17% -ində yox oldu. Filippi və həmkarları ümid edirlər ki, gələcək tədqiqatlar COVID-19-un ağır formalarını keçirmiş digər xəstələrdə şüur və yaddaş funksiyalarının necə bərpa olunacağını anlamağa kömək edəcək [5].

Uzun müddət davam edən covid təkcə zehni funksiyaların azalması ilə deyil, həm də biokimyəvi dəyişikliklərlə müşayiət olunur. Avstraliyalı immunoloqlar 80 faiz ehtimalla uzun müddət davam edən COVID-19 diaqnozu üçün istifadə edilə bilən beş qan biomarkerini müəyyən ediblər.

Yuxarıda yazılanlar Koronavirusun, təəssüf ki, insan beyninə ciddi təsir göstərə biləcəyi qənaətinə gətirib çıxarır. Bu o deməkdir ki, xarakterik simptomlar müşahidə olunarsa və problemlərin olması diaqnostika ilə təsdiqlənərsə, coviddən sonra sinir sisteminin (CNS) bərpası sadəcə zəruridir. İlk növbədə, beynin funksiyalarını obyektiv və hərtərəfli qiymətləndirmək, düzgün diaqnoz qoymaq və uyğun bir reabilitasiya proqramını tərtib etmək

lazımdır. Alınan məlumatlara əsasən, mütəxəssis koviddən sonra sinir sisteminin necə bərpa olunacağına qərar verəcək və xəstənin gələcəkdə ciddi şəkildə riayət etməli olduğu müalicə planını təyin edəcək. Dəyişikliklər vaxtında aşkar edilərsə, o zaman tam həyata daha tez qayıtmaq mümkün olacaq. Və əksinə: yoxlamanın gecikdirilməsi ağırlaşmalarla doludur və öz-özünə qoyulan diaqnoz tamamilə yolverilməzdir (və hətta təhlükəlidir).

ƏDƏBİYYAT

1. <https://www.rbc.ru/society/30/11/2020/5fc06a559a79470339cc18b8>
2. <https://academic.oup.com/braincomms>
3. <https://www.tatar-inform.ru/news/koronavirus-vs-mozg-pocemu-virus-tak-silno-vliyaet-na-celoveceskii-razum-i-kak-privest-5833762>
4. <https://www.thelancet.com/>
5. <https://jamanetwork.com/journals/jamanetworkopen/fullarticle/2782531>

Redaksiyaya daxil olub 09.10.2021

UOT 549.67: 544.47: 547.514.7

M.Y.Abbasov

*Akademik M.Nağiyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu
abbasov.mahir@mail.ru*

**TƏBİİ KLİNOPTİLOLİTİN {Cu²⁺ (0.5 küt.%), Zn²⁺ (0.2 küt.%),
Co²⁺ (0.1 küt.%), Cr³⁺ (0.1 küt.%)} KATIÖNLARI İLƏ ƏMƏLƏ
GƏTİRDİYİ KATALİZATORUN TSİKLOPENTAN VƏ
METİLSİKLOPENTANIN SELEKTİV OKSİDLƏŞDİRİCİ
DEHİDROGENLƏŞMƏSİNDƏ KATALİTİK AKTİVLİYİNİN
ÖYRƏNİLMƏSİ**

*Açar sözlər: Tsiklopentan, Metilsiklopentan, tsiklopentadien, 1,3-
metilsiklopentadien, klinoptilolit*

Naften karbohidrogenlərinin katalitik oksidləşdirici dehidrogenləşməsi olduqca əhəmiyyətli mövzulardan biridir. Bu reaksiyaların istiqaməti bir neçə çətin nəzarət olunan parametrlərin düzgün seçilməsindən əsaslı şəkildə asılıdır. Qoyulmuş təcrübələrin müxtəlifliyi sonda məqsədli məhsulların sintezi üçün vacib olan uyğun katalizatorun dizayn edilməsinə gətirib çıxarmışdır. Reaksiya mexanizminin öyrənilməsi sübut etdi ki, sintez olunmuş katalizator tsiklopentan və metilsiklopentan cütünü üçün reaksiya yoluna nəzarət olunmasında və optimal şəraitin seçilməsində olduqca vacibdir. Zn metalının katalizatora əlavə olunması beş üzvlü həlqənin dehidrogenləşməsinə və reaksiyanın alitsiklik dien karbohidrogenlərinin alınması istiqamətində getməsinə sabit saxlayır. Tsiklopentan molekulunda zəncirin qırılmasının və metil-tsiklopentan molekulunda dərin dehidrogenləşmənin getməsinə qarşısını alır.

М.Я.Аббасов

**ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА,
ОБРАЗОВАННОГО ПРИРОДНЫМ КЛИНОПТИЛОЛИТОМ
С КАТИОНАМИ {Cu²⁺ (0.5 мас.%), Zn²⁺ (0.2 мас.%), Co²⁺ (0.1 мас.%),
Cr³⁺ (0.1 мас.%)} ПРИ СЕЛЕКТИВНОМ ОКИСЛИТЕЛЬНОМ
ДЕГИДРИРОВАНИИ ЦИКЛОПЕНТАНА И МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНА**

*Ключевые слова: циклопентан, метилциклопентана, циклопентадиена,
1,3-метилциклопентадиена, клиноптилолит*

Каталитическое окислительное дегидрирование нафтяных углеводородов, одна из важнейших тем. Направление этих реакций во многом зависит от правильного выбора нескольких трудноуправляемых параметров. Разнообразие проведенных экспериментов привело к созданию подходящего

катализатора, который важен для синтеза конечных продуктов. Изучение механизма реакции доказало, что синтезированный катализатор очень важен в регулировании пути реакции и выборе оптимальных условий для цикlopentана и метилциклопентана. Добавление металлического цинка к катализатору стабилизирует дегидрирование пятичленного кольца, и протекание реакции в сторону образования алициклических диеновых углеводородов.

M.Y.Abbasov

A STUDY OF CATALYTIC ACTIVITY OF CATALYST NATURAL CLINOPTILOLITE BY { Cu²⁺ (0.5 mas.%), Zn²⁺ (0.2 mas.%), Co²⁺ (0.1 mas.%), Cr³⁺ (0.1 mas.%) } THESE CATIONS FOR SELECTIVE OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF CYCLOPENTAN AND METHYLCYCLOPENTAN

Keywords: *Cyclopentane, Methylcyclopentane, cyclopentadiene, 1,3-methylcyclopentadiene, clinoptilolite.*

Catalytic oxidative dehydrogenation of naphthenic hydrocarbons is one of the most important topics. The pathway of these reactions depends largely on the correct selection of several difficulties to control parameters. The variety of experiments has led to the design of a suitable catalyst, which is important for the synthesis of target products. The study of the reaction mechanism proved that the synthesized catalyst is very important for the control of the reaction path and the selection of optimal conditions for the cyclopentane and methylcyclopentane pairs. The addition of Zn metal to the catalyst stabilizes the dehydrogenation of the five-membered ring and the reaction proceeds to produce alicyclic diene hydrocarbons. Prevents chain breakage in the cyclopentane molecule and deep dehydrogenation in the methylcyclopentane molecule.

Giriş

Vulkanik-çökmə süxurların əsasını təşkil edən mineral klinoptilolit (CL), heulandit seolit qrupuna aiddir. Cədvəl 1-ə əsasən mineroloji, kimyəvi, fiziki, morfoloji, mexaniki, və ion mübadiləsi xüsusiyyətlərinə dair məlumatlara əsasən dünyada nə qədər əhəmiyyətli olduğu haqqında fikir söyləməyə əsas verir [1].

İlkin məlumatlara görə təbii klinoptilolit və mordenit əsasında hazırlanmış katalizatorlar tsiklopentan və metiltsiklopentan molekulundan alitsiklik dien karbohidrogenlərinin alınması istiqamətində oksidləşdirici dehidrogenləşməsində aktivlik göstərirlər. Ehtimala görə, tsiklopentanın və metiltsiklopentanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsi zamanı sıxlaşma məhsullarının əmələ gəlməsi nəticəsində katalizatorun səthi yüksək sürətlə dezaktivləşir. Yalnız xrom kationları ilə modifikasiya olunmuş katalizator nümunələri üzərində metiltsiklopentanın benzola oksidləşdirici dehidroizomerləşməsi sürətini artırır.

Cədvəl 1

Klinoptilolit tipli təbii seolit haqqında məlumatlar toplusu

Mineral kompozisiyası		Kimyəvi kompozisiyası		Fiziki və mexaniki xassəsi	
Klinoptilolit	84%	SiO ₂	65,0-71,3%	Yumuşalma temperaturu	1260 ⁰ C
Kristobalit	8%	Al ₂ O ₃	11,5-13,1%	Ərimə temperaturu	1340
Talk gil	4%	CaO	2,7-5,2%	Sıxılma gücü	33 Mpa
Plaqioklaz-lar	3-4 %	K ₂ O	2,2-3,4%	Xüsusi çəkisi	2200-2440 kg /m ³
Rutil	0,1-0,3%	Fe ₂ O ₃	0,7-1,9%	Həcmi çəkisi	1600-1800 kg/m ³
Kvars	İzləri	MgO	0,6-1,2%	Görünüş və qoxusu	Boz-yaşıl,iysiz
İon mübadiləsi xassəsi		Na ₂ O	0,2-1,3%	Effektiv məsamələrin diametri	0,4nm(4A ⁰)
Ca ²⁺	0,64-0,98 mol/kg	TiO ₂	0,1-0,3%	Nisbi sıxlıq	70 %
Mg ²⁺	0,06-0,19 mol/kg	Si/Al	4,8-5,4%	Parlaqlıq	70%
K ⁺ /Na ⁺	0,22-0,45/0,01-0,19 mol/kg			Ph	6,8-7,2
İonların selektivliyi					
Cs ⁺ > NH ₄ ⁺ > Pb ²⁺ > K ⁺ > Na ⁺ > Ca ²⁺ > Mg ²⁺ > Ba ²⁺ > Cu ²⁺ > Zn ²⁺					

Tsiklopentan molekulun aktivasiyası zamanı ilkin olaraq tsiklopenten, pentan və digər hidrogenləşmə məhsulları alına bilər. Dehidrogenləşmə məhsulu olan tsiklopentenin selektivliyi kationların yüklənməsinə nisbətən təxminən xəttidir. Metilsiklopentandan istifadə olunanda reaksiyanın aktivliyi dehidrogenləşmə məhsulu kimi metilsiklopenteni, əsas halqanın açılması və izomerləşmə məhsulları kimi tsikloheksen və benzol həmçinin heksanı verir [2].

Material və metodlar

Təbii klinoptilolitə 0.5% Cu²⁺, 0.2% Zn²⁺, 0.1% Co²⁺ və 0.1% Cr³⁺ kationlarının daxil edilməsi tsiklopentan, metilsiklopentan molekulunun tsiklopentadien və 1.3 metil– tsiklopentadienə oksidləşdirici dehidrogenləşməsi üçün effektiv katalitik sistem əmələ gətirir ki, bu da metal ionlarının tədqiq olunan reaksiyada bilavasitə iştirak etdiyini göstərir [3].

Klinoptilolit molekulunda mübadilə kationlarının dörd tip lokallaşmış mərkəzi yerləşir; bunlar M₁ mərkəzi A kanalında, M₂ mərkəzi B kanalında, M₃

C kanalında axis oxu boyunca pentatsiklik həlqənin mərkəzində və M₄ isə A kanalının əksi istiqamətdə mərkəzdə yerləşir [4; 5]. Alınmış fraksiya 300°C temperaturda, (15 ml/dəq) hava axını altında, 3 saat müddətində termiki işlənmişdir. Katalizator 300°C temperaturda 2 saat müddətində (10ml/dəq) H₂ qazı ilə reduksiya etdirilir, səbəb yığılan karbonun qarşısını almaqdır. Reaksiya 320-400°C temperaturda və atmosfer təzyiqli altında aparılmışdır.

Nəticələr və onların müzakirəsi

Nəzəri məlumatlara görə deyə bilərik ki, C-H rabitəsinin dissosiasiyası ilə karbohidrogen molekulunun aktivləşməsi katalizator səthinin nukleofil mərkəzlərinin iştirakı ilə baş verir. Diqqət yetiriləsi əsas məqam əlavə edilən metal kationlarının promotorlaşdırıcı təsirinin mexanizminin olduqca mürəkkəbliyidir. Seolitin mineralının quruluşundan asılı olaraq tsiklopentanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsinə təsiri tədqiq edilərkən, ilk öncə seolitin başlanğıc katalitik aktivliyi öyrənilmiş və nəticələri cədvəl 2, cədvəl 3-də ətraflı qeyd edilmişdir. Cədvəldən göründüyü kimi seolitlərin ilkin qələvi-torpaq kation formaları üzərində aparılmış təcrübələrin nəticələri qeyd edilmişdir.

Cədvəl 2

Seolit mineralının ilkin formaları üzərində tsiklopentanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsi (T=380°C, V=2000 saat⁻¹, tsiklopentan: O₂ = 2 : 1)

Seolit	X (konversiya) %	S (selektivlik) %	Reaksiya məhsullarının çıxımı, %		
			C ₅ H ₈	C ₅ H ₆	CO ₂
NaX	18,9	—	—	—	18,9
NaY	16,5	—	0,8	—	15,7
NaA	12,9	1,6	2,6	0,2	10,1
Mordenit	6,4	6,3	4,4	0,4	1,6
Klinoptilolit	8,2	7,3	7,5	0,6	0,1

Cədvəl 3

Seolit mineralının ilkin formaları üzərində metilsiklopentanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsi (T=360°C, V=1500 saat⁻¹, metilsiklopentan: O₂:N₂=1,74:1:3,72)

№	Seolit	X, %	S, %	Reaksiya məhsullarının çıxımı, %						
				Tsiklo-pentən	Tsiklo-pentadien	Metilsiklo-pentən	Metilsiklo-pentadien	Tsiklo-heksen	Ben-zol	CO ₂
1	Na Y	16,3	-	-	-	-	-	0,7	1,9	13,7
2	Na X	12,1	-	0,2	-	0,1	-	0,5	1,4	9,9
3	Na A	17,7	7,3	4,5	0,6	5,8	1,3	0,9	1,1	3,5

Məlum olmuşdur ki, darməsəmali seolitlərdə kiçik daxili səthin (8,0–20,0 m²/q) və kiçik məsələlərin olması imkan verir ki, (4,2–4,9 Å) tsiklopentan molekulunun oksidləşdirici dehidrogenləşməsi prosesi səthdə getsin. Cədvəl 2-dən görüldüyü kimi tsiklopenten və tsiklopentadienin çıxımı klinoptilolit mineralında daha çoxdur. Reaksiya şəraiti 380°C temperaturda, 2000 saat⁻¹, həcmi sürətində və tsiklopentan: O₂=2:1 mol nisbətində ilkin təbii klinoptilolit seoliti üzərində 7,3% selektivliklə 7,5% tsiklopenten alınır. Bu zaman tsiklopentanın konversiyası isə 8,2% olur.

Tsiklopentandan fərqli olaraq metiltsiklopentan molekulunda yan zəncirdə metil qrupunun olması ilə səciyyəlidir. Metil qrupunun olması molekulun əlavə məhsulların alınmasına səbəb olur. Beləki molekulunda həlqənin böyüməsi, metil qrupunun qırılması halları baş verir ki, nəticədə aralıq məhsulların alınması ilə müşahidə olunur. Metil qrupunun həlqədən ayrılması imkan verir ki, sərbəst tsiklopentil radikalı katalizator səthində yerləşən kationlarla görüşüb tsiklopenten və tsiklopentadienə qədər oksidləşdirici dehidrogenləşməyə məruz qalsın. Eyni zamanda həlqənin böyüməsi sonrakı mərhələdə tsikloheksenin alınmasına gətirib çıxarır. Beləlikə katalizator səthində yaranan sıxlıq dərin oksidləşmənin qarşısını alır və reaksiyanın məqsədli dien karbohidrogenlərinin alınması istiqamətində yönləndirilməsinə səbəb olur.

Cədvəldən 4-dən görüldüyü kimi, katalizatorun tərkibinə daxil edilmiş kationların optimal qatılığı (Cu²⁺—0,5%; Zn²⁺—0,2%; Co²⁺—0,1%; Cr³⁺—0,1%) və reaksiyanın optimal şəraiti tsiklopentan üçün temperatur T= 320-390⁰ C, həcmi sürət $v = 500-2500$ ssat⁻¹, reagentlərin parsial təzyiqi $P_{C_5H_{10}} = 0.273 - 0.5641$ atm, $P_{O_2} = 0.0768 - 0.1540$ atm, $G_{cat} = 1.78$ gr, $V_{cat} = 3$ sm³, metiltsiklopentan üçün temperatur T=320-360⁰C, həcmi sürət $v = 500-2000$ saat⁻¹, reagentlərin parsial təzyiqi $P_{C_6H_{12}} = 0.2196 - 0.3199$ atm, $P_{O_2} = 0.1438 - 0.1659$ atm, $G_{cat} = 1.78$ gr, $V_{cat} = 2$ sm³ kimidir. Tsiklopentadien və 1,3-metiltsiklopentadien çıxımı isə müvafiq olaraq 12,1% və 42,3% olmuşdur.

Cədvəl 4-dən görüldüyü kimi temperaturu 320-dən 380°C-yə qədər yüksəltildikdə tsiklopentadienin çıxımı fasiləsiz olaraq artır və 390°C-də çıxım 12,1 % çatır, daha yüksək temperaturlarda isə demək olar ki, praktiki dəyişiklik müşahidə olunmur. Tədqiq olunmuş temperatur intervalında temperatur artdıqca karbon qazının çıxımı artır. Bu onunla əlaqədardır ki, tsiklopenten və tsiklopentadienlə yanaşı paralel olaraq tam oksidləşmə prosesi də gedir. Həcmi sürəti 500-dən 2500 saat⁻¹ qaldırdıqda tsiklopentadienin çıxımı artır. Bu kontakt müddətinin azalması ilə əlaqələndirilir. Cədvələ nəzər salsaq görərik ki, tsiklopentenin faizi tsiklopentadienin faizindən asılı olmadan dəyişir. Bu deyilənlər bir daha sübut edir ki, reaksiya ardıcıl mərhələ üzrə getmir.

Cədvəl 4

Tsiklopentan və metilsiklopentanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsi misalında, reaksiyanın kinetik qanunauyğunluqlarının təcrübə məlumatlarına əsasən verilməsi

Reagentlərin Parsial təzyiqi, <i>atm</i>	Mol miqdarı (<i>mol/saat</i>)			Həcmi sürət, <i>v, saat⁻¹</i>	Temperatur <i>T, °C</i>	Konversiya <i>X, %</i>	Reaksiya məsullarının miqdarı, %					
	$n_{6H_{12}}^0$	$n_{O_2}^0$	$n_{N_2}^0$				Tsiklo- pentadien	Metilsik- loptadien	Metilsik- loptadien	Tsiklo- heksen	Benzol	Karbon qazı
0,27	0,15	0,017	0,01	0,037	320	34,9	-	9,0	14,6	6,0	-	5,0
0,27	0,15	0,017	0,01	0,037	360	48,1	0,6	13,7	17,5	7,4	1,9	5,6
0,32	0,14	0,035	0,016	0,060	320	50,8	2,7	13,9	18,8	5,9	3,4	3,0
0,32	0,14	0,035	0,016	0,060	360	58,0	3,8	16,3	22,7	6,3	3,0	3,5
0,28	0,15	0,045	0,024	0,089	320	60,5	3,9	14,4	27,2	4,5	2,6	2,7
0,28	0,15	0,045	0,024	0,089	360	74,6	3,6	17,0	42,3	4,3	2,0	3,9
0,22	0,17	0,045	0,034	0,126	320	43,7	2,7	13,2	15,9	4,6	2,7	2,7
0,22	0,17	0,045	0,034	0,126	360	58,4	2,1	15,8	20,4	5,5	4,9	6,3
Reagentlərin Parsial təzyiqi, <i>atm</i>	Mol miqdarı (<i>mol/saat</i>)			Həcmi sürət, <i>v, saat⁻¹</i>	Temperatur <i>T, °C</i>	Konversiya, <i>X, %</i>	Reaksiya məsullarının miqdarı, %					
$n_{5H_{10}}^0$	$n_{6H_{12}}^0$	$n_{O_2}^0$	$n_{N_2}^0$				Tsiklo- pentadien	Tsiklo- pentadien	Tsiklo- pentadien	Tsiklo- pentadien	Tsiklo- pentadien	Karbon qazı
0,32	0,077	0,019	0,005	0,035	390	14,8	0,8		5,6			8,4
0,29	0,149	0,037	0,018	0,068	320	19,8	14,7		3,2			1,9
0,29	0,149	0,037	0,018	0,068	390	13,4	3,8		6,6			3,0
0,27	0,154	0,065	0,037	0,136	320	6,6	1,8		3,9			0,9
0,27	0,154	0,065	0,037	0,136	390	30,7	8,9		12,1			9,7
0,56	0,149	0,084	0,042	0,156	370	13,1	6,6		4,9			1,6
0,56	0,149	0,084	0,042	0,156	390	15,4	15,4		7,3			3,1

ƏDƏBİYYAT

1. *Rehakova M., Cuvanova S., Dživak M., Rimar J., Gavalova Z.* Agricultural and agrochemical uses of natural zeolite of the clinoptilolite type. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 8 (2004) 397–404. doi:10.1016/j.cossms.2005.04.004
2. *Marc Garland., Alfons Baiker., and Alexander Wokaunt.* Alumina-Supported Platinum-Rhenium Dehydrogenation Catalysts: Influence of Metal Ratio and Precursors on Catalytic Behavior. Department of Industrial and Engineering Chemistry, Swiss Federal Institute of Technology, ETH-Zentrum, CH-8092 Zurich, Switzerland. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 30, 440-447, No. 3, 1991
3. *Aliyev A.M, Abbasov M.Y, Shabanova Z.A, Ali-zadeh G.A, Bahmanov M.F, Najaf-Guliyev U.M, Huseynova T İ.* “A study of the kinetics and mechanism of the selective oxidative dehydrogenation reaction of cyclopentane to cyclopentadiene-1,3 over modified zeolite catalysts”, *Azerbaijan Chemical Journal № 3 2018*, P.11-20.
4. *Боресков Г.К.* Гетерогенный катализ. М: Наука, 1986.300 с.
5. *Toyoshima I., Samorjai G.A.* Heats of chemisorptions of O₂, H₂, CO, CO₂ and N₂ on polycrystalline and single crystal transition metal // *Catal Rev.*1979. V.19.No 1. P.105-159.

Redaksiyaya daxil olub 04.10.2021

UOT 547.56.563.264

I.A.Cəfərov, K.O.İskəndərova
Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti
kemaleisva@mail.ru

2-BENZİLSULFANİLETANIN AMİNOMETOKSİ TÖRƏMƏLƏRİNİN SİNTEZİ VƏ XASSƏLƏRİ

Açar sözlər: 2-Benzilsulfaniletanol, ikili aminlər, Mannix kondensləşməsi aminometoksi törəmələr, İQ, ¹HNMR spektroskopiya, antimikrob aşqarlar

Üçkomponentli Mannix reaksiyası ilə 2-benzilsulfaniletanol, ikili aminlər və formaldehiddən 2-benzilsulfaniletanın yeni aminometoksi törəmələri sintez edilmişdir. Alınmış birləşmələrin tərkibləri və quruluşları element analizi, İQ, ¹HNMR – spektroskopiya və spektrometriya metodları ilə təsdiq edilmişdir. Birləşmələr sürtkü yağlarına antimikrob aşqar kimi sınaqdan keçirilmiş və onların mikroorqanizmlərin inkişafını effektiv şəkildə dayandırdığı müəyyən edilmişdir.

И.А.Джафаров, К.О.Искендерова

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АМИНОМЕТОКСИПРОИЗВОДНЫХ 2- БЕНЗИЛСУЛЬФАНИЛ ЭТАНА

Ключевые слова: 2-Бензилсульфанилэтанол, вторичные амины, конденсация Манниха, аминметоксипроизводные, ИК-, ¹НЯМР-спектроскопия, антимикробные присадки

Трехкомпонентной реакцией Манниха 2-бензилсульфанилэтанола, вторичных аминов и формальдегида синтезированы новые аминметоксипроизводные 2-бензилсульфанилэтана. Строение и структура полученных соединений доказаны при помощи методов элементного анализа. ИК-, ¹НЯМР-спектроскопии и масс-спектроскопии. Соединения испытаны в качестве антимикробных присадок к смазочным маслам и установлено, что они эффективно подавляют жизнедеятельность микроорганизмов.

I.A.Jafarov, K.O.Iskenderova

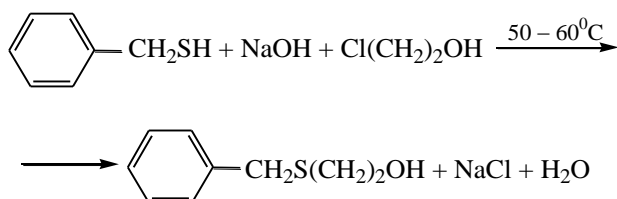
SYNTHESIS AND PROPERTIES OF AMINOMETOXY DERIVATIVES OF 2- BENZYL SULPHANYL ETHANE

Keywords: 2-benzylsulfanyletanol, secondary amines, aminomethoxy derivatives, Mannich condensation, IR-, ¹NMR- spectroscopy antimicrobial additives

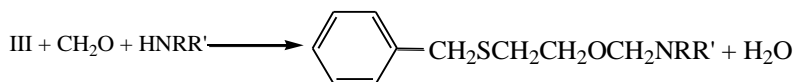
The three-component Mannich reaction of 2-benzylsulfanyl ethanol, secondary amines and formaldehyde synthesized new aminomethoxy derivatives of 2-benzylsulfanyl ethane. The construction and structure of the obtained compounds were proved using the methods of elemental analysis. IR-, ¹NMR- spectroscopy and methods of elemental mass spectroscopy. The compounds have been tested as antimicrobial additives in lubricating oils and are found that they effectively inhibit the vital activity of microorganisms.

Tərkibində azot və kükürd saxlayan üzvi birləşmələr elm və texnikanın müxtəlif sahələrində geniş tətbiq edilir [1]. Bu birləşmələr eyni zamanda bioloji aktiv maddələr kimi kənd təsərrüfatında və tibbdə istifadə olunur [2–4]. Həmin maddələrin yeni nümayəndələrinin əlverişli üsullarla və asan əldə edilən sintonlar əsasında sintezi elmi və praktiki cəhətdən aktualdır və hazırda da tədqiqatçıların diqqətini özünə cəlb edir [5; 6].

Qeyd edilən maddələrin sintezi və xassələrinin öyrənilməsi sahəsində apardığımız tədqiqatların davamı olaraq təqdim olunan işdə benzilsulfaniletanın aminometoksi törəmələrinin sintezi və xassələrinin öyrənilməsi şərh olunur. Bu məqsədlə əvvəlcə NaOH-ın suda 40%-li məhlulunun iştirakı ilə benzilmerkaptanla (I) 2-xloretanolun (etilenxlorhidrin) (II) qarşılıqlı təsir reaksiyası əsasında aşağıdakı sxem üzrə 2-benzilsulfaniletanol (III) sintez edilir [7–9].



Reaksiya 50–60⁰C temperaturda 3–4 saat müddətində aparılmışdır. Alınmış ilkin maddənin (III) çıxımı 72% təşkil edir. Sonra birləşmə III, formaldehid və müvafiq ikili aminlər (IV–VIII) arasında aparılan Mannix reaksiyası ilə (III) birləşmənin aminometoksi törəmələri (IX–XIII) sintez edilmişdir [10–12].



NRR' = Net₂(IV, IX); NBu₂(V, X); piperidino (VI, XI); morfolino (VII, XII); heksametilenimino N(CH₂)₆ (VIII, XIII).

2-Benzilsulfaniletanın aminometoksi törəmələrinin (IX–XIII) sintezi 45–55⁰C temperaturda 3 – 4 saat müddətində komponentlərin bərabər mol nisbətələrində aparılmışdır.

Sintez olunmuş maddələr (III, IX – XIII) spesifik iyə malik şəffaf mayelərdir, suda həll olmur, üzvi həlledicilərdə (aseton, dietilefiri, benzol, xloroform və s.) yaxşı həll olur. Həmin birləşmələrin fiziki – kimyəvi sabitləri və çıxımları cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1. Birləşmələrin (III, IX – XIII) fiziki – kimyəvi göstəriciləri

Maddələr	T _{qay} , °C (P, mm.c.s)	n _D ²⁰	ρ ₄ ²⁰	Çıxım	MR _D	
					tapılmış	Hesablanmış
III	136–138(1)	1.5692	1.1054	68	49.88	49.82
IX	144–146(1)	1.5458	1.0452	71	76.75	77.07
X	172–174(1)	1.5346	1.0104	78	95.31	95.56
XI	160–162(1)	1.5584	1.0785	72	79.37	79.66
XII	162–164(1)	1.5578	1.1234	74	76.71	76.78
XIII	166–168(1)	1.5562	1.0693	74	84.02	84.31

Cədvəldən görüldüyü kimi ən az çıxım (68%) birləşmə (III) sintezi zamanı müşahidə edilir. Ən yüksək çıxım (78%) 2-(benzilsulfanil)-1-(N,N-dibutilaminometoksi) etanın (X) sintezi zamanı müşahidə olunur. Digər birləşmələr (IX, XI- XIII) cədvəldə qeyd olunduğu kimi uyğun olaraq 71–74% çıxımla alınır.

Sintez edilmiş birləşmələrin adları, brutto formulları, element tərkibləri və İQ spektrlərinin göstəriciləri cədvəl 2-də verilmişdir.

Xammal kimi istifadə olunan maddələrin, sintez olunmuş birləşmələrin təmizliyi və reaksiya qalığının tərkibi QMX analiz üsulu ilə müəyyən edilmişdir. Birləşmələrin (III, IX- XIII) tərkib və quruluşları element analizi, İQ, ¹HNMR spektroskopiyaya və massspektrometriya üsulları ilə tədqiq və təsdiq edilmişdir. Maddə (III) İQ spektrində 3500 sm⁻¹ sahəsində OH qrupuna məxsus geniş udulma zolağı müşahidə olunur. Digər maddələrdə (IX- XIII) OH qrupu olmadığından onların İQ spektrində bu udulma zolağı müşahidə olunmur. IX – XIII birləşmələrin İQ spektrində karbon – azot (C – N) rabitəsinə məxsus olan udulma zolağı 1210 – 1100 sm⁻¹ sahəsində müşahidə olunur.

Sintez olunmuş maddələrin (IX. XIII) ¹HNMR spektrləri onlar üçün səciyyəvidir və quruluşlarını təsdiq edir. İlkin maddə kimi istifadə olunan spirtin (III) hidrosil qrupunun protonu 2.3 m.h. sahəsində sinqlet şəklində siqnal verir. Bütün maddələrin spektrlərində metil (CH₃) qruplarına məxsus protonlar 0.9-1.1 m.h. sahəsində multiplət şəklində siqnallar verir. Aminometoksi (CH₂N) qruplarının protonları multiplət şəklində 4.2–4.3 m.h.sahəsində, SCH₂ qruplarının protonları isə 2.5 – 2.8 m.h. sahəsində multiplət şəklində siqnallar verir.

Cədvəl 2. Sintez olunmuş maddələrin (III, IX–XIII) element analizi və İQ spektrlərinin göstəriciləri

Maddələr	Tapılmışdır,%				Formul	Hesablanmışdır,%				İQ spektr, ν, sm^{-1}
	C	H	N	S		C	H	N	S	
2-benzilsulfaniletanol (III)	64.08	7.14	–	18.98	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{OS}$	64.25	7.19	–	19.05	3500(OH) 2920(CH_3) 2840(CH_2) 730(C-S)
2-(benzilsulfanil)-1-(N.N-dietilaminometoksi)etan (IX)	66.17	9.08	5.49	12.57	$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{NOS}$	66.36	9.15	12.65	12.65	2930(CH_3) 2870(CH_2) 1200(C-N) 725(C-S)
2-(benzilsulfanil)-1-(N.N-dibutilaminometoksi) etan (X)	69.68	10.04	4.49	10.31	$\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{NOS}$	69.85	10.09	4.53	10.36	2940(CH_3) 2850(CH_2) 1210(C-N) 730(C-S)
2-(benzilsulfanil)-1-piperidinometoksi etan (XI)	67.71	8.78	5.25	12.02	$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NOS}$	67.88	8.83	5.28	12.08	2950(CH_3) 2840(CH_2) 1210(C-N) 720(C-S)
2-(benzilsulfanil)-1-morfolino-metoksi etan (XII)	62.72	7.86	5.21	11.92	$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{S}$	62.88	7.90	11.99	11.99	2920(CH_3) 2850(CH_2) 1100(C-N) 740(C-S)
2-(benzilsulfanil)-1-heksameti-leniminometoksi etan (XIII)	68.61	8.98	4.98	11.42	$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{NOS}$	68.78	9.02	5.01	11.47	2900(CH_3) 2850(CH_2) 1150(C-N) 730(C-S)

Maddə (III) mass-spektrində (elektron həmləsi ilə ionlaşma) m/z 224 (10%) olan molekulyar ion və onun parçalanma fraqmentləri: m/z 207 (100%) [$\text{M-OH}]^+$ və digər fraqmentlər müşahidə olunmuşdur.

Alınmış birləşmələr (IX- XIII) AMEA- nın Aşqarlar Kimyası İnstitutunda “M-11” markalı sürtkü yağına antimikrob aşqar kimi sınaqdan keçirilmişdir. Sınaq 28–30⁰C temperaturda 2 – 3 gün ərzində aparılmışdır. Test – kultur kimi bakteriyalardan (*Pseudomonas aeruginosa*) və göbələklərdən (*Aspergillus niger*, *Candida tropicalis*) istifadə olunmuşdur. Tədqiqat zamanı müqayisə üçün etalon kimi praktikada işlədilən 8- oksixinolindən istifadə edilmişdir. Yuxarıda göstərilən maddələr 0.5–1% qatılıqda mikroorqanizmlərin inkişafını dayandırır və etalona nisbətən daha yüksək təsirə malikdir. Bu zaman yağın istismar göstəriciləri isə pisləşmir. Tədqiq olunan birləşmələri yağlara antimikrob aşqar kimi tövsiyə etmək olar.

Təcrübi hissə

Sintez edilmiş maddələrin İQ spektrləri UR-20 markalı spektrometrdə 4000–400 sm^{-1} udulma zolağında. ¹HNMR spektrləri Bruker WP – 400 (400MHs) markalı spektrometrdə. CDCl_3 məhlulunda çəkilmiş. daxili standart kimi TMS – dən istifadə olunmuşdur. Mass – spektrlər VG–7070E markalı

(ionlaşma gərginliyi 70eV) mass-spektrometrdə alınmışdır. Maddələrin təmizliyinin tədqiqi 5%-li polietilenqlikolsuksinat hopdurulmuş “Dinoxrom P” ilə doldurulmuş 300×3 sm ölçülü kolonkada aparılmışdır. Qazdaşıyıcı heliumun sürəti 40 sm³/dəq. kolonkanın temperaturu 150⁰C. xromatoqraf LXM – 8MD. detektor – katarometr. Sintez olunmuş maddələrin “M – 11” sürtkü yağına antimikrob aşqar kimi sınağı qeyd olunan maddələrin yağda 0.5–1%-li qatılıqda məhlulu şəklində öyrənilmişdir. Maddələrin antimikrob xassələri istiliknəmli kamerada “lunki” üsulu ilə təyin edilmişdir. Təcrübələr 20–30⁰C temperaturda 2-3 gün ərzində aparılmışdır.

2-Benzilsulfaniletanol (III). Reaksiya kolbasına 31q (0.25 mol) α-toluoltilol (benzilmerkaptan) və 10 q (0.25 mol) natrium hidroksidin 15 q suda məhlulu (40%- li məhlul) daxil edilir. Qarışdırmaqla 50 – 60⁰C temperaturda damcı qıfı vasitəsi ilə 30 dəq müddətində 20.15q (0.5 mol) etilenxlorhidrin (2-xlorretanol) əlavə olunur. Etilenxlorhidrin tam əlavə edilib qurtardıqdan sonra reaksiya qarışığı 3 saat müddətində 50 – 60⁰C temperaturda qarışdırılır. Alınan qarışıqdan duz (NaCl) və su təbəqəsi ayırıcı qıf vasitəsilə üzvi hissədən ayrılır. Üzvi hissə (əsas məhsul) üzərinə bir qədər (20.30 ml) benzol əlavə edilərək neytral reaksiyaya qədər distillə suyu ilə yuyulur və susuz MgSO₄ üzərində qurudulur. Benzol adi təzyiqdə distillə olunur. qalan qalıq isə azaldılmış təzyiqdə fraksiyalaşdırılır və 2-(benzilsulfanil) etanol 68% (28.6q) çıxımla alınır.

$T_{qay}=136 - 138^{\circ}C$ (1 mm.c.s.). $n_D^{20}=1.5692$. $\rho_4^{20}=1.1054$. MR_D (tapılmış)=49.88;

MR_D (hesablanmış)= 49.82;

Tapılmışdır. %: C – 64.8; H – 7.14; S – 18.98; (C₉H₁₂OS).

Hesablanmışdır.%: C – 64.25;H – 7.19; S – 19.5.

2-benzilsulfaniletanın aminometoksi törəmələrinin (IX–XIII) alınmasının ümumi üsulu. 5.05 q (0.03 mol) maddə (III). 30 ml benzolda həll edilərək reaksiya kolbasına daxil edilir və üzərinə qarışdırmaqla 0.9 q (0.03 mol) paraformun 5 ml benzolda məhlulu əlavə edilir. Sonra qarışdırmaqla 20 – 22⁰C temperaturda damcı qıfı vasitəsi ilə 0.03 mol hər hansı ikili amin (IX.XIII) 5ml benzolda məhlulu şəklində damcıladılır. Sonra 45–55⁰C temperaturda 3–4 saat müddətində qarışdırılır. Reaksiya başa çatdıqdan sonra qarışıq soyudulur. benzol adi şəraitdə, qalıq isə vakuumda qovulur. Alınmış maddələrin (IX–XIII) fiziki-kimyəvi göstəriciləri və çıxımları cədvəl 1 və 2-də verilmişdir.

ƏDƏBİYYAT

1. *Кулиев А.М.* Химия и технология присадок к маслам и топливам. М.: Химия. 1972. 358 с.

2. *Маркова И.В., Михайлов И.Б., Неженцев М.В.* //Фармакология. С-Петербург: Фолиант. 2001. 415 с.
3. *Beletskaya I.P., Ananikov V.P.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2003. V. 42. P. 5400
4. *Rout L., Sheir T. K., Panniyamurthy T.* // Angew Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. P. 2046
5. *Аллахвердиев М.А., Акперов Н.А., Мустафаев К.Н., Фарзалиев В.М.* // Нефтехимия. 2001. Т. 41. №3. С. 446.
6. *Харкевич Д.А.* Фармакология. М.: Гэотар Медицина, 2005, С.696.
7. *Fernandez – Redriguez M.A., Shen Q., Hartwing J.F.* // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 2180.
8. *Сəфəров İ.А., Мəтмəдбəyli Е.Н., Нəсəнов V.S., Нəсəнов X.İ., İскəндəрова K.О.* 1-alkiltio-2-alkanolların sintezi. //Kimya problemləri, 2008. №2. S. 265-269.
9. *Мамедбейли Э.Г., Джафаров И.А., Кочетков К.А., Кязимова Т.Г. и др.* Синтез диалкиламинометоксипроизводных 3-арилокси-1-(этилсульфаниль)пропанов //ЖОрХ. 2010, Т.46. №2. С.205-208.
10. *Джафаров И.А., Мамедбейли Э.Г., Гасанов В.С., Гасанов Х.И.* Синтез метиленоксиаминопроизводных 1-бутилтиогептана // Журн. прикл. химии. 2009. Т. 82. №4. С. 696-698.
11. *Сəфəров İ.А., Мəтмəдбəyli Е.Н., Нəсəнов V.S., Нəсəнов X.İ., Qəhrəманова S.N.* 1-Propiltioheptanın metilenoksiamin törəmələrinin sintezi və xassələri. //Azərbaycan kimya jurnalı, 2009, №1, s.83-86.
12. *Мамедбейли Э.Г., Джафаров И.А., Казымова Т.Г., Мирзоева М.А., Искендерова К.О.* Синтез и свойства аминотоксипроизводных 1-(этилсульфаниль)алканов //Журн. прикл. химии. 2013. Т. 86. №8. С. 1208-1213.
13. *Гасанов В.С., Искендерова К.О., Бабаева Г.В. и др.* Синтез и исследование 1-этил-тиометил-2-арилоксиэтил-N-арилкарбаматов. //Химия и химическая технология, Издание Ивановского Государственного Химико-технологического Университета, 2014. т.57. №1. с.32-35.
14. *Сəфəров İ.А., Мəтмəдбəyli Е.Н., Нəсəнов V.S.* /Müasir biologiya və kimyanın aktual problemləri. Gəncə: 2015. S.167 – 171.
15. *Джафаров И.А., Мамедбейли Э.Г., Мирзоева М.А., К.О.Искендерова.* Синтез и свойства аминотоксипроизводных 1-(бутилсульфаниль)пентана //Журнал общей химии. 2017. Т.87(149). Выпуск 4. С. 580 – 583.

Redaksiyaya daxil olub 23.11.2021

УДК. 543.58.062:546.881

З.Г.Аскерова

*Азербайджанский Государственный Педагогический Университет
phd.zohra@gmail.com*

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ (II) С 1-(4-ХЛОР-2- ПИРИДИЛАЗО)-2-ГИДРОКСИ-4-МЕРКАПТОФЕНОЛОМ И ГИДРОФОБНЫМИ АМИНАМИ

Ключевые слова: *никель, анилин, метиланилин, диметиланилин, экстракционно-фотометрический метод*

При взаимодействии никеля (II) с 1-(4-хлор-2-пиридилазо)-2-гидрокси-4-меркаптофенолом (ХПАГМФ) и гидрофобными аминами (Ам) образуются экстрагируемые хлороформом разнолигандные комплексы (РЛК) с соотношением Ni(II): ХПАГМФ: Ам=1:2:2. В качестве гидрофобного амина использован анилин, N-метиланилин, и N,N-диметиланилин. Найдены условия экстракционно-фотометрического определения никеля. Было установлено, что РЛК образуются в слабокислой среде (pH_{opt} 3.2-6.1). При однократной экстракции хлороформом извлекается 97.8-98.2% никеля в виде РЛК. Максимум в спектре светопоглощения наблюдается при 630-650 нм. Молярный коэффициент светопоглощения равен $(4.8-5.2) \times 10^4$. Координирующим ионом является катион Ni^{2+} . Разработанные методики применены для определения никеля в почве взятой из прикаспийской зоны.

Z.Q.Əsgərova

1- (4-XLORO-2-PIRIDILAZO) -2-HİDROKSI-4-ERKAPTOFENOL VƏ HİDROFOB AMİNLƏRLƏ NİKELİN (II) MÜXTƏLİF LİQAND KOMPLEKSLERİNİN SPEKTROFOTOMETRİK XARAKTERİSTİKASI

Açar sözlər: *nikel, anilin, metilanilin, dimetilanilin, ekstraksiya-fotometrik üsul*

Nikel (II) 1- (4-xlor-2-piridilazo)-2-hidroksi-4-merkaptofenol (XPAHMF) və hidrofob aminlərlə (Am) xloroformla ekstraksiya oluna bilən Ni (II):XPAHMF: Am = 1: 2: 2 nisbətində müxtəlifliqandlı komplekslər (MLK) əmələ gətirir. Hidrofob amin kimi anilin, metilanilin və dimetilanilin istifadə edilmişdir. Nikelin ekstraksiya-fotometrik təyini üçün optimal şərait müəyyən edilmişdir. MLK-lər zəif turşu mühitdə əmələ gəlir (pH_{opt} 3.2-6.1). Xloroform birdəfəlik ekstraksiya ilə nikelin 97.8-98.2% -i MLK şəklində ekstraksiya olunur. İşıq udma spektrində maksimum 630-650 nm-də müşahidə olunur. Molyar işıq udulma əmsalı $(4.8-5.2) \times 10^4$ -dür. Koordinasiya edən ion Ni^{2+} kationudur. Yeni işlənmiş üsullar Xəzər dənizi zonasından götürülmüş torpaqda nikelin təyini üçün tətbiq edilmişdir.

Z.G.Asgarova

SPECTROPHOTOMETRIC CHARACTERISTICS OF DIFFERENT LIGAND COMPLEXES OF NICKEL (II) WITH 1- (4-CHLORO-2-PYRIDYLAZO) -2-HYDROXY -4-MERCAPTOPHENOL AND HYDROPHOBIC AMINES

Keywords: *nickel, aniline, methylaniline, dimethylaniline, extraction-photometric method*

When nickel (II) interacts with 1- (4-chloro-2-pyridylazo) -2-hydroxy-4-mercaptophenol (СПАНМР) and hydrophobic amines (Am) chloroform-extractable mixed-ligand complexes (MLC) are formed with the ratio Ni (II):СПАНМР:Am = 1:2:2. Aniline, methylaniline and dimethylaniline were used as the hydrophobic amine. The conditions for the extraction-photometric determination of nickel are found. It was found that MLCs are formed in a weakly acidic environment (pH_{opt} 3.2-6.1). With a single extraction with chloroform, 97.8-98.2% of nickel is recovered in the form of MLC. The maximum in the light absorption spectrum is observed at 630-650 nm. The molar coefficient of light absorption is $(4.8-5.2) \times 10^4$. The coordinating ion is the Ni^{2+} cation. The developed methods were applied to determine nickel in soil taken from the Caspian zone.

Никель принадлежит к элементам, для определения которых разработано многих методов [1]. Оксисмы находят широкое применение для решения ряда задач в аналитической химии никеля. Известными реагентами для спектрофотометрического определения никеля являются диоксисмы. Монооксисмы являются менее селективными [1].

Для определения никеля использован 2-окси-5-галогентиофенолы [2-5]. Разработаны методики определения никеля в виде разнолигандных комплексов с 1-(2-пиридилазо)-2-гидрокси-4-меркаптофенолом и аминофенолами [6].

Настоящая работа посвящена спектрофотометрическому исследованию разнолигандных комплексов никеля (II) с 1-(4-хлор-2-пиридилазо)-2-гидрокси-4-меркаптофенолом (ХПАГМФ, H_2L) и гидрофобными аминами (Am), а также определению их фотометрических характеристик.

Экспериментальная часть

Реагенты и растворы. Раствор никеля (II) (0.1 мг/мл) готовили растворением в воде «х.ч.» $NiCl_2 \times 6H_2O$. Титр раствора устанавливали гравиметрическим методом в виде диметилглиоксимата [7]. В работе использовали 0.01 М растворы ХПАГМФ и Am в хлороформе. Анилин (An), N-метиланилин (mAn) и N,N-диметиланилин (dAn) использовали в

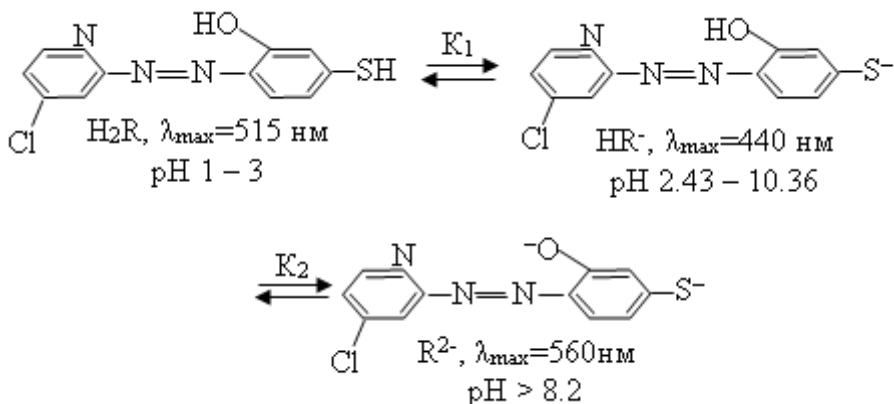
свежеперегнанном виде. В качестве экстрагента применен очищенный хлороформ.

Ионную силу растворов поддерживали постоянной ($\mu=0.1$) введением рассчитанного количества KCl. Для создания необходимой кислотности растворов применяли 0.1M раствор HCl.

Аппаратура. Спектрофотометрические исследования окрашенных растворов проводили на КФК-2 и СФ-26. Измерение pH водной фазы выполняли на И-120.2. со стеклянным электродом. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20.

Методика. В градуированные пробирки с притертыми пробками вводили 0.1-0.8 мл, с интервалом 0.1 мл исходного раствора никеля, 2.5 мл 0.01M раствора ХПАГМФ и 0.8 – 1.0 мл АФ. Необходимое значение pH устанавливали добавлением 1M раствора HCl. Объем органической фазы доводили до 5 мл хлороформом, а водной фазы - до 20 мл дистиллированной водой. Спустя 5 минут органический слой отделяли и измеряли его оптическую плотность при комнатной температуре на КФК-2 при 600 нм.

Исследование ХПАГМФ. ХПАГМФ – кристаллическое вещество желто-зеленого цвета, плохо растворимое в воде, в кислотах, частично растворимое в щелочах, ацетоне, хорошо растворимое в хлороформе. В зависимости от кислотности среды ХПАГМФ может существовать в виде трех форм: H_2R , HR^- , HR^{2-} .



Первый протон сульфгидрильной группы отщепляется при $\text{pH} > 2.43$; второй протон оксигруппы – при $\text{pH} > 8.2$. Величины констант диссоциации реагента, найденные методом изобестических точек расчетным и графическим способами при $\mu=0.1$ и концентрации хлороформа 40% по объему, хорошо совпадают между собой. Некоторые свойства ХПАГМФ представлены в табл. 1. В сильнокислых растворах ХПАГМФ находится, по-видимому протонизированных формах.

Многочисленные исследования ХПАГМФ показали, что они существуют в органических растворах в виде мономеров.

Таблица 1

Некоторые свойства ХПАГМФ

Форма реагента	λ_{max} , нм	$\varepsilon \times 10^{-4}$	Изобестическая точка, нм	$pK_{\text{дисс}}$
H ₂ R	515	1.75±0.01	470	3.26 ±0.13 (расч.); 3.14 (граф.)
HR ⁻	440	1.46±0.01		
HR ²⁻	560	1.98±0.01	475	9.21±0.17(расч.); 9.35(граф.)

Определение знака заряда комплекса. Предварительные опыты показали, что никель с ХПАГМФ образует окрашенный комплекс, нерастворимый в неполярных органических растворителях. Заряд комплекса был установлен методом электромиграции ионов и методом электрофореза на бумаге. При изучении электромиграции данного комплекса, в U-образной трубке наблюдалось движение окрашенных в голубовато-зелёного цвет ионов к положительному полюсу, на основании чего был сделан вывод о том, что окрашенный комплекс является анионом. При введении в систему А_н, мА_н, дА_н в качестве гидрофобных аминов наблюдается экстракция анионного комплекса в органическую фазу в виде разнолигандного комплекса (РЛК).

Результаты и их обсуждение

Выбор экстрагента. Природа органического растворителя оказывает сильное влияние на степень экстракции (R). Экстрагируемость комплексов оценивали коэффициентом распределения и степенью экстракции. Солватирующая способность растворителя растёт параллельно с ростом его диэлектрической постоянной (D). Для экстракции РЛК использованы неводные растворители: хлороформ, 1,2-дихлорэтан, четырёххлористый углерод, бензол, хлорбензол, толуол, ксилол, *изо*-бутанол и *изо*-пентанол. Увеличение сольватирующей способности растворителя приводит к увеличению экстрагируемости РЛК. Степени экстракции возрастает в ряду гексан < диоксан < циклогексан < углеродчетыреххлористый = бензол < толуол < хлороформ < дихлорэтан < хлорбензол.

Для экстракции комплексов наилучшими экстрагентами оказались хлороформ, дихлорэтан и хлорбензол. Дальнейшие исследования проводили с хлороформом. При однократной экстракции хлороформом извлекается 97.8-98.2% никеля в виде РЛК. Содержание никеля в органической фазе определяли фотометрически – диметилглиоксимом, после реэкстракции [1], а в водной – по разности.

Влияние рН водной фазы. Оптимальный интервал кислотности, при котором оптическая плотность максимальна и постоянна, находится при $pH_{оп.}$ 3.2 – 6.1 ($pH_{об.}$ 2.0 – 8.1). При pH раствора >8.1 экстракция РЛК практически не наблюдается, что, видимо, связано с увеличением свободных молекул Ам и образованием гидролизованых форм никеля (II). Зависимость оптической плотности от pH представлена на рис. 1. Наличие одного максимума оптической плотности в указанных пределах pH подтверждает предположение об образовании одного комплексного соединения.

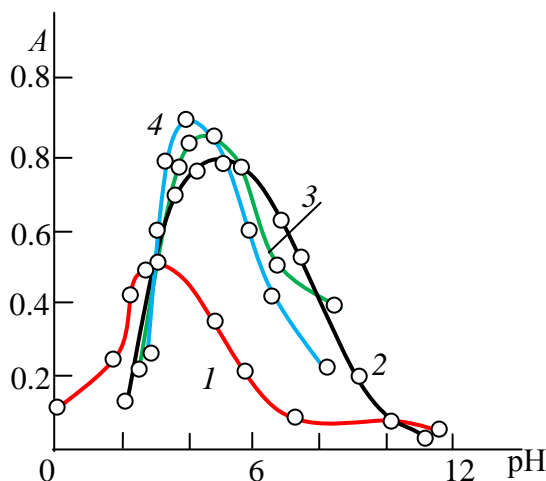


Рис. 1. Влияние pH водной фазы на образование и экстракцию РЛК Ni(II) с ХПАГМФ и Ам.

$C_{Ni(II)} = 3.4 \times 10^{-5}$ М, $C_{ХПАГМФ} = 1.2 \times 10^{-3}$ М, $C_{Ам} = (2.0-2.5) \times 10^{-3}$ М; КФК-2, $\ell = 0.5$ см.
1 – ХПАГМФ; 2 – Ni-ХПАГМФ-Ан; 3 – Ni-ХПАГМФ-мАн; 4 – Ni-ХПАГМФ-дАн; КФК-2, $\ell = 0.5$ см.

Спектры поглощения. Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании никеля с ХПАГМФ и Ам заметен при 630–650 нм (рис. 2). ХПАГМФ максимально поглощают при 515 нм. Близкие значения максимумов светопоглощения комплексов позволяют сделать вывод о том, что образующиеся соединения являются ионными ассоциатами, у которых внешнесферный лиганд влияет на свойства внутрисферного комплекса, обусловленные электростатическим взаимодействием, возможностью образования водородных связей.

При комплексообразовании наблюдается батохромное смещение максимума светопоглощения на 115-135 нм. Контрастность реакций

высока: ХПАГМФ красный, а комплексы — голубовато-зелёного цвета. Окрашенные хлороформные экстракты ХПАГМФ – Ам ассоциатов максимально поглощают свет при 540-570 нм. Молярные коэффициенты поглощения составляют $(4.8-5.2) \times 10^4$.

Влияние концентрации лигандов. РЛК никеля образуются в присутствии большого избытка комплексообразующих реагентов. Концентрация ХПАГМФ, необходимая для образования и экстракции РЛК в зависимости от основности аминов не меняется. Оптимальным условием образования и экстракции этих соединений является концентрация 1.2×10^{-3} моль/л ХПАГМФ и $(2.0-2.5) \times 10^{-3}$ моль/л Ам.

Влияние времени выдерживания. Нами исследовалась зависимость оптической плотности экстрактов от времени при избытке реагентов и при оптимальном рН. РЛК никеля с ХПАГМФ и Ам устойчивы в водных и органических растворителях и не разлагаются в течение трех суток, а после экстракции - больше месяца. Максимальная оптическая плотность достигается в течении 5 минут. Экстракты ионных ассоциатов никеля подчиняются основному закону светопоглощения при концентрациях 0.5-18 мкг/см³.

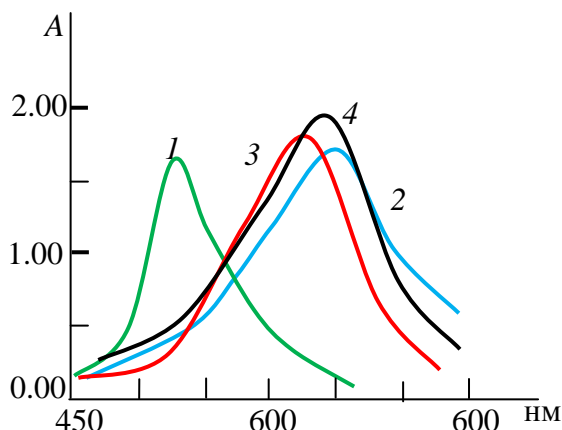


Рис.2. Спектры поглощения комплексов никеля с ХПАГМФ и Ам
 $C_{Ni(II)} = 3.4 \times 10^{-5}$ М, $C_{ПАГМФ} = 1.2 \times 10^{-3}$ М, $C_{АФ} = (2.0-2.5) \times 10^{-3}$ М; КФК-2, $\ell = 0.5$ см.
 1 – ПАГМФ; 2 – Ni-ПАГМФ-Ан; 3 – Ni-ПАГМФ-мАн; 4 – Ni-ПАГМФ-дАн;
 СФ-26, $\ell = 1$ см.

Состав и строение комплексов. Стехиометрию исследуемых комплексов устанавливали методами сдвига равновесия и относительного выхода [8]. В составе РЛК на 1 моль никеля приходится по 2 моль ПАГМФ и АФ. При экстракции комплексов никеля (II) с ХПАГМФ и Ам

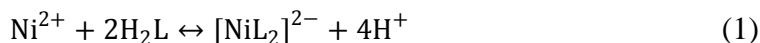
молекулы хлороформа не входят в состав экстрагирующихся комплексов, сольватное число, характеризующееся значением тангенса угла наклона, в данном случае равно нулю.

Методом Назаренко было установлено, что комплексообразующей формой никеля является Ni^{2+} [9]. При этом число протонов, вытесняемых им из одной молекулы H_2L , оказалось равным 2.

Способ координации никеля с лигандами устанавливали с помощью ИК спектроскопии. Спектры регистрировали в диапазоне $400-3600\text{ см}^{-1}$. Полосы валентных колебаний ОН-группы ($3600-3200\text{ см}^{-1}$), которые наблюдаются в спектре ХПАГМФ, отсутствует в комплексе. Отсутствие этой полосы в спектра комплекса никеля с ХПАГМФ и Ам свидетельствует об образовании химической связи Ni-O. Полосы поглощения ХПАГМФ при 1395 см^{-1} (-N=N-) смещается к 1315 см^{-1} , которые свидетельствует об образовании координационной связи атома никеля с этой группой. Уменьшение интенсивности полосы при 2580 см^{-1} , наблюдаемой в спектре ХПАГМФ, говорит о том, что -SH-группа участвует в образовании комплекса в ионизированном состоянии. Предполагается, что ХПАГМФ является трехдентатным лигандом, координированном с Ni^{2+} через атом азота азогруппы ($\nu_{N=N} = 1395\text{ см}^{-1}$), придиновый азот ($\nu_{C-N} = 1290\text{ см}^{-1}$; $\nu_{C-N} = 1170\text{ см}^{-1}$) и атом кислорода ($\delta_{C-O} = 1250$). Обнаружение полос поглощения при 1370 см^{-1} свидетельствует о наличии протонированного Ам [10].

На основании полученных данных состав экстрагируемых комплексов можно представить формулой $[NiL_2](AmH^+)_2$.

Механизм образования РЛК можно представить следующим образом: L при pH 2.0-8.3 образует нерастворимое в хлороформе соединение при избытке ионов никеля.



В такую систему добавляют Ам, моментально дается растворимое в хлороформе интенсивно окрашенное в голубовато-зелёного цвета соединение.



Константа равновесия реакции равна

$$K_p = \frac{\{[NiL_2](AmH)_2\}_o}{\{[NiL_2]^{2-}\}_B \{[AmH^+]^2\}_B} = \lg \frac{A_x}{A_o - A_x} \times \frac{1}{[Am]^2} \quad (3)$$

Поскольку коэффициент распределение (D) равен

$$D = \lg \frac{A_x}{A_o - A_x} \quad (4)$$

то

$$K_p = \frac{D}{[AmH^+]^2} \quad (5)$$

Прологарифмировав (5) выражение, получим

$$\lg K_{\text{равн.}} = \lg D - 2 \lg [AmH^+] \quad (6)$$

Константы экстракции вычисляли по уравнениям

$$\lg K_{\text{эк.}} = \lg D - 2 \lg [L^{2-}] - 2 \lg [AmH^+] \quad (7)$$

Константу стойкости $\lg \beta$ рассчитывали по формуле [11]:

$$\beta = \frac{K_{\text{эк.}}}{K_D}$$

Найденные нами зависимости согласуются с литературными данными, свидетельствующими о том, что с увеличением pK_1 комплексообразующих реагентов прочность образуемых ими комплексных соединений и pH комплексообразования увеличиваются.

Результаты вычисления константы стойкости, равновесия и экстракции реакции были приведены в табл. 2. В табл. 2. приведены основные спектрофотометрические характеристики методики определения никеля.

Таблица 2

Характеристика РЛК никеля с ХПАГМФ и Ам.

Параметры		$[NiL_2](AnH)_2$	$[NiL_2](mAnH)_2$	$[NiL_2](dAnH)_2$
рН	Обр. и экстр.	2.0-8.3	2.4-8.1	2.5-8.2
	Опт.	3.2-6.1	2.5-8.2	3.8-5.2
$\lambda_{\text{max, нм}}$		650	630	635
$\Delta\lambda_{\text{нм}}$		135	115	120
$\varepsilon \times 10^{-4} (L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$		4.8	5.0	5.2
$\lg \beta_k$		8.4	9.12	10.4
$\lg K_p$		8.9	9.26	10.6
$\lg K_{\text{эк}}$		9.8	9.75	10.8
Рабочий диапазон, мкг/мл		0.5-16	0.6-18	0.6-18
Уравнений градуировоч. графиков		0.022+0.091x	0.025+0.112x	0.029+0.112x
Чувствительность Сэнделла, мкг см ⁻²		0.0178	0.0152	0.0111
R, %		97.8	98.0	98.2
Экстрагент		CHCl ₃	CHCl ₃	CHCl ₃
Коэффициент корреляции		0.9986	0.9979	0.9973
Цвет соединения		голубовато-зелёного	голубовато-зелёного	голубовато-зелёного
Степен полимеризации (γ)		0.93	0.99	1.1

Вычисление степени полимеризации комплексов проводили по уравнению [12]. Произведенные расчеты показали, что РЛК в органической фазе не полимеризуются и находятся в мономерной форме ($\gamma=0.93-1.1$).

Термогравиметрическое исследование РЛК Ni-L-Ан показало, что термическое разложение комплекса проходит в три стадии: при 60-120°C

теряется вода, при 330-380°C разлагается Ан, а при 490-520°C - L. Конечным продуктом термолита комплекса является NiO.

На основании уравнений градуировочных графиков рассчитывали предел фотометрического обнаружения и предел количественного определения никеля в виде РЛК [8].

В табл. 3 приведены данные, позволяющие сравнить различные методики определения никеля. Видно, что ХПАГМФ имеет преимущества перед другими реагентами: максимум светопоглощения смещён в длинноволновую область спектра [11; 13-17], молярный коэффициент светопоглощения намного превышает молярные коэффициенты светопоглощения других комплексов [11; 13; 14], сдвиг рН реакции в более кислую область [11; 15], что повысило избирательность.

Таблица 3

Сравнительные характеристики методик определения никеля(II)

Реагенты*	рН (экстрагент)	λ , nm	$\varepsilon \times 10^{-4}$	Линейный диапазон градуировочных графиков, мкг/мл	Лит.
ДМГ	8-12 (CHCl ₃)	470	1.56	0.26-2.10	[11]
ЭКТСК	6.0 (C ₆ H ₆)	400	1.40	0.4-10	[13]
МХКТСК	6.0 (C ₆ H ₆)	410	1.67	0.1-12	[14]
ТКХГ	8.7 -9.5 (C ₆ H ₆)	522	3.17	0.02-0.70	[15]
ПФТСК	4-6(C ₆ H ₆)	430	1.92	0.5-50	[16]
ГББФГ	4 (C ₆ H ₆)	497	2.85	0.01-0.10	[17]
ХПАГМФ-Ан	2.0-8.3 (CHCl ₃)	650	4.8	0.5-16	
ХПАГМФ-мАн	2.4-8.1 (CHCl ₃)	630	5.0	0.5-18	
ХПАГМФ-дАн	2.3-8.4 (CHCl ₃)	635	5.2	0.5-18	

Примечание: ДМГ–Диметилглиоксим, ЭКТСК–N-этил-3-карбазолкар-боксальдегид-3-тиосемикарбазон, МХК ТСК –7-метил-2-хлорхинолин-3-карбальдегид тиосемикарбазон, ТКХГ–Тиазол-2-карбальдегид-2-хинолилгидразон, ПФТСК–пиридоксаль-4-фенил-3-тиосемикарбазона, ГББФГ–4-гидроксibenзальдегид-4-бромфенил гидразин.

Влияние посторонних ионов. Для оценки применимости РЛК для разделения и определения никеля изучено мешающее влияние посторонних ионов. Установлено, что большие количества щелочных, щелочно-земельных элементов, РЗЭ, F⁻, Cl⁻, Br⁻, SO₃²⁻, SO₄²⁻, NO₂⁻, NO₃²⁻ и C₂O₄²⁻ не мешают определению никеля. Определению мешают цитраты и тартраты, J⁻, CN⁻, S₂O₃²⁻, тиомочевина. Мешающее влияние Fe (III) устраняли щавелевой кислотой; Ti(IV)– фторидом натрия или тайроном; Hg(II)-сульфит ионом; Nb(V) и Ta(V) – щавелевой кислотой, а Mo(VI) и W(VI)- фторидом натрия и щавелевой кислотой. При использовании 1%-ного раствора аскорбиновой кислоты определению не мешают Mn(VII), V(IV), Nb(V), Cr(VI), Mo(VI) и Fe(III). При использовании 0.01M раствора

щавеловой кислоты определению не мешают V(IV), Nb(V), Ta(V), Cr(III), Mo(VI), W(VI) и Fe(III).

Определение никеля в почве. Разработанные методики применены для определения никеля в почве взятой из прикаспийской зоны.

Навеску почвы, тонко растёртой в агатовой ступке (0,5 г), прокаливали в муфельной печи в течение 3 ч. После охлаждения навеску обрабатывали и растворяли в графитовой чашке при температуре 50–60° С смесью 16 мл концентрированной HF, 5 мл концентрированной HNO₃ и 15 мл концентрированной HCl. Для удаления избытка фтороводорода 3 раза добавляли в раствор по 8 мл концентрированной HNO₃ и выпаривали каждый раз до 5–6 мл. После этого раствор переводили в мерную колбу объёмом 100 мл и объём доводили до метки дистиллированной водой. В аликвотных частях раствора определяли содержание никеля с помощью разработанных методик. Результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4

*Результаты определения никеля в почве
(глубина разреза 10–20 см, n = 3, p = 0.95)*

Метод	$\bar{X}, \% \times 10^{-3}$	$\bar{X} \pm \frac{t_p \times S}{\sqrt{n}}$
ХПАГМФ-Ан	2.571 ± 0.39	2.571 ± 0.26
ХПАГМФ-мАн	2.612 ± 0.14	2.612 ± 0.22
ХПАГМФ-дАн	2.619 ± 0.23	2.619 ± 0.54
Диметилглиоксим	2.568 ± 0.31	2.568 ± 0.44

Разработанные методики определения содержания никеля в почвах контролировали диметилглиоксимовым методом [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Пешкова В.М., Савостина В.М.* Аналитическая химия никеля.- М.: Наука, 1966.-200 с.
2. *Zalov A.Z., Gavazov K.B.* Extractive spectrophotometric determination of nickel with 2-hydroxy-5-iodothiophenol and diphenylguanidine // Journal Chemistry, London, 2014, V. 4, № 5, p.20-25.
3. *Zalov A.Z., Novruzova N. A. Babayeva G. V.* Extraction studies on the system nickel (II) – 2-hydroxy-5-iodothiophenol: Water: Chloroform. International Journal of Chemical Studies, India 2016, V. 4, №3, p.1-6.
4. *Zalov A.Z., Gasimova Y.C., Ibrahimova Sh.A.* Liquid-liquid extraction and spectrophotometric characterization of some new ternary ion-association complexes of cobalt (II) and nickel (II) //Journal of Applied Science. India. 2016,V.2, № 6, p. 1-13.

5. *Zalov A.Z., Verdizadeh N. A. Agayeva R. M.* Extraction Spectrophotometric Study of Ternary Complexes of Co(II) And Ni(II)// *Journal of Research Analytica, Kanada, V.2, № 3, 2016.* pp. 83-90.
6. *Zalov A.Z., İsgenderova K.O., Askerova Z.G.* Spectrophotometric research into interaction nickel (II) with 1- (2-pyridylazo) -2- hydroxy -4-mercaptofenol and aminophenols // *Chemical Problems, Baku, 2021, № 3 (19),* pp. 150-159.
7. *Коростелев П.Т.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1961. С. 201.
8. *Булатов М.И., Калинин И.П.* Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. М.-Л.: Химия, 1986, 432 с
9. *Назаренко В.А., Бирюк Е.А.* Исследование химизма реакций ионов многовалентных элементов с органическими реагентами // *Журн. аналит. химии.* 1967. Т. 22, № 1. С. 57-64
10. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во Иностранной литературы, 1963. 592 с.
11. *Yoshikuni N., Baba T., Tsunoda N., Oguma K.* Aqueous twophase extraction of nickel dimethylglyoximato complex and its application to spectrophotometric determination of nickel in stainless steel. *Talanta.* 2005, V. 66, No 1, pp. 40–44.
12. *Akhmedly M.K., Kly'gin A. E., Ivanova L. I., and Bashirov E. A.* On the chemistry of interaction of gallium ions with a number of sulphophtaleins. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii,* 1974. V.19.№8. pp. 2007-2012.
13. *Ramachandraiah C., Kumar J. R., Reddy K. J. et.al.* Development of a highly sensitive extractive spectrophotometric method for the determination of nickel(II) from environmental matrices using N-ethyl-3- carbazolecarboxaldehyde-3-thiosemicarbazone. *J Environ Manage* 2008 V. 88, №4, pp.729-736.
14. *Jadhav V.A., Kulkarni M.U.* 7-Methl-2-chloroquinoline-3-carbaldehyde thiosemicarbazone as analytical reagent for copper, cobalt and nickel (II). *J. Indian Chem Soc* 1992; 69: pp.287–288.
15. *Otomo M., Watanabe T. Moriya M.* Solvent Extraction and Spectrophotometric Determination of Nickel (II) with Thiazole-2-carbaldehyde 2-Quinolylylhydrazone *Analytical Sciences.* 1986, V. 2, № 6, pp. 549-552.
16. *Sarma L.S., Kumar J.R., Reddy K.J. et al.* Development of highly sensitive extractive spectrophotometric determination of nickel (II) in medicinal leaves, soil, industrial effluxents and standard alloy samples using pyridoxal-4-phenyl-3- thiosemicarbazone. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 22 (2008) pp.285–295.
17. *Rekha D., Kumar J.D., Jayaraj B. et al.* Nickel (II) Determination by Spectrophotometry Coupled with Preconcentration Technique in Water and Alloy Samples *Bull. Korean Chem. Soc.* 2007, Vol. 28, № 3 pp. 373-378.

Redaksiyaya daxil olub 15.11.2021

UOT 547.541.521.621

L.S.Əliyeva

Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti
a.q.84.a@mail.ru

UZUN ZƏNCİRLİ ALKİL RADİKALLI SULFAMİDLƏRİN SİNTEZİ VƏ ANTİMİKROB XASSƏLƏRİ

Açar sözlər: sulfoxlorid, sulfamid, alkilhalogenid, asetofenon, asetilaseton, pirrolsulfamidlər, sürtkü yağlarına aşqarlar, antimikrob xassə

Uzun zəncirli alkil radikalları saxlayan alkilbenzolların sulfoxlorlaşması məhsullarının ammoniyak və aminlərlə reaksiyasından sulfamidlərin alınması, eyni zamanda alkilarilsulfoxloridlərin α - aminoasetofenonla sulfamid azotunun N-alkilləşməsi reaksiyaları tədqiq edilmişdir. N-asetofenonalkilaril sulfamidlərin asetilasetonla reaksiyası aparılmış və pirrolsulfamidlər sintez edilmişdir. Alınmış birləşmələri sürtkü yağlarına antimikrob aşqar kimi xassələri tədqiq edilmiş və müəyyən olunmuşdur ki, onların antimikrob xassələri alkil radikallarının uzunluğu ilə yanaşı funksional qrupların təbiətindən və quruluşundan da asılıdır.

Л.С.Алиева

СИНТЕЗ И АНТИМИКРОБНЫЕ СВОЙСТВА ДЛИННОЦЕПОЧЕЧНЫХ АЛКИЛРАДИКАЛЬНЫХ СУЛЬФАМИДОВ

Ключевые слова: сульфохлорид, сульфамид, алкилгалогенид, ацетофенон, ацетилацетон, пирролсульфамиды, добавки

Изучены экстракция сульфамидов из реакции продуктов сульфохлорирования алкилбензолов, содержащих длинно цепочечные алкильные радикалы, с аммиком и аминами, а также реакции N-алкилирования алкиларилсульфохлоридамиаминоацетофеноном и сульфамидным азотом. N-ацетофеноналкиларилсульфамиды реагировали с ацетилацетоном и синтезировали пирролсульфамиды. Изучены антимикробные свойства полученных соединений в смазочных маслах и установлено, что их антимикробные свойства зависят не только от длины алкильного радикала, но также от природы и структуры функциональных групп.

L.S.Aliyeva

SYNTHESIS AND ANTIMICROBIAL PROPERTIES OF LONG-CHAIN ALKYL RADICAL SULFAMIDES

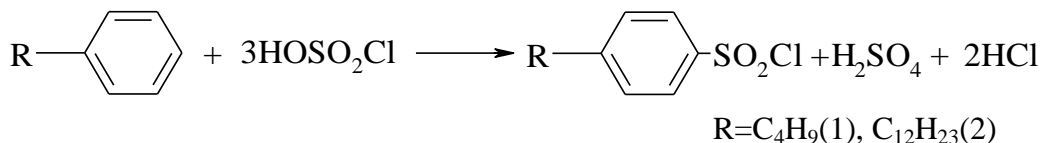
Keywords: sulfochloride, sulfamide, alkyl halide, acetophenone, acetylacetone, pyrrolsulfamides, additives to lubricants, antimicrobial properties

Extraction of sulfamides from the reaction of sulfochlorination products of alkylbenzenes containing long- chain alkyl radicals with ammonia and amines, as well as N – alkylation reactions of alkylarylsulfoxlorides with α – aminocetophenone and sulfamide nitrogen have been studied. N- acetophenonealkylarylsulfamides were reacted with acetylacetone and pyrrolsulfamides were synthesized. The antimicrobial properties of the obtained compounds in lubricating oils have been determined that their antimicrobial properties depend not only on the length of the alkyl radical, but also on the nature and structure of the functional groups.

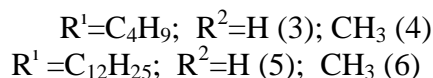
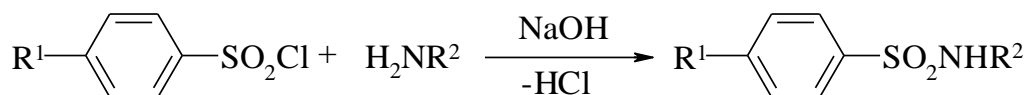
Giriş

Ədəbiyyat materialları vətəcrübələr göstərmişdir ki, birləşmənin tərkibində alkil zəncirinin uzunluğu artdıqca onların adgeziyası və yağlama dərəcəsi də artır. Ona görə də uzun zəncirli alkil qrupu olan sulfamidlərin sintezi xüsusi əhəmiyyət kəsb edir və alkil zəncirinin uzunluğunun yağlara qarşı aşqar kimi keyfiyyətinə təsirinin öyrənilməsi məqsədyönlü sintez aparmağa imkan verir. Digər tərəfdən alkil zəncirinin uzunluğunun artması sulfamid birləşmələrin yağlarda həll olmasını asanlaşdırır. Əvvəllər institutda aparılmış tədqiqatlar göstərmişdir ki, tərkibində sulfamid qrupu olan birləşmələr güclü bakterisid xassəsi göstərməklə yanaşı, yağlara aşqar kimi antikorroziya və yüksək triboloji xassəyədə malikdirlər. Quruluşundan asılı olaraq yeyilməyə və didilməyə qarşı daha effektiv olub sənaye aşqarlarından üstün keyfiyyətə malik olurlar. Bunları nəzərə alaraq alkilbenzol halqasında uzun alkil (butil və dodesil), həm də sulfamid azotu yanında uzun alkil zənciri olan sulfamidlər sintez olunmuşdur [1-3].

Aromatik fragmentdə alkil radikalının uzunluğunun təsirini öyrənmək və onların sürtkü yağlarına, sürtkülərə aşqar kimi təsirini müəyyən etmək məqsədi ilə uzun zəncirli alkilbenzolların sulfoxlorid turşusu ilə xlorulfolaşma reaksiyası aparılmışdır:



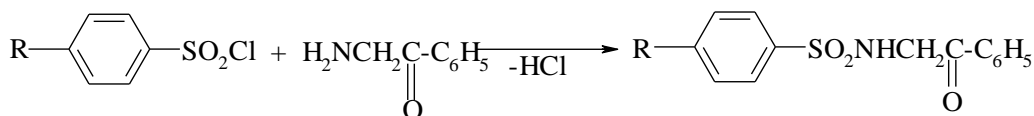
Sintez olunmuş alkilarilsulfoxloridlərin reaksiya qabiliyyətini öyrənmək üçün iki istiqamətdə tədqiqatlar aparılmışdır: birinci istiqamət ammoniyak və metilaminlə reaksiyasında alınan sulfamidlərin çıxımının müəyyən edilməsi; digər istiqamətdə sulfoxloridlərlə tərkibində funksional qrup olan aminoasetofenon arasındakı reaksiyanın istiqaməti və tərkibinin müəyyənləşdirilməsi. Sulfoxloridlərlə ammoniyak və metilamin arasındakı reaksiya əsasında sulfamidlər əmələ gəlir [4-6]:



Sulfoxlorid molekulunda alkil radikalının uzunluğuna baxmayaraq sterik faktorun təsiri hiss olunmur və sulfamidlərin çıxımı 75-85% olur.

Sintez olunmuş həm aromatik halqada, həm də sulfamid azotu yanında uzun zəncirli alkil radikalı olan və qovulmayan sulfamidləri təmizləmək üçün adsorbsion xromatoqrafiyadan istifadə olunmuşdur. Bunun üçün xromatoqrafiya kalonkasına (d=30 mm, H=500 mm) 9:1 çəki nisbətində silikogel və Al_2O_3 doldurulur, analiz olan maddə heksanda həll edilir, heksanla isladılmış kalonkaya tökülür. Heksan məhlulu süzülüb qurtarıqdan sonra, əsas maddə benzol-izopropil qarışığı ilə adserbentdən çıxarılır.

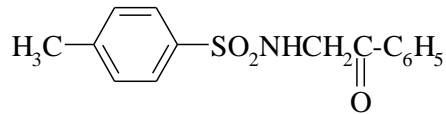
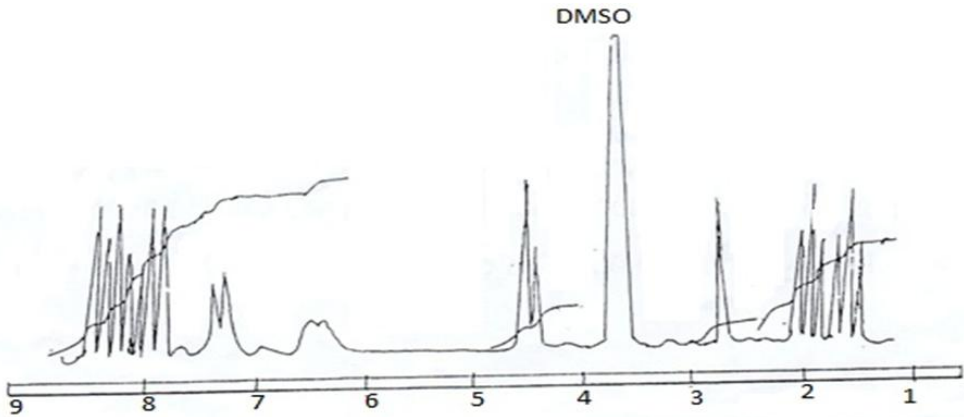
Alkilarilsulfoxloridlərlə α -aminoasetofenon arasındakı reaksiyanın optimal şəraitini tapmaq üçün benzol- və toluolsulfoxloridlərlə reaksiyası öyrənilmişdir [7; 8]:



Sintez olunmuş sulfamidlərin (birl.7-10) çıxımının yüksək olması (70-80%) asetofenon fraqmentinin reaksiyaya müsbət təsirini göstərir.

Sintez olunmuş 1-10 birləşmələrin tərkibi PMR-spektr vasitəsi ilə müəyyən edilmişdir [9-11].

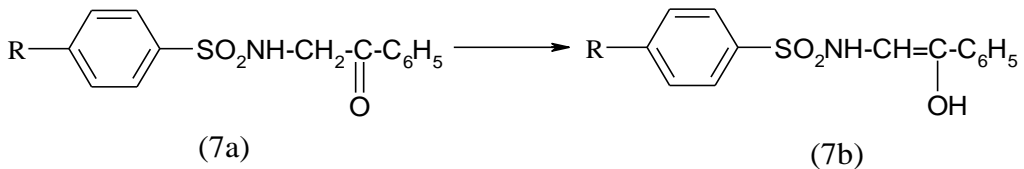
N- α -asetofenon -4-dodesilbenzolsulfamidin (maddə 10) PMR-spektrində (şəkil 1b) dodesil protonları 0,8-2,6 m.h. hissədə yerləşir. Sulfamid fraqmentinin aminoqrupun protonları 5,6 m.h-də, CH_2 -protonları 6,9 m.d. intervalındadır. Spektrdəki 4,5 m.h. udulma OH-qrupunun protonuna uyğundur və bu maddənin keto-enol tautomeriyasını göstərir. Güclü ionlaşdırıcı dimetilsulfoksid - D_6 -nın təsiri ilə enol vəziyyət daha çox müşahidə olunur.



Şəkil 1(q). N-α-asetofenon-4-metilsulfamidin PMR-spektri (8)

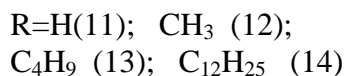
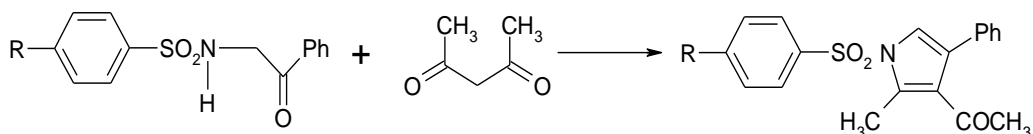
N-α-Asetofenon-4-metilsulfamidin (maddə 8) PMR-spektrində (şəkil 1q) toluolun metil protonları 2,0 m.h-də triplet yerləşir, metil protonları 4,55 m.h (müxtəlif), amin qrupunun protonları 7,25 m.h., iki aromatik halqanın protonları 7,9-8,3 m.h. yerləşir. Bu spektrdə iki əlavə kimyəvi piklər vardır. Bunlardan biri 2,8 m.h-də yerləşir. Sinqlet şəklində olub, CH-qrupuna uyğun gəlir, digəri 6,6 m.h-də yerləşən və inteqral intensivliyinə görə bir protona uyğun olan OH-qrupuna aiddir. Spektrdə CH- və OH qrupları olması keto-enol tautomerliyin olmasını göstərir.

Sintez olunmuş 7-10 birləşmələrin tərkibində metilen qrupuna bir tərəfdən elektroakseptor sulfamid qrupu, digər tərəfdən elektroakseptor ketoqrup olduğu üçün çox asan keto-enol tautomeriyaya uğrayır. Doğrudan da İQ-və PMR-spektrlər bu sulfamidlərin keto-enol tautomer vəziyyətində olduğunu sübut edir:



İQ-spektral analizə görə enol forma benzolsulfamidə (R=H) (birl. 7) 10-17%, paratoluolsulfamidə (R=CH₃, birləşmə 8) isə 5-7% təşkil edir. Keto-enol tautomeriyanın olması 7-10 birləşmələrdəki metilen qrupunun çox aktivliyini sübut edir və polyarofillərlə reaksiyaya girmək qabiliyyətinin yüksək olduğunu göstərir.

Buna görə də N-asetofenonarilsulfamidlər əsasi mühitdə 1,3-diketonla (asetilaseton) reaksiyaya girərək pirrolsulfamidlər əmələ gətirir[12; 13]:



Belə ehtimal olunur ki, asetilasetonda karbonil qrupu və sulfamid azotunun hidrogeni ilə su ayrılır, sonra reaksiyanın II mərhələsində asetofenonun metilen qrupu və asetofenonun karbonili ilə ikinci molekul su çıxaraq tsikl bağlanır. Bu reaksiya çox sürətlə gedir, onun intermediatını təyin etmək mümkün deyil. Bu onu göstərir ki, bu heterotsiklləşmə reaksiyası sinxron reaksiyadır.

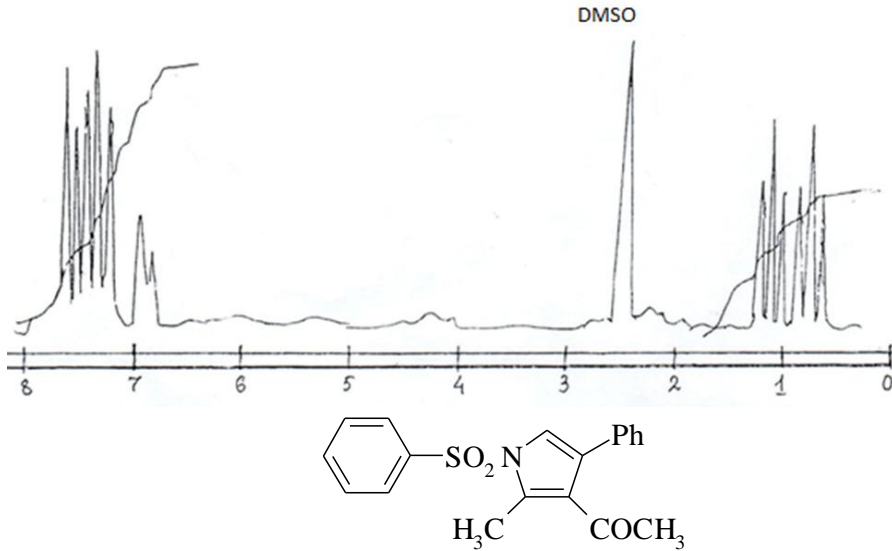
Bu cür sinxron reaksiya əsasında alınmış pirrolsulfamidlərin (11-14) quruluşu PMR-spektrlə müəyyən edilmişdir [14]. Benzolsulfamid-2-metil-3-asetil-

4-fenilpirrolun (11) PMR-spektrində (şəkil 2) 2-metil qrupu triplet şəklində 0,8 m.h- və 1,1 m.h-də yerləşir. Pirrolun CH protonu 6,9 m.h-də multiplət şəklində aromatik fraqmentin protonları isə 7,2 - 7,7 m.h-də özünü göstərir.

Əvvəllər aparılmış tədqiqatlar göstərmişdir ki, funksionaləvəz olunmuş sulfamidlər quruluşu və tərkibindən asılı olaraq sürtkü yağlarına, sürtkülərə antikorroziya, antimikrob və triboloji xassələri yaxşılaşdırmaq qabiliyyətinə malikdir. Digər tərəfdən arilsulfamidlər və onların heterotsiklik törəmələri yüksək effektiv bakterisidlərdir, quruluşu və tərkibindən asılı olaraq müxtəlif xəstəliklərə qarşı dərman preparatları kimi geniş istifadə oluna bilər.

Bunları nəzərə alaraq sintez olunmuş metilenaktiv sulfamidlər və onların heterotsiklik törəmələri sürtkü yağlarına, sürtkülərə aşqar kimi öyrənilmiş və bakterisid xassələrinin quruluş və tərkibdən asılılığının müəyyən edilməsi üzərində tədqiqatlar aparılmışdır [15].

Sintez olunmuş metilenaktiv sulfamidlərin və onların heterotsiklik törəmələrinin antimikrob xassələrinin sınağı bir neçə istiqamətlərdə aparılmışdır. Sürtkü yağlarında həll olan sulfamidlər sürtkü yağlarında, bəziləri yağlayıcı-soyuducu mayelərdə (YSM) "Azerolun" tərkibində sınaqdan çıxarılmışdır və bunun üçün aşağıdakı göbələklər və bakteriyalar toplusundan istifadə edilmişdir.



Şəkil 2. Benzolsulfamido-2-3-asetil-4-fenilpirrolun PMR-spektri

Göbələklər:

Asperqillus nigervan Tieghem
Penicillium chrysogenum Thom
Penicillium cyclopium Vestling
Scopulariosis brevicanic (sacc)
Bainier u Pacllomyces varioti Banier

Bakteriyalar toplusu

Pseudomonas aeruginosa

Tərkibində uzun zəncirli alkil radikal olan sulfamidlərin M-8 sürtkü yağında antimikrob xassələri öyrənilmişdir. Sınaqlar cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl

Sintez olunmuş sulfamidlərin M-8 sürtkü yağında antimikrob xassələri

Maddələrin №-si	Qatılığı, %	Mikrobların məhv olma diametri	
		Bakteriya toplusu	Göbələklər toplusu
1	2	3	4
4	0.50	30	26
	0.25	28	22
5	0.50	26	20
	0.25	30	28
9	0.50	28	36
	0.25	30	33
10	0.50	30	36
	0.25	28	34
14	0.50	30	38
	0.25	28	36

Cədvəldən görüldüyü kimi, butil və dodesil radikallarının aromatik fraqmentdəyə ya sulfamid azotuna birləşməsindən asılı olmayaraq alınmış sulfamidlərin o qədər dəyüksək antimikrob xassələri çox da yüksək deyil. Buna baxmayaraq, sulfamid azotu yanında alkil radikalı və ya funksional əvəz olunmuş radikal iştirak etdikdə antimikrob təsiri güclənir. Sulfamid azotunda asetofenon qrupu olduqda bu birləşmələrin funqisid effekti çox yüksək olur. Bunlardan maddə 9 və 10 sayılı birləşmənin göbələklərə qarşı təsiri bütün sınaqdan çıxarılmış sulfamidlərdən çox yüksək effektivinə görə seçilir. N-asetofenonsulfamidin asetilasetonla sintez olunmuş pirrolsulfamidin (maddə 14) daha yüksək funqisid effektdə malik olması heterotsiklik fraqmentin təsiri ilə izah oluna bilər.

Təcrübi hissə

Sintez olunmuş sulfamidlərin İQ-spektrləri Spekord-75, Nicolet İS-10, NMR spektrləri Bruker-250 və Tesla-467 spektrofotometrlərində çəkilmişdir.

Sintez olunmuş sulfamidlərin sınaqları standart metodlarla aparılmışdır. Sürtkü yağları və sürtkülərdə antikorroziya xassələri DÜST 20502-75 –lə təyin edilmişdir.

Antimikrob xassələri: Yağlayıcı-soyuducu mayelər (YSM) GOCT 9.085-78 funqisid və bakterisid aktivliyi GOCT 9.048-75 və GOCT 9.051-75 ilə və “Neft yanacaqları” üçün biodözümlülük sınağı GOCT 9.023-74 metodları ilə aparılmışdır.

Butil – və dodesilbenzolsulfoxloridlər

Arilbenzolsulfoxloridləri almaq üçün butil-və dodesilbenzol texniki maddələr olduğuna baxmayaraq, onlar 90% silikogel, 10% aliminium oksidi olan kalonkadan heptan məhlulunda həll olmuş alkilbenzol tökülür, heptanla yuyulur və sonra benzol əlavə etməklə butil-və dodesilbenzol kalonkadan çıxarılır, benzol qovulur. Alınan alkilbenzol xlorsulfonlan turşusu ilə xlorsulfolaşdırılmışdır.

Alkilbenzolsulfoxloridlərin alınma üsulu

3 Mol xlorsulfon turşusu üzərinə 10-20°C-də damcı-damcı ilə butil- və ya dodesilbenzol elə sürətlə verilir ki, reaksiya temperaturu 15-20°-dən yuxarı qalxmasın. Sonra qarışıq 20 dəqiqə 20°C-də qarışdırılır və alınan məhsul yavaş-yavaş buz üzərinə tökülür, su hissəsi ayrılır, alınmış maye hissə soyuq su ilə bir neçə dəfə yuyulur. Sulfoxloridlər 30-35°C-də 3N NaOH məhlulunda, sonra isə yenə də neytral məhlul əmələ gələnə qədər su ilə yuyulur, qurudulur.

Alınmış sulfoxloridlər açıq limon rəngində olur.

Butilbenzolsulfoxlorid (1). Çıxım 72,9% alınmış $d_4^{20} 1,125$, $n_D^{20} 1,5185$. MR_D: 62,7, hesablanmış 62,8. Alınmış; %: Cl 14,92. C₁₀H₁₃O₂SCI. Hesablanmış, %: Cl 15,35

Dodesilbenzolsulfoxlorid (2). Çıxım 68,9%. $d_4^{20} 1,5015$, $n_D^{20} 1,0248$. MR_D: Tapılmış 99,25, hesablanmış 99,0. Tapılmış, %: Cl 10,69. C₁₄H₂₉. Hesablanmış, %: Cl 10,28

Alkilfenilsulfamidlər (3-6). Ümumi alınma üsulu: 0,5 mol 4-butil ya da 4-dodesilbenzol-sulfoxloridlə 50 ml 25%-li su məhlulu ilə ya da 80 ml 30%-li metilaminin su məhlulu ilə qarışdırılır. Otaq temperaturunda alınmış qarışıq üzərinə damcı-damcı 0,25 mol NaOH (27%-li su məhlulu) əlavə edilir. Sonra 1 saat müddətində 60-70⁰C-də qızdırılır. Alınmış məhsul (maye) benzolda həll edilir.

Benzol məhlulu neytral mühit alınana qədər yuyulur və qurudulur. Benzol həlledicisi qovulduqdan sonra, alınmış sulfamid vakuum altında distillə edilir.

4-Butilfenilsulfamid (3). Çıxım 75,4%. T_{qaynama} = 167-169 /1,2 mm·c·st. $d_4^{20} 1,5285$, $n_D^{20} 1,0539$. MR_D: tapılmış 61,45, hesablanmış 60,8. Tapılmış, %: N 6,69. C₁₀H₁₅NO₂S. Hesablanmış, %: N 6,59

4-Butilfenil-N-metilsulfamid (4). Çıxım 71,8%. T_{ərimə} 36⁰C (benzol+heksan) Tapılmış, %, N 5,82. C₁₁H₁₇NO₂S. Hesablanmış, %: N 6,17

4-Dodesilfenilsulfamid (5). Alınmış maddə benzolda həll edilərək içərisi silikogellə doldurulmuş kalonkadan keçirilərək təmizlənir. Çıxım 69,9 %. T_{qaynama} = 189-193/ 1 (parçalanır) $d_4^{20} 1,5115$, $n_D^{20} 1,0015$. MR_D: tapılmış 97,74, hesablanmış 97,49. Tapılmış, %: N 4,76. C₁₈H₃₁NO₂S. Hesablanmış, %: N 4,37

4- Dodesilfenil-N-metil-sulfamid (6). Çıxım 68,1 %. T_{qaynama} = 213-216/ 1 (parçalanır) $d_4^{20} 1,5235$, $n_D^{20} 1,0095$. MR_D: tapılmış 102,9, hesablanmış 102,36. Tapılmış, %: N 4,49. C₁₉H₃₃NO₂S. Hesablanmış, %: N 4,14

4.1.1. N- α -Asetofenon-4-alkilfenilsulfamidlər (7-10).

Ümumi üsul. 0,1 mol aminoasetofenonun xlorhidratı 0,1 mol benzol, - toluol,-butil və ya dodesil-fenilsulfoxloridlə qarışdırılır və 100-150 ml benzolda həll edilir. Alınmış qarışıq üzərinə 60 ml NaOH-ın 5N-llıq məhlulu damcı-damcı əlavə edilir. Alınan çöküntü süzülür, su ilə yuyulur, qurudulur və benzolda yenidən kristallaşdırılır. Dodesilfenilsulfoxloridləalınmış maddə maye olduğu üçün, o vakuum altında distillə edilir.

N- α -Asetofenonbenzolsulfamid (7). Çıxım 82,5%; T_{ərimə} 152-153⁰C. Tapılmış, %, N 4,09. C₁₄H₁₃NO₃S. Hesablanmış, %: N 5,11. Maddənin PMR – spektrində 4,55 m.h-də CN₂ qrupu duplet şəklində, 2,75 m.h-də isə sinqlet şəklində - CH qrup (enol forma) yerləşir. OH qrupunun protonu 6,6 m.h-də

NH-qrupunki isə 7,25 m.h-də yerləşirlər. Keto-enol tautomeriya bir əvəzli benzol halqasının protonlarına təsir etmir və onlar 7,25 m.h-dir.

N- α -Asetofenon – p - tolilsulfamid (8). Çıxım 81,8%; $T_{\text{ərimə}}$ 118.5-119⁰C.

Tapılmış, %, C 62.53; H 5.01, N 4.62, $C_{15}H_{15}NO_3S$. Hesablanmış, %: C 62.25, H 5.22, N 4.86.

N- α -Asetofenon – 4 - butilfenilsulfamid (9). Çıxım 74,5%; $T_{\text{ərimə}}$ 39-41⁰C (heksanbenzol qarışığında) Tapılmış, %, N 4,69, S 9.97. $C_{18}H_{21}NO_3S$. Hesablanmış, %: N 4,24, S 9.67

N- α -Asetofenon – 4 - dodesilfenilsulfamid (10). Çıxım 69,5%. $T_{\text{qaynama}} = 226-228 / 1 \text{ mm} \cdot \text{c} \cdot \text{st}$. d_4^{20} 1,5285, n_D^{20} 1,5269. d_4^{20} 1,0341, MR_D: tapılmış 131,9, hesablanmış 131,1. Tapılmış, %: N 3,68. $C_{26}H_{33}NO_3S$. Hesablanmış, %: N 3,17

4.1.2. Alkilfenilsulfamido – 2 – metil – 3 – asetil – 4 – fenilpirrollar (11-14)

Ümumi üsul. 0,05 mol N- ξ -Asetofenonarsulfamidlər (7-10) 20-30 ml etanolda həll edilir və üzərinə 5 ml NaOH-in etanolda 1 N məhlulu və 0,5 mol asetilaseton əlavə edilir. Qarışıq 1,5 saat qaynadılır, soyudulur və qatı sirkə turşusu ilə neytrallaşdırılır. Alınmış qarışıq – 10⁰C soyudulur, çökmüş kristallar (11-13 sayılı maddələr) süzülür, soyuq su ilə yuyulur, qurudulur (vakuum altında). Kristallar buzlu su və etanol (1:1) qarışığında təzədən kristallaşdırılır. 14 sayılı maddə maye olduğu üçün qatı sirkə turşusu ilə neytrallaşdırıldıqdan sonra, qarışığa benzol əlavə edilir, benzol məhlulu yuyulur, sonra benzol qovulur, əsas maddə isə vakuum altında distillə (parçalanır) edilir, sonra silikogellə təmizlənir.

Benzolsulfamido – 2 – metil – 3 – asetil – 4 – fenilpirrol (11). Çıxım 76,3%; $T_{\text{ərimə}}$ 56-59⁰C, Tapılmış, %, N 4,09, S 9.88. $C_{19}H_{17}NO_3S$. Hesablanmış, %: N 4,13, S 9.43.

4-Metilfenilsulfamido – 2 – metil – 3 – asetil – 4 – fenilpirrollar (12). Çıxım 71,9%; $T_{\text{ərimə}}$ 46-48⁰C, Tapılmış, %, N 4,09, S 9.65. $C_{20}H_{19}NO_3S$. Hesablanmış, %: N 3,38, S 9.07

4-Butilfenilsulfamido – 2 – metil – 4 – fenilpirrol (13) Çıxım 68,3%; $T_{\text{ərimə}}$ 35-37⁰C, Tapılmış, %, N 4,06, $C_{23}H_{25}NO_3S$. Hesablanmış, %: N 3,56.

4-Dodesilfenil – 2 – metil – 3 – asetil – 4 – fenilpirrol (14). Çıxım 57,9%; $T_{\text{qaynama}} 252-253/1$, (parçalanır, silikogellə təmizlənir). n_D^{20} 1,5293, d_4^{20} 1,0781, MR_D: tapılmış 145,0, hesablanmış 145,4. Tapılmış, %: N 3,29. S 6.69, $C_{31}H_{41}NO_3S$. Hesablanmış, %: N 2,77, S 6.31.

ƏDƏBİYYAT

1. Мамедов С.А., Фарзалиев В.М., Ладохина Н.П. и др. // Азерб. хим. журн. 2013. № 4, с.40.

2. Мецерьков В.И., Шаинян Б.А., Заводник В.Е. и др. // Журнал органич. химии. 2002. Т.42. № 8, с.1271.
3. Chen Shulin, Xu Yuan, Wan Xiao // Org.Lett. 2011. № 13, p.6152.
4. Zhu Zie, Zhang Mingjue, Lio Bo // Lixiajuan Chem. Lett. 2009. V.38. № 1, p.56.
5. Chen Cong Xi, Liu Li, Yang Dong-Peng et al // Sunicti. 2005. № 13, p. 2047.
6. Baxendali I.R., Ley Steven V., Martinelli M. // Tetrahedron. 2005. V. 61. № 22, p. 5323.
7. Ardakani H., Noel M., Tabarzad A. // Chin. Chem. Lett. 2012. V. 23.№ 1.P. 45.
8. Chen Shulin, XuYuan, Wan Xiaobing // Org. Lett. 2011. V. 13. № 23. P. 6152.
9. Мамедов С.А., Фарзалиев М.Ф., Ладохина Н.П. и др. // Азерб. хим. журн. 2009. № 1, с.45.
10. Мамедов С.А., Фатализаде Ф.А., Ладохина Н.П. и др. // Азерб. хим. журн. 2009. № 2, с.135.
11. Фарзалиев В.М., Мамедов С.А., Кулиев Ф.А. и др. // Азерб. хим. журн. 2010. № 4, с.19.
12. Мамедов С.А., Мамедова С.И., Гусейнов И.Ш. и др. // Азерб. хим. журн. 2012. № 1, с.68.
13. Мамедов С.А., Алиева Л.С., Фатализаде Ф.А. и др. // Респ. научно прак. конференции. 2014, с.60.
14. Мамедов С.А., Алиева Л.С., Ладохина Н.П. и др. // Азерб. хим. журн. 2015. № 4, с.98.
15. Мамедов С.А., Алиева Л.С., Мамедова С.И. и др. // Азерб. хим. журн. 2017. № 2, с.50.
16. Herziqova P., Klimesova V., Palat Karel, Kaustova J., Dahse H., Mollmann U. Получение и оценка *in vitro* 4-бензилсульфонил пиридин -2-карбоксихидра-зиды в качестве потенциальных противотуберкулезных агентов//Arch. Pharm. 2009, 342, № 7.

Redaksiyaya daxil olub 12.10.2021

UOT 633.1

A.M.Kərimova
AMEA Genetik Ehtiyatlar İnstitutu
mehdiyeva0089@mail.ru

AZƏRBAYCAN MƏNŞƏLİ YUMŞAQ BUĞDA (*TRITICUM AESTIVUM* L.) GENOTİPLƏRİNİN FƏRQLİ EKOLOJİ ŞƏRAİTLƏRDƏ SARI PASA VİRULENTLİYİNİN QIYMƏTLƏNDİRİLMƏSİ

Açar sözlər: *Triticum aestivum* L., Sarı pas, virulentlik, davamlı, immun, həssas

Tədqiqat üç fərqli ekoloji şəraitdə 2017-2020 vegetasiya illərində aparılmışdır. 3 illik tədqiqatda 12 növmüxtəlifliyinə aid Azərbaycan mənşəli 90 yumşaq buğda genotipindən istifadə edilmişdir. Yumşaq buğdanın ən təhlükəli xəstəliklərindən olan sarı pas xəstəliyi fərqli ekoloji şəraitlərdə öyrənilərkən 0-100% yoluxma dərəcəsi müşahidə edilmişdir. Tədqiq etdiyimiz yumşaq buğda genotiplərinin müxtəlif ekoloji şəraitlərdə qiymətləndirilməsi nəticəsində fərqli növmüxtəlifliklərinə aid olan 55, 74, 79 və 90 №-li genotiplərin hər üç şəraitdə immun reaksiya göstərdikləri görülmüşdür. Müxtəlif ekoloji şəraitlərdə sarı pasa davamlılığın qiymətləndirilməsi nəticəsində fərqli göstəricilər əldə edilmişdir. Özbəkistan şəraitində genotiplərin 61%-nin, Tərtər bölgəsində 34%-nin və Saray ərazisində 52%-nin sarı pasa həssas (S) və orta həssas (MS) olduqları müşahidə edilmişdir. Tədqiqat nəticəsində bəzi genotiplərin fərqli şəraitlərdə müxtəlif yoluxma dərəcəsi göstərdikləri müəyyən edilmişdir. Bu onunla izah oluna bilər ki, sarı pas xəstəliyinin törədicisinin respublikamızda olan irqləri ilə Özbəkistan ərazisində yayılmış irqləri fərqlidir. Genotiplərin hər üç şəraitdə eyni və ya yaxın nəticələr göstərməsi genotiplərin fərqli irqlərə davamlı olması ilə izah oluna bilər.

A.M.Каримова

ОЦЕНКА ВИРУЛЕНТНОСТИ К БОЛЕЗНИ ЖЕЛТОЙ РЖАВЧИНЫ ГЕНОТИПОВ МЯГКОЙ ПШЕНИЦЫ АЗЕРБАЙДЖАНСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Ключевые слова: *Triticum aestivum* L., желтая ржавчина, вирулентность, иммунный, чувствительный

Исследование проводилось в 3 различных условиях окружающей среды в вегетационный период 2017-2020 гг. В трехлетнем исследовании использовалось 90 генотипов мягкой пшеницы Азербайджанского происхождения, принадлежащих к 12 видам. Желтая ржавчина, одна из самых опасных болезней мягкой пшеницы, при исследовании в различных условиях окружающей среды наблюдала 0-100% - ную степень заражения. В результате оценки генотипов мягкой пшеницы, изученных в различных условиях окружающей среды, было

обнаружено, что генотипы 55, 74, 79 и 90, принадлежащие к разным видам, показали иммунный ответ во всех трех условиях. В результате оценки устойчивости к желтой ржавчине в различных условиях окружающей среды получены разные показатели. В Узбекистане 61% генотипов, 34% в Тертерском районе и 52% в Сарайском районе оказались восприимчивыми к желтой ржавчине (S) и высокочувствительными (MS). В результате исследования было установлено, что некоторые генотипы показывают разную степень инфицирования в разных условиях. Это можно объяснить тем, что раса возбудителя желтой ржавчины в нашей республике и раса, распространенная на территории Узбекистана, различны. Тот факт, что генотипы показывают одинаковые или близкие результаты во всех трех условиях, можно объяснить тем, что генотипы устойчивы к различным расам.

A.M.Karimova

EVALUATION OF YELLOW RUST EFFECTS IN DIFFERENT ECOLOGICAL CONDITIONS ON BREAD WHEAT (*TRITICUM AESTIVUM* L.) GENOTYPES OF AZERBAIJAN ORIGIN

Keywords: *Triticum aestivum* L., yellow rust, virulence, immune, susceptible

The study was conducted in three different environmental conditions in the 2017-2020 growing season. In my three year study has been identified 90 genotypes of 12 varieties of bread of Azerbaijani origin. Yellow rust, one of the most dangerous disease of bread wheat has a 0-100% infection rate evaluated in different ecological conditions. As a result of the evaluation of bread wheat genotypes in different environmental conditions, it was found that genotypes 55, 74, 79 and 90 belonging to different species showed an immune response in all three conditions. Different indicators were obtained as a result of the assessment of yellow rust resistance in different environmental conditions. In Uzbekistan 61% of genotypes, 34% in the Tartar region and 52% in the Saray area were found to be susceptible (S) and moderately susceptible (MS) to yellow rust. As a result of study has been identified some genotypes showed different rates of infection in different conditions. This can be explained by the fact that races of yellow rust disease in our republic is different races prevalent in Uzbekistan. The fact that genotypes showed the same or similar results in all three conditions can be explained by the fact that genotypes are resistant to different races.

Giriş

Yumşaq buğda (*Triticum aestivum* L.) dünyanın ən əhəmiyyətli taxıl bitkisidir. Bu bitki ən çox yetişdirilən və dünya əhalisinin təxminən 35%-nin əsas qidasıdır. Azərbaycan əhalisinin artması qidaya olan tələbin gündən-günə artmasına səbəb olur. Dünyada hexaploid və tetraploid buğda (*Triticum aestivum* və *T. turgidum* var. *Durum*) əkilən ümumi ərazinin (təqribən 215 milyon hektar) 44%-i (95 milyon hektar) Asiyadadır. Buğdanın (*Triticum* spp.) fərqli iqlim və torpaq şəraitində böyüyə bilən bir çox sortları vardır. Buna görə

dünyanın demək olar ki, hər yerində yetişdirilə bilər. Taxıl istehsalı ölkəmizin bir çox bölgələrində yetişdirilir və dünyada taxıl istehsalı potensialı yüksək olan ölkələr sırasındadır. Taxıl istehsalı ölkəmizdə istehsal olunan bitki mənşəli məhsullar arasında ən yüksək əkin sahəsinə malikdir. Buğda istehsalında ən uyğun çeşid və istehsal üsullarından istifadə olunsada, xəstəliklərə, zərərvericilərə və alaq otlarına qarşı lazımi mübarizə aparılmasa, gözlənilən məhsulu əldə etmək mümkün deyil. Məlumdur ki, dünyada bitki istehsalının orta hesabla 34,8% -i xəstəliklər, zərərvericilər və alaq otları səbəbindən itirilir [2]. Aktaş buğdanın xəstəlik səbəbindən məhsul itkisinin 5-90% arasında olduğunu qeyd etmişdir [4]. Taxıl istehsalında əhəmiyyətli yerə sahib olan buğda, istehsal dövründə bir çox xəstəlik və zərərvericilərdən mənfi təsirlənir. İqtisadi əhəmiyyətinə baxmayaraq, buğda göbələklər, bakteriyalar və virus kimi xəstəliklərə səbəb olan bir sıra patogenlərin hücumuna məruz qalır.

Basidiomycota şöbəsi *Uredinales* sırasında yerləşən *Puccinia* cinslərinin səbəb olduğu pas xəstəlikləri bütün dünyada buğda istehsalını kəskin şəkildə azaldır. Buğdada pas xəstəliyinə səbəb olan əsas növlərdən biri sarı pas göbələyi olan *Puccinia striiformis* f. sp. *tritici*-dir.

Sarı pas xəstəliyi son 20 il ərzində buğda istehsalını azaldan ən önəmli biotik faktorlardan biridir və buğda istehsalının 88%-nin bu xəstəliyə qarşı həssas olduğu göstərilmişdir [10]. İllik 5 milyon ton məhsul itkisi olduğu bildirilir və itirilən məhsulun bazar dəyəri 1 milyard dollar olaraq qiymətləndirilir [6; 10; 11]. Geniş yayılmış epidemiyalar 2010-cu ildə Tacikistan, daha sonra Özbəkistan və Orta Asiyanın digər ölkələrində müşahidə edilirdi [9].

Respublikamızın təbii iqlim şəraiti sarı pasın erkən yazdan, hətta payızdan inkişaf etməsi üçün əlverişli hesab olunur. Respublikamızda bu xəstəliyə qarşı yüksək davamlılığa malik bir çox məhsuldar yumşaq buğda sortları (“Tərəqqi”, “Azəri”, “Mirbəşir-128”, “Əkinçi-84” və s.) yaradılmışdır. Artıq bu xəstəlik son 8-9 ildə hər il bütün taxılçılıq bölgələrində, hətta aşağı düzənlik rayonlarında kütləvi şəkildə yayılır və ciddi məhsul itkisi törədir. Sarı pas xəstəliyi buğdanın vegetasiyasının əvvəlində, yəni erkən yazda, nadir hallarda isə payızda əmələ gəldiyi üçün onun məhsuldarlığa vurduğu ziyan daha çoxdur. Xəstəlik nəticəsində yarpaqların assimilyasiya səthi kiçilir, tənəffüs prosesi güclənir, buxarlanma artır və yarpaqlar vaxtından tez quruyub tökülməyə başlayır. Nəticədə dənin dolması prosesi tam getmir, əmələ gəlmiş dənələr cılızlaşdığı üçün çəkisi də aşağı düşür. Sarı pas xəstəliyinə müxtəlif səviyyədə (zəif, orta, güclü) tutulmuş sortlar üzərində aparılmış təcrübələr göstərir ki, onun məhsuldarlığa vurduğu ziyan xəstəliyin intensivliyindən asılı olaraq, 17-35% arasında dəyişir [12].

Tədqiqat işi fərqli ekoloji şərtlərdə 90 yumşaq buğda genotiplərinin təbii infeksiya şəraitində sarı pas xəstəliyinə qarşı reaksiyalarını müəyyənənləşdirmək

üçün həyata keçirilmişdir. Tədqiqatın məqsədi müxtəlif ekoloji şəraitlərdə sarı pas xəstəliyinə davamlı genotipləri müəyyənləşdirmək və bu patogenə qarşı davamlı sortların inkişafına töhfə verməkdir.

Material və metod

Tədqiqat işi Azərbaycanın iki ekoloji şəraitində və Özbəkistan ekoloji şəraitində 2017-2020-ci vegetasiya illərində aparılmışdır. Təcrübədə 12 növmüxtəlifliyinə aid Azərbaycan mənşəli 90 yumşaq buğda genotipindən istifadə edilmişdir. İstifadə olunan nümunələr Cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1

Yumşaq buğda genotipləri

Genotip	Toplandı- dığı yer	Genotip	Toplandı- dığı yer	Genotip	Toplandı- dığı yer
1. <i>Graecum</i>	Abşeron	31. barbarossa	Abşeron	61. milturum	Abşeron
2. <i>Milturum</i>	Abşeron	32. albidium	Abşeron	62. milturum	Abşeron
3. <i>Milturum</i>	Abşeron	33. albidium	Abşeron	63. milturum	Naxçıvan
4. milturum	Abşeron	34. albidium	Abşeron	64. erythrosporum	Şamaxı
5. milturum	Abşeron	35. hostianum	Abşeron	65. erythrosporum	Goranboy
6. milturum	Abşeron	36. hostianum	Abşeron	66. erythrosporum	Şəki
7. milturum	Abşeron	37. hostianum	Abşeron	67. meridionale	Naxçıvan
8. milturum	Abşeron	38. hostianum	Abşeron	68. meridionale	Lerik
9. milturum	Abşeron	39. velutinum	Abşeron	69. barbarossa	Abşeron
10. milturum	Abşeron	40. velutinum	Abşeron	70. barbarossa	Naxçıvan
11. erythrosporum	Abşeron	41. velutinum	Abşeron	71. velutinum	Abşeron
12. erythrosporum	Abşeron	42. leucospermum	Abşeron	72. erythrosporum	Qarayazı
13. erythrosporum	Abşeron	43. milturum	Abşeron	73. erythrosporum	Bərdə
14. erythrosporum	Abşeron	44. lutescens	Tərtər	74. erythrosporum	Şəki
15. ferruginum	Abşeron	45. lutescens	Şəki	75. erythrosporum	Şəki
16. ferruginum	Abşeron	46. lutescens	Abşeron	76. erythrosporum	Oğuz
17. ferruginum	Abşeron	47. ferrugineum	Abşeron	77. lutescens	Qobustan
18. ferruginum	Abşeron	48. lutescens	Abşeron	78. sp. erythrosporum	Abşeron
19. sub. ferruginum	Abşeron	49. erythrosporum	Abşeron	79. graecum	Abşeron
20. sub. ferruginum	Abşeron	50. lutescens	Abşeron	80. Bezostaya-1	Abşeron
21. lutescens	Abşeron	51. graecum	Samux	81. sp. erythrosporum	Abşeron
22. lutescens	Abşeron	52. graecum	Masallı	82. lutescens	Abşeron
23. lutescens	Abşeron	53. graecum	Qazax	83. aestivum	Abşeron
24. lutescens	Abşeron	54. milturum	Xankəndi	84. graecum	Abşeron
25. lutescens	Abşeron	55. milturum	Abşeron	85. graecum	Abşeron
26. erythroleucon	Abşeron	56. milturum	Şamaxı	86. lutescens	Abşeron
27. alborubrum F3	Abşeron	57. graecum	Naxçıvan	87. aestivum	Abşeron
28. alborubrum	Abşeron	58. milturum	Masallı	88. ferrugineum	Abşeron
29. alborubrum	Abşeron	59. milturum	Şabran	89. ps. erythrosporum	Abşeron
30. barbarossa	Abşeron	60. milturum	Abşeron	90. lutescens	Abşeron

Buğda genotiplərinin sarı pas xəstəliyinə qarşı reaksiyalarını təyin etmək üçün əkin vaxtı ilə yetişmə vaxtı arasında xəstəliklə sirayətlənmənin müşahidələri aparılmışdır. Sınaq ərazilərində həftədə bir dəfə qiymətləndirmə

aparılmış və qeydlər götürülmüşdür. *Puccinia striiformis* faktorunun yaratdığı sarı pas xəstəliyi üçün sünbül əmələgəlmə dövründən xəstəliklə sirayətlənmənin qiymətləndirməsi aparılmışdır. Qiymətləndirmə, hər bir nümunə üçün təsadüfi seçilmiş 10 bitkinin 2 bayraq yarpağında, ümumilikdə 20 yarpaqda aparılmışdır. Sahədəki pas sıxlığını qiymətləndirmək üçün Cobb metodundan istifadə edilmişdir [8]. Bu metoda görə yarpaq ayasının 37%-i pas topaları ilə örtülmüşdürsə, infeksiya nisbəti 100% olaraq qəbul edilir. Təbii epidemiya altında modifikasiya edilmiş Cobb metodikasını pasın intensivliyinin qiymətləndirməsi müşahidələrə əsaslanır.

0 – immun: xəstəlik müşahidə olunmur;

R – davamlı: yarpaqlarda pustulaların əvəzinə aydın görünən nekrotik ləkələr əmələ gəlir, yarpaqların sirayətlənməsi 5-10%-ə qədər olur;

MR – ortadavamlı: yarpaqların üzərində xlorozzona ilə əhatələnmiş kiçik pustulalar olur, yarpaqların sirayətlənməsi 11-30%-ə qədər olur;

MS – orta həssas: pustulalar kiçikdir yarpaqların sirayətlənməsi 31-50% olur;

S – həssas: pustulalar böyükdür yarpaqların sirayətlənməsi 75-100%-ə qədər olur.

Nəticə və müzakirə

Sarı pas xəstəliyi ilə əlaqəli aparılan müşahidələr nəticəsində xəstəliyin yoluxma faizi, xəstəliyin şiddəti və modifikasiya edilmiş Cobb şkalasına görə pas şiddətinin dəyərləri və infeksiya tipi müəyyən edilmişdir. Sarı pasla sirayətlənmənin qiymətləndirilməsindən əldə edilən məlumatlar Cədvəl 2-də verilmişdir.

Cədvəl 2

Yumşaq buğda genotiplərinin fərqli ekoloji şəraitlərdə yoluxma dərəcələri

№	Uzbekistan	Tar-tar	Saray	№	Uzbekistan	Tar-tar	Saray	№	Uzbekistan	Tar-tar	Saray
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	20MR	10MR	20MR	31	60MS	10MR	30MS	61	60MS	10MR	40MS
2	80S	10MR	20S	32	100S	5MR	30MR	62	10MR	10MS	10MR
3	20MR	30MR	30MR	33	100S	40S	60S	63	20MR	10MS	60MR
4	10MR	5MR	5R	34	100S	10MS	40S	64	5R	0	0
5	40S	10S	20S	35	60S	40MR	40S	65	20MR	0	10MR
6	80S	90S	100S	36	100S	20MS	40S	66	20MR	5R	20MR
7	100S	20MR	80MS	37	80S	50S	60S	67	40MR	30MR	30MR
8	100S	10MS	90S	38	100S	20MR	60MR	68	10MR	20MS	60MR
9	80S	10MR	40S	39	60S	10MR	30MS	69	40MR	10MR	20MR

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
10	10MR	10MR	20MR	40	100S	0	10MS	70	10MR	30S	50S
11	100S	30MR	90S	41	40MR	5R	30MR	71	60S	10MR	20MS
12	100S	20MS	20S	42	100S	5R	30S	72	5R	0	0
13	0	5R	5R	43	60S	60S	50S	73	100S	5R	0
14	80S	30S	50S	44	100S	10MR	10MS	74	0	0	0
15	40MR	40S	30S	45	0	20MS	20MR	75	20MR	0	5R
16	80S	20S	40S	46	100S	10MS	50S	76	80S	20MS	60MR
17	40MR	10S	30MR	47	40MS	30S	80MS	77	80S	10MR	30S
18	80S	60S	90S	48	40MR	10MR	30MR	78	80MS	10MR	20MR
19	60MS	20MS	40MS	49	100S	10MR	60MR	79	0	0	0
20	100S	90S	100S	50	100S	20MR	30S	80	80S	10MR	20S
21	20MR	10MR	20MR	51	80MS	10MR	40S	81	80MS	10MR	60MR
22	0	5R	0	52	100S	10MS	80MS	82	100S	10MS	30MS
23	100S	10MS	20S	53	60S	10MR	10S	83	40MR	90MR	80MR
24	100S	10MR	30S	54	100S	20MS	20S	84	100S	10S	20S
25	40MR	5R	0	55	0	0	0	85	5MR	10MR	10MR
26	50MS	0	10R	56	20MR	5R	10R	86	100S	30MR	30S
27	40MR	10MR	50MR	57	100S	60S	80S	87	100S	10MR	10MR
28	100S	30MR	20S	58	20S	0	20MR	88	60MS	10MS	40MS
29	40MR	10MR	30MR	59	0	20MR	10MR	89	40MR	5R	5R
30	100S	10MR	60MS	60	100S	20S	40S	90	0	0	0

Cədvələ diqqət yetirsək sarı pas xəstəliyi baxımından, fərqli ekoloji şəraitlərdə xəstəliyin yoluxma dərəcəsi 0-100% arasında olduğu görünür. Tədqiq etdiyimiz yumşaq buğda genotiplərinin müxtəlif ekoloji şəraitlərdə qiymətləndirilməsi nəticəsində fərqli növmüxtəlifliklərinə aid olan 55, 74, 79 və 90 №-li genotiplərin hər üç şəraitdə immun reaksiya göstərdikləri görülmüşdür. *Erythrospermum* növmüxtəlifliyinə aid olan 13 №-li genotip Özbəkistan şəraitində immun, respublikamızda isə yüksək davamlılıq göstərərək 5R səviyyəsində yoluxma müşahidə edilmişdir. *Lutescens* növmüxtəlifliyinə aid olan 22 №-li genotip respublikamızın Tər-tər bölgəsində 5R səviyyəsində yüksək davamlılıq, digər iki ekoloji şəraitlərdə isə immun reaksiya göstərmişdir. Özbəkistanın ekoloji şəraitində yüksək davamlılıq göstərmiş *Erythrospermum* növmüxtəlifliyinə aid olan 64 və 72 №-li genotiplər respublikamızın hər iki şəraitində immun reaksiya göstərmişdir. Fərqli növmüxtəlifliyinə aid 6, 18, 20, 33, 57 №-li genotiplərin hər biri həm Özbəkistan, həm Azərbaycanın iki ekoloji şəraitində yüksək həssaslıq göstərmişdir. *Milturum* növmüxtəlifliyinə aid olan 8 №-li genotip Özbəkistan və Saray şəraitində yüksək həssaslıq göstərməyinə baxmayaraq, Tərtər şəraitində 10MS qiymətləndirilərək orta həssaslıq göstərmişdir. Altın və əməkdaşları 19 yumşaq buğda genotiplərinin sarı pasa davamlılığını tədqiq edərkən müəyyən etmişlər ki, iki genotiptən başqa digər sortlarda bitkilərin yoluxması 50% -dən yuxarı olmuşdur [7]. Aktaş və əməkdaşları sarı pas

xəstəliyi ilə əlaqədar tədqiqatda, xəstəlik şiddəti ilə məhsul itkisi arasında müsbət əlaqə olduğunu qeyd etmişlər [5]. Abdul M. və əməkdaşı vurğuluyur ki, Pakistanın Feysalabad şəhərində sarı pasa qarşı qiymətləndirilmiş 150 buğda nümunəsindən 64 xətt immun, 62 xətt davamlı, qalanları isə həssas olmuşdur [1]. Ahmad S. və əməkdaşlarının sarı pas xəstəliyinə qarşı davamlılığı öyrəndiyi 36 genotiptən 18-nin həssas (S), 6-nın orta həssas (MS), 7 genotipin orta davamlı (MR) və 5 genotipin davamlı (R) olduğunu göstərmişdirlər [3]. Temperaturun 10-15 °C olması və yüksək rütubət sarı pas xəstəliyinin inkişafı üçün ən optimal şəraitdir. Təcrübənin aparıldığı ərazilərin iqlim məlumatları araşdırıldıqda aprel və may ayının ortalarına qədər olan temperaturun, xüsusilə yağışın sarı pas xəstəliyinin inkişafı üçün əlverişli olduğu görünür. Tədqiqatın aparıldığı bölgələrdə xəstəliyin yüksək dərəcəsi və şiddəti bunu göstərir. Sarı pas xəstəliyinin modifikasiya edilmiş Cobb şkalasına görə qiymətləndirilməsi nəticəsində, genotiplərin bir çoxu 100S dəyəri ilə ən həssas nümunələr olaraq qiymətləndirilmişdir. *Erythrosporum* növmüxtəlifliyinə aid olan 73 №-li genotip Özbəkistan şəraitində yüksək həssaslıq göstərməsinə baxmayaraq respublikamızda immun və yüksək davamlılıq göstərmişdir.

Müxtəlif ekoloji şəraitlərdə sarı pasa davamlılığın qiymətləndirilməsi nəticəsində fərqli göstəricilər əldə edilmişdir. Özbəkistan şəraitində genotiplərin 61%-nin həssas və orta həssas, 30%-nin davamlı və orta davamlı, 9%-nin immun, Tərtər bölgəsində genotiplərin 34%-nin həssas və orta həssas, 52%-nin davamlı və orta davamlı, 4%-nin immun, Saray ərazisində genotiplərin 52%-nin sarı pasa həssas və orta həssas, 38%-nin orta davamlı, 10%-nin immun olduqları müşahidə edilmişdir. Tədqiqat nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, bəzi genotiplər fərqli şəraitlərdə müxtəlif yoluxma dərəcəsi göstərmişdir. Bu onunla izah oluna bilər ki, sarı pas xəstəliyinin törədicisinin respublikamızda olan irqləri ilə Özbəkistan ərazisində yayılmış irqləri fərqlidir. Bəzi genotiplərin hər üç şəraitdə eyni və ya yaxın nəticələr göstərməsi genotiplərin fərqli irqlərə davamlı olması ilə izah oluna bilər.

ƏDƏBİYYAT

1. *Abdul M., Muhammad A. Kh.* Identification of Yellow Rust Virulence Pattern on Wheat Germplasm in Relation to Environmental Conditions in Faisalabad, *Journal of Biology, Agriculture and Healthcare*, 2014, Vol.4, No.13. pp 64.
2. *Agrios G.N.* Control of Plant Diseases. In *Plant Pathology*. Academic Press, San Diego, 1997. pp 200-216.
3. *Ahmad S., Afzal M., Noorka I.R., Iqbal Z., Akhtar N., Iftkhar Y., Kamran Andm.* Prediction of yield losses in wheat (*Triticum Aestivum L.*) caused by yellow rust in relation to epidemiological factors in Faisalabad, Pakistan *Journal Of Botany*, 2010. 42(1): 401-407.

4. Aktaş H. Önemli Hububat Hastalıkları ve Sürvey Yöntemleri. BasımYeri: T.C. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Tarımsal Araştırmalar Genel Müdürlüğü Bitki Sağlığı Araştırmaları Daire Başkanlığı Yayını, Ankara, 2001. S. 70-74.
5. Aktaş H., Zencirci N. Stripe Rust Partial Resistance Increases Spring Bread Wheat Yield in South-eastern Anatolia, Turkey. *Journal of Phytopathology*, 2016. 164:1085–1096.
6. Beddow J.M., Pardey P.G., Chai Y., Hurley T.M., Kriticos D.J., Braun H.J., Park R.F., Cuddy W.S., Yonow T. Research investment implications of shifts in the global geography of wheat stripe rust. 2015.doi:10.1038/nplants.132.
7. Nedim Altın, Hüseyin Güngör, İsmet Yıldırım. Batı Karadeniz Bölgesi Düzce Ekolojik Koşulları Altında Bazı Ekmeklik Buğday Çeşitlerinin Yaprak Hastalıklarına Karşı Reaksiyonlarının Belirlenmesi *Türk Tarım – Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 2017. 5(6): 653-659
8. Peterson R.F., Campbell A.B., Hannah A.E. A diagrammatic scale for estimating rust intensity on leaves and stems of cereal. *Can. J. Res.*, 1948. 26: 496-500.
9. Rahmatov M., Eshonova Z., Ibrogimov A., Otambekova M., Khuseinov B., Muminjanov H., Morgounov A., Merker A., Hede A. Monitoring and evaluation of yellow rust for breeding resistant varieties of wheat in Tajikistan. In: Yahyaoui A, Rajaram S (eds) Meeting the challenge of yellow rust in cereal crops. Proceedings of the 2nd, 3rd and 4th regional conferences on yellow rust in the Central and West Asia and North Africa (CWANA) region, 10–12 Oct 2009, Antalya. ICARDA, 2012, pp 318–325.
10. Schwessinger B. 2017. Fundamental wheat stripe rust research in the 21st century. *New Phytologist* 213: 1625-1631.
11. Wellings C.R. 2011. Global status of stripe rust: a review of historical and current threats. *Euphytica* 179: 129-141.
12. <http://www.fao.org/docrep/006/Y4011E/y4011e0g.htm> Erişim 26 Mart 2017.

Redaksiyaya daxil olub 20.09.2021

УДК 678.762.2.134

S.A. Rəhimova

*Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti
Nefti və Sənaye
sabinarahimova.d@gmail.com*

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ИЗОПРЕНОВОГО КАУЧУКА С ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ В СМЕСЯХ

Ключевые слова: *изопрен, поливинилхлорид, поливинилацетат, сшивания, молекулярная масса, реология*

Изучено роль гексахлорпараксилола в модифицированных каучуках (СКН-3) в системах SKI-3+СКН-40+ZnO, SKI-3+ПВХ+ZnO и SKI-3+ПВА+ZnO при пероксидном воздействии. С помощью физико-химического и спектрального методов, показано изменение молекулярной и пространственной сетки изопренового каучука СКН-3 в присутствии ускорителя сшивания гексахлорпараксилола (ГХПК) после пероксидной сшивании в электропрессе в режиме 423Кx40'. Определены выход сшивания и возникновение эффективных поперечных связей в эластомерах, для каждой исследуемой системы от времени продолжительности сшивании. Изучено поведение высокомолекулярного поливинилхлорида (ПВХ) и поливинилацетата (ПВА), подтверждено радикальный механизм реакции методом ЭПР сшивании.

S.A. Rəhimova

İZOPREN KAUCUKUN QARŞIQLARDA YÜKSƏK MOLEKULLU BİRLƏŞMƏLƏRLƏ MODİFİKASIYASI

Açar sözlər: *izopren, polivinilxlorid, polivinil asetat, tikilmə, molekul kütləsi, reologiya*

Peroksidin təsiri altında SKI-3 + SKN-40 + ZnO, SKI-3 + PVX + ZnO və SKI-3 + PVA + ZnO sistemlərində modifikasiya olunmuş kauçuklarda (SKN-3) heksaxlorparaksilolun rolu öyrənilmişdir. Fiziki-kimyəvi və spektral üsullardan istifadə etməklə, SKN-3 izopren kauçukunun molekulyar və fəza quruluşunun, 423Kx40' rejimində elektrik pressdə peroksid tikilməsindən sonra heksaxlorparaksilolun (HXPK) tikici agentin iştirakı ilə çevrilməsi göstərilmişdir. Tikilmə çıxımı və elastomerlərdə effektiv cərgəli əlaqələrin yaranması tədqiq olunan hər bir sistem üçün tikilmə müddətindən asılı olaraq müəyyən edilmişdir. Yüksəkmolekullu polivinilxlorid (PVX) və polivinil asetatın (PVA) tikilməyə təsiri öyrənilmiş və radikal reaksiyanın mexanizmi EPR üsulla tədqiq edilmişdir.

S.A.Rahimova

MODIFICATION OF ISOPRENE RUBBER WITH HIGH-MOLECULAR COMPOUNDS IN MIXTURES

Keywords: *isoprene, polyvinylchloride, polyvinyl acetate, crosslinking, molecular weight, rheology*

The role of hexachloroparaxylene in modified rubbers (SKN-3) in the systems SKI-3 + SKN-40 + ZnO, SKI-3 + PVC + ZnO and SKI-3 + PVA + ZnO under peroxide action was studied. Using physicochemical and spectral methods, it is shown that the molecular and spatial network of isoprene rubber SKN-3 changes in the presence of an accelerator for crosslinking hexachloroparaxylene (HCPA) after peroxide crosslinking in an electric press in 423Kx40 'mode. The yield of crosslinking and the emergence of effective crosslinks in elastomers were determined for each system under study depending on the duration of crosslinking. The behavior of high molecular weight polyvinyl chloride (PVC) and polyvinyl acetate (PVA) has been studied, and the radical reaction mechanism has been confirmed by EPR crosslinking.

Введение

Широкий круг полимерных материалов, которым предъявляется требование повышенной термостабильности и устойчивости к действию агрессивных сред, можно получать на основе изопренового каучука. Для сшивания макромолекул каучука SKN-3 содержащих двойных связей в молекуле, легко подвижный цис и транс – структуры в макромолекуле каучука, перспективно применение пероксидов обеспечивающих высокую температура стойкость, стойкость к тепловому старению и разного рода энергетическим воздействиям и не требующих разработки сложной по составу сшивающей каучука SKN-3 [8; 10; 11].

Известно [5;16], что основной причиной существенного возрастания прочности связи эластомеркордных системах при введении модификатора является образование химических связей между эластомерной матрицей эластомерных смесей и кордом. В настоящее время установлено, что существенное повышение адгезионного контакта может быть достигнуто при введении в состав эластомерной композиции высокомолекулярный и низкомолекулярный соединений, содержащих полярные и функциональные группы, которые могут взаимодействовать с эластомером. Имеются данные об усилении адгезионных показателей эластомера, используют в состав смесей малеимидного ангидрида [15; 18; 19]. Однако низкомолекулярные добавки нередко сублимируются, мигрируют из композиционного материала в процессе эксплуатации изменяя его свойства. По-видимому, одной из путей предотвращения протекания данного процесса может быть использование высокомолекулярных соединений с полярными группами.

Цель работы является исследование сшивания эластомерной смеси СКИ-3-СКН-40, СКИ-3-ПВХ и СКИ-3-ПВА при различных соотношениях в присутствии низкомолекулярных соединений. В ходе данной работы проведено изучение эффективности использования высокомолекулярных сополимеров бутадиен – нитрила (поливинилхлорида (ПВХ) и поливинилацетата (ПВА)) для повышения теплостойкости эластомеркордных композитов. Рассмотрено влияние состава и структуры изопрена СКИ-3 на реологические, параметр пространственной сетки и физико-механические свойства вулканизатов.

Объект и методы исследования

Объектами исследования являются эластомерные смеси на основе модифицированного изопренового каучука СКИ-3-СКН-40, СКИ-3-ПВХ и СКИ-3-ПВА при соотношениях 80:20, 90:10, 70:30. В качестве сшивающего агента использовали 4,0 мас.ч пероксид дикумила (ПД), 3,0 мас.ч ускорителя сшивании гексахлорпаракисилола (ГХПК), 5,0 мас.ч ZnO, 2,0 мас.ч пластификатора стеариновая кислота, 1,5 мас.ч смягчителя нефтяной продукт битум и 50 мас.ч наполнителя ПЗ24 (технический углерод полученный печным способом при 1100К).

На лабораторных вальцах указанный состав перемешивали при 80⁰С в течение 25 мин., с фрикцией $f=1:2$ готовили эластомерные смеси. Затем формировали образцы в электропрессе в виде пластинок толщиной 0,3мм. В таких же условиях были изготовлены эластомерные смеси в присутствии 2,0 мас.ч серы.

Строение и индивидуальность смесей были подтверждены данными спектроскопии.

Число сшитых молекул ($1/Mn_t$) и появление активных цепей сетки в макромолекуле определяли золь-гель анализом, расчет проводилось по формуле Флори-Ренера [4; 5]. Изменение молекулярной структуры пероксидных образцов наблюдали методом Фурье спектроскопии. Интерпретацию спектров проводили в соответствии корреляционными таблицами и руководствами [1; 12; 16].

Реологические свойства вулканизатов определяли методом капиллярной вискозиметрии на вискозиметре Уббелода [8; 16]. Изменение характеристической вязкости образцов определяли в растворе толуол, расчёт проводили по формулам Марка Хаувинка [13].

Термическую способ образцов определяли на дервотографе (DTA) Паулик-Паулик Эрдэн, скорость нагрева 5 мин. Физико-механические свойства образцов определяли по известному методу [5; 15; 16].

Результаты и их обсуждение

Важное значение имеет модификация изопренового каучука с высокомолекулярными соединениями. Для определения реологических свойств первоначально изучали совмещение изопренового каучука с бутадиен-нитрильным (СКН-40) и поливинилхлоридом (ПВХ) и поливинилацетатом (ПВА) определяли, влияние системы на структуры и свойств СКИ-3.

После определения в различных соотношениях по скорости сшивания, сделано выбор, в дальнейшем определено соотношения СКН-40, ПВХ и ПВА в составе эластомера и установлено масс % соотношение (80:20, 90:10, 70:30) в составе.

Установлено, что характеристикой исследуемых систем СКИ-3-СКН-40+ГХПК+ZnO, СКИ-3-ПВХ-ГХПК+ZnO является изменения пластичности, жесткости и вязкости в результате механической пластикации.

Характерной особенностью структуры квази систем, состоящих из эластомера, хлорсодержащих соединений и оксидов металлов является образование частиц дисперсной фазы и дисперсной среды. Свойства смесей зависят от размера и внутреннего строения частиц дисперсной фазы, а также от интенсивного взаимодействия дисперсной фазы с дисперсной средой эластомера [3].

Согласно коллоидной химической концепции [17], в исследуемых эластомерных смесях после пластикации и прогрева, химические межфазные связи обеспечивают интенсивное взаимодействие с дисперсной средой эластомера, что приводит к структурным превращениям эластомера.

Этот вывод подтверждается при механическом и термохимическом сшивании полимерных систем и их марок при различных интервалах времени.

Как показали результаты исследования, механическая пластикация квазисистем, характеризуется изменением пластичности, жесткости и вязкости, с увеличением времени пластикации (табл.1). При механической пластикации в квази системах в течение 20 мин, наблюдаются незначительные изменения пластичности, которая связано фазовым переходом. Увеличение времени пластикации до 30 мин приводит к незначительным изменениям параметров пластичности, а увеличение времени пластикации до 60 мин приводит к стабильному значению параметра пластичности. Наоборот, коэффициент жесткости эластомерных смесей в течение 30 мин резко уменьшается. По-видимому, это явление связано с началом времени деструкции в образцах. Последующие увеличения времени механической пластикации эластомерных смесей не приводит к существенным изменениям коэффициента жесткости, остается в пределах 1100-1400 гс.

Как видно из табл. 1, с участием ГХПК и ZnO в смесях параметр вязкости по Муни не вызывает существенных изменений при пластикации эластомерных смесей на основе модифицированного изопренового каучука (СКИ-3).

По-видимому, при механической пластикации в структуре СКИ-3-СКН-40, СКИ-3-ПВХ и СКИ-3-ПВА с низкомолекулярным ГХПК согласно данным [13; 24; 25], под действием приложенных сил происходит разрыв полимерных молекул по валентным связям с образованием свободных радикалов, или же, возможно, что образующиеся свободные радикалы взаимодействуют с полимерными цепями, образуя сшитые структуры. Результаты опытов показывают, что скорость механической пластикации модифицированных смесей определяется содержанием в них полярных $-C \equiv N$, $C-Cl$ и $-COO$ групп и введением в состав оксидов металлов (ZnO), скорость пластикации смесей увеличивается.

Таблица 1.

Зависимость эластомерных смесей на основе сополимеров по пластичности жесткости и вязкости по Муни от продолжительности механической пластикации

Эластомерная смесь	Продолжительность пластикации, мин	Пластичность, р усл.ед.	Жесткость, гс	Вязкость по Муни, усл.ед.
СКИ-СКН-40+ГХПК-ZnO	20	0,32	1400	40
	40	0,25	1200	50
	60	0,20	1000	60
СКИ-3-ПВХ+ГХПК-ZnO	20	0,27	1200	32
	40	0,20	1150	45
	60	0,17	900	50
СКИ-3-ПВА+ГХПК-ZnO	20	0,24	1100	30
	40	0,20	1000	40
	60	0,13	900	50

Кинетика изменения характеристической вязкости ($\eta_{хар}$) эластомерной смеси описывается монотонно убывающими кривыми (рис. 1).

На основании данных характеристической вязкости при механической пластикации было определено значение молекулярной массы. Наблюдалось уменьшение молекулярной массы от 200 тыс. до 100 тыс. единиц в эластомерной смеси. Как известно, реакция сшивания СКН-3 хлорсодержащими соединениями (ХСС) происходит в результате распада ХСС продукты их разложения [3; 4; 14; 20; 26].

При этом для смеси у СКИ-3-СКН-40 наблюдается большая скорость изменения при механической пластикации, чем для смеси поливинилхлоридом.

Сшивание оксидов металлов играет большую роль в термохимических процессах как активирующих соединений. Степень дисперсности и ширина запрошенной зоны оксида цинка, оказывает

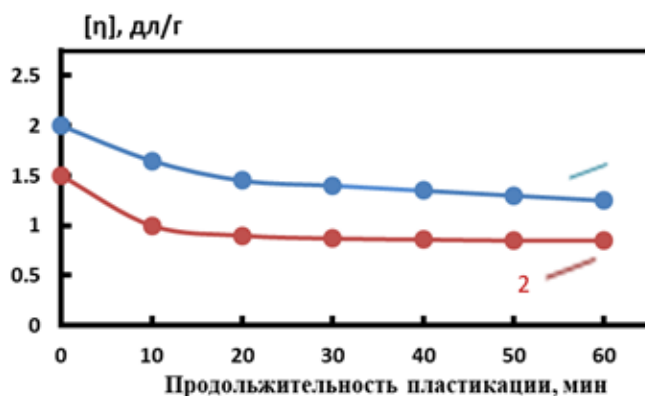


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости растворов (толуол) от продолжительности механической пластикации смесей сополимеров на основе СКН-3

1. СКИ-3-СКН-40+ ГХПК+ ZnO
2. СКИ-3-ПВХ+ ГХПК+ ZnO

существенное влияние на ее активность при вулканизации [14; 21; 28; 29].

Условия применения оксидов для сшивания смесей специфичны. Было рассмотрено в термохимических условиях взаимодействия ГХПК, пероксид дикумилы и оксида цинка на пласто-эластические свойства термовулканизатов, содержание ZnO в смеси составляла 5,0 мас. ч.

Полученные данные (рис. 2) свидетельствуют о том, что пластичность у термовулканизатов возникает, спустя 45 мин от начала реакции, деструктивные изменения у термовулканизатов завершаются и далее (при 60 мин) монотонно увеличивается пластичность до достижения постоянного значения. Напротив, наблюдается изменение значения жесткости термовулканизатов.

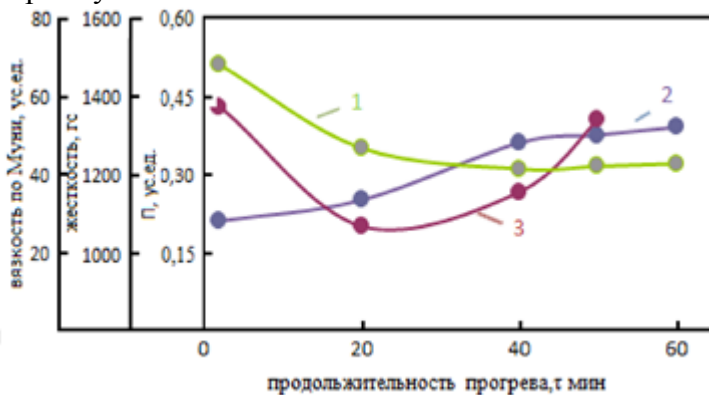


Рис. 2. Зависимость пластичности (1), жесткости (2) и вязкости по Муни (3) смесей на основе сополимеров СКИ-3-СКН-40+ ГХПК+ ZnO от продолжительности прогрева ($423\text{K}\times 60'$)

Интересная закономерность установлено при рассмотрении влияния концентрации низкомолекулярных продуктов на свойства термовулканизатов.

В противоположность серосодержащим структурирующим системам, количество вводимого в эластомерных смеси ускорителя сшивания ГХПК приводит не к уменьшению, а к возрастанию продолжительности индукционного периода сшивании, что находят выражение в большей стойкости таких смесей к подвулканизации.

Наиболее чувствительным параметром структуры сетки является растворимая часть смесей в толуоле (золь фракция S). Результаты золь-гель анализа исследуемых ненаполненных вулканизатов приведены на рис. 3, из которого видно, что количество золь фракции зависит от густоты сетки $1/M_c$. Изменение количество золя при неизменном $1/M_c$ (число цепей сетки) наблюдается при изменении молекулярно-массовое распределение (ММР), очевидно связано с особенностями адсорбции эластомера на поверхности дисперсных частиц ГХПК. Низкая молекулярная фракция концентрируется в объеме эластомерной среды, поэтому она и сшивается меньше. Общее количество золя в системе показано на рис. 3.

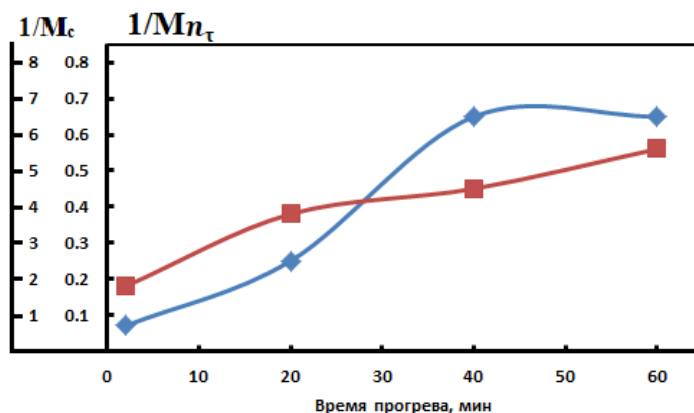


Рис. 3. Зависимость количество золь фракции (S) от концентрации активных цепей сетки вулканизатов
 1. СКН-3-СКН-40+ПДК+ГХПК+ZnO
 2. СКН-3-ПВХ+ПДК+ГХПК+ZnO

Естественно, что образование числа цепей сетки в системе происходит активно, только когда время продолжительности сшивания составляет от 30 до 60 мин. При сшивании смесей в течение 60 мин.

Общее число цепей сетки составляет $11,5 \cdot 10^5$ моль/см³, а скорость сшивок составляет $0,7 \cdot 10^3$ моль/см³ (рис. 4).

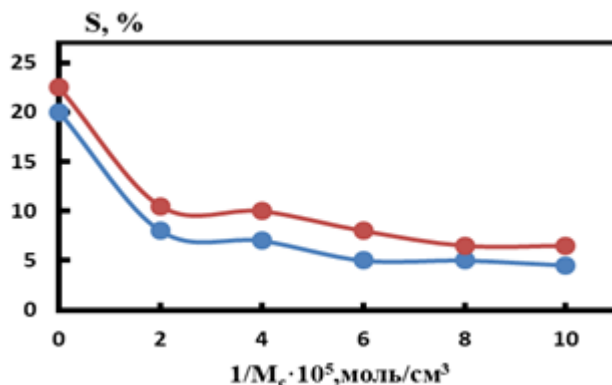


Рис. 4. Зависимость структурных параметров сетки вулканизатов от времени прогрева (423x60 К) в системе СКН-3-СКН-40-ПДК-ГХПК+ZnO
 1. Число сшитых молекул
 2. Число активных цепей сетки

Результаты определения методом золь-гель анализа структурных параметров вулканизационной сетки, с участием низкомолекулярных продуктов позволяет полнее охарактеризовать свойства смесей с участием пероксид дикумила (ПД) на основе СКН-3-СКН-40-ПД-ГХПК+ZnO. Приведенные на рис.4 данные, описывающие изменение общего числа цепей сетки и сшитых молекул, указывают на то, что сшивание в указанных системах происходит более эффективно. Особенную роль в системах играет бутадиен-нитрильный каучук, которая успешно активирует сшивание с участием низкомолекулярных соединений.

Анализ ИК-спектра структурирующей системы СКИ-3-СКН-40-ПДК-ГХПК+ZnO показывает, что при прогреве 30 мин в системе возникает ряд существенных изменений.

Так, наблюдается уменьшение интенсивности полосы 1450 см^{-1} , которая относится к деформационным колебаниям связи С–Н в группе – CH_2 [12; 20] и полосы 1315 см^{-1} , обусловленной внеплоскостными и деформационными колебаниями связи С–Н в группе – $\text{C}=\text{CH}$ – транс-конфигурации [14]. Заметно падает интенсивность поглощения полосы 790 см^{-1} , обусловленный колебаниями связи С–С. Это дает основание считать, что молекулы ГХПК отщепляется хлор, вследствие чего, по-видимому, снижается интенсивность полос 1230 см^{-1} , кроме того существенное изменения происходит и в спектральной области, равной 2240 см^{-1} , а в области относящейся к СКН-40 за счет валентных колебаний в группе – $\text{C}\equiv\text{N}$ [1,4,9]. Интенсивность поглощения при частоте 2220 см^{-1} , по данным связано с образованием комплексных соединений группы – $\text{C}\equiv\text{N}$. Учитывая эти изменения, можно предположить, что реакция сшивания смесей СКН-3-СКН-40 с ГХПК идет с участием группы – CH –

связанной с нитрильными группами и двойными связями полимерных молекул.

Таким образом, учитывая данные ИК-спектроскопии можно прийти к выводу, что сшивание систем СКИ-3-СКН-40-ПДК-ГХПК+ZnO в течение 20-30 мин протекает следующими изменениями: уменьшается интенсивность полос 978 см^{-1} и 1370 см^{-1} обусловленных соответственно к деформационными колебаниями связи С – Н в группе –СН = СН –. Из величины оптических плотностей полос поглощения 978 см^{-1} двойные связи (1,4 транс) и 928 см^{-1} двойные связи (1,2) рассчитано распределение двойных связей в полимерной системе СКИ-3-СКН-40-ПДК-ГХПК+ZnO, где 20% приходится на связи 1,2 60% связи 1,4 – транс и 20% на связи 1,4-цис. [1; 12].

Сшивание полимерных систем в присутствии сшивающего агента пероксид дикумилы происходит с одновременным формированием вулканизационных структур образованием С–С связей, что способствует увеличению сопротивлению разрыву вулканизатов в зависимости от сшивающего агента пероксид дикумилы (табл. 2). Следует отметить что, когда число сшитых молекул в эластомерной системе становится значительным, прочность вулканизата уменьшается [28-32].

Действительно как видно из табл.2, уменьшение сопротивления разрыву происходит, когда образующаяся химическая связь С–С становится неизменной, а её относительное удлинение уменьшается и в результате наблюдается монотонное увеличение концентрации активных цепей. Состав смесей участием ПД приведены в методике стр.2.

Таблица 2

Зависимость физико-механических свойств вулканизатов на основе сополимеров (СКИ-3-СКН-40) от содержания пероксид дикумилы (ПД)

Сшивающий агент	Содержание пероксида мас.ч	Число цепей сетки, $1/M_c \cdot 10^5$	Напряжение при 200% удлинение, f_n , МПа	Прочность на разрыв	Относительное удлинение, ϵ , %
Пероксид дикумила (ПД)	0,5	0,75	3,7	11	650
	1,0	1,19	4,4	14,6	580
	1,5	2,18	5,71	16,3	490
	2,0	3,5	6,16	18,0	400
	3,0	4,1	8,4	20,5	370

Заключение

Изложенные выше экспериментальные данные и сделанные ранее наблюдения позволяют следующим образом представить действие высоко и низкомолекулярных соединений как структурирующего агента,

объясняют их отличительные особенности. Скорость сшивания ПД и ГХПК с сополимерами в главном периоде, может рассматриваться, как следствие образования при термической диссоциации низкомолекулярных продуктов двух активных фрагментов способных взаимодействовать с эластомером.

Густота вулканизационных сеток, полученных под действием ПДК и ГХПК, является следствием того, что применяемые пероксид дикумила (ПД) и ГХПК обладают структурирующим действием, приводя к возникновению поперечных С – С связей между молекулами эластомера.

При сшивании сополимеров на основе изопренового каучука СКН-3 с высокомолекулярными и низкомолекулярными соединениями (ПД, ГХПК, ZnO) в результате сшивания с частицами дисперсной фазы отмечается рост числа активных цепей ($1/M_C$).

Исходя из вышеизложенного и основываясь на экспериментальные данные, попытался объяснить положение изученных сшивающих агентов по отношению сополимеров. Сшивание СКН-3 с помощью ПД, ГХПК и ZnO при 423К от 20-40 мин происходит разложение ГХПК отщеплением хлора от обеих трихлорметильных групп и образующийся при этом бирадикал акцептирует водород от макромолекул эластомера. Далее возникающие макромолекулы эластомера взаимодействуют между собой или же с атомарным хлором.

В заключение отметим, что разработанная рецептура на основе сополимеров могут найти применение в эластомерной промышленности для получения теплостойких эластомерных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул // М. Ил, 2000, 483 с.
2. *Власова Л. А.* Модификация диеновых каучуков озонлизом латексов // Казань, канд. Диссертация, 2006.
3. *Догадкин, Б.А.* Химия эластомеров / М.: Химия, 1981.- С.- 374.
4. *Захаров Н.Д., Белозоров Н.В.* Основные свойства резин и методы их определения. // М., Химия, 2006, 144 с.
5. *Инграм Д.* Электронный парамагнитный резонанс в свободных органических радикалах. М., ил., 1998, 287 с.
6. *Кузнецов Е.В., Дивгун С.М., Бударин Л.А.* Практикум по химии и физике полимеров // М., Химия, 2007, 380 с.
7. *Кузьминский А.С., Кабин С.М., Курпичов В.П.* Физико-химические основы переработки и применение эластомеров // М. Химия, 2002, с. 340.

8. *Липатов Ю. С.* Физика - химия многокомпонентных систем. Киев, наукова думка 2006, 268 с.
9. *Мамедов Ш.М.* Основы технологии синтеза, переработки и вулканизация
БНК, Lap Lambert. Academic Publishing Германия 2015, 355 р
10. *Мамедов Ш.М., Ядреев Ф.И.* Бутадиен нитрильного каучук и резины на их основе, Ваку, Elm 2001, 280 с.
11. *Нельсон К. В.* Колебательные спектры и молекулярные процессы в каучуках, Л., Химия, 1989, 280 с.
12. *Онищенко З.В.* Основы модификации эластомерных материалов с целью предотвращения их разрушения Текст. /З.В. Онищенко // Каучук и резина.-2008. № 4. - С. 23 - 29.
13. Пат. 195 05 354 Германии, МКИ С 08 С 19/04. Способ модификации диенов; заявитель и патентообладатель фирма Байер. № 602 034/316; заявл. 17.02.95; опубл. 22.08, 96.-8 С.
14. *Пугачева И.Н., Никулина Н.С., Никулин С.С.* Модификация синтетических каучуков многофункциональными добавками на основе вторичных полимерных материалов// Химия в интересах устойчивого развития, 2016. - №5. с. 641-646.
15. *Рейсхфильд В.О., Еркова Л.Н., Рубан В.Л.* Лабораторный практикум по синтетическим каучукам, М. Химия, 1986, с.57.
16. *Туторский И.А.* Химическая модификация эластомеров / М.: Химия, 2003.- 304 с.
17. *Цыганова М. Е.* Модификация синтетического изопренового каучука фосфолипидами. Высокомогл. Соед. 2012,Т.В.№ 4, с.145.
18. *Чернов К. А.* Модификация каучука СКИ-3 и резиновых смесей на его основе полифункциональным кислородсодержащим олигоизопреном. М. каучук и резина, 2005, с.45.
19. *Эстрин А.С. , Коган Л.М., Кроль В.А.* Модифицированные диеновые эластомеры . Л.: Химия, 1983. С. - 560.
20. *Advances in Elastomers and Rubber Elasticity. Baker C.S., Barnard D.,* England -1986, Springer Business Media, New York
21. *Brit. Pat. 2121055* Композиции на основе каучука модифицированного бензофиноном, РЖХ, 1997,14У.70П.
22. *Feory P.J., Rehman.* Sol-gel analyses // Chem.Phys. № 11, 1968, p.312
23. *Grishin B.C.* New prinsipls of physical modificashion of elastomers//Kauntsch. und Gummi. Kustst. 1993. - № 3. - С. 222 - 224.
24. *Jois I.H.R.* Modificashion of polyolefins // J. Macromol Scis. 1996. - 36, № 3. - С. 443 - 455.
25. Pat. 4894 409 US МКИ7 С 08F 4/00; С 08J 3/34. Резиновая смесь. Rubber composition / N. Shimada et. al.; Jap. Synt. Rabber Co., ltd. № 218 797; 16.01.90.-7с.
26. *Schuldz D.N. and Patil A.O.* 2000 Handbook of Elastomers 2 ed A.K.Bhowmick and H/Stephen (Basel: Marcel Dekker Inc.) chemical Modification of Synthetic Elastomers 107-165

27. *Vikram T. and Nando G.B.* Synthesis and characterization of cardanol-grafted natural rubber—the solution technique. *J Appl Polym Sci* 2007; 105: 1280–1288.
28. *Samantarai S., Mahata D., Nag A., et al.* Functionalization of acrylonitrile butadiene rubber with meta-pentadecenyl phenol, a multifunctional additive and a renewable resource. *Rubber Chem Technol* 2017; 90(4): 683–698.
29. *Wisittanawat U., Thanawan S., Amornsakchai T.* 2014 Mechanical properties of highly aligned short pineapple leaf fiber reinforced-Nitrile rubber composite: Effect of fiber content and Bonding Agent *Poly Test* 35 20–27.

Redaksiyaya daxil olub 08.12.2021

UOT 547.538.141:547.539

A.A.Abdullayeva
Bakı Dövlət Universiteti
nigarahmadova91@gmail.com

4-AZIDO-2-(4-ƏVƏZLİFENİL)-5-(2-NİTROFENİL)-2H-1,2,3-TRİAZOLLARIN SİNTEZİ

Açar sözlər: Dixelordiazadien, triazol, fizioloji aktiv, fotofiziki xassə

2-Nitrobenzaldehyd əsasında sintez edilmiş dixelordiazadienlərin NaN_3 -lə reaksiyasından 4-azido-2 H- 1,2,3-triazollar sintez edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, reaksiya zamanı azid anionunun ikiqat rəbitədəki heminal xlor atomlarının əvəzlənməsi nəticəsində davamsız bis-azidlər əmələ gəlir. Daha sonra azotun ayrılması və molekul daxili tsiklləşmə reaksiyası nəticəsində uyğun 1,2,3-triazollar alınmışdır. Üzvi sintedə azid qrupunun asanlıqla əvəzlənmə reaksiyalarına daxil olması onların geniş tətbiq sahələrinə malik olmasına gətirib çıxarır. Xüsusilə, bir çox dərman preparatlarının sintezində onların tətbiqini qeyd etmək olar. Bu metodu bioloji aktiv 4-azido-2H-1,2,3- triazolların alınması üçün yüksək effektiv sintez üsulu hesab etmək olar.

A.A.Абдуллаева

СИНТЕЗ 4-АЗИДО-2- (4-ФЕНИЛЗАМЕЩЕННЫХ) -5-(2-НИТРОФЕНИЛ) -2H-1,2,3-ТРИАЗОЛОВ

Ключевые слова: Дихлордиазадиен, триазол, физиологически активный, фотофизические свойства

4-Азидо-2H-1,2,3-триазолы синтезированы по реакции NaN_3 с дихлордиазадиенами, синтезированными на основе 2-нитробензальдегида. Было обнаружено, что в ходе реакции образуются нестабильные бис-азиды в результате замещения геминальных атомов хлора по двойной связи азид-аниона. Последующие реакции выделения азота и внутримолекулярной циклизации привели к образованию соответствующих 1,2,3-триазолов. Тот факт, что азидная группа в органическом синтезе легко участвует в реакциях замещения, обуславливает их широкий спектр применения. В частности, можно отметить их применение в синтезе многих лекарственных препаратов. Этот метод представляет собой высокоэффективный метод синтеза для получения биологически активных 4-азидо-2H-1,2,3-триазолов.

SYNTHESIS OF 4-AZIDO-2- (4-SUBSTITUTEDPHENYL) -5- (2-NITROPHENYL) -2H-1,2,3-TRIAZOLES

Keywords: *Dichlorodiazadiene, triazole, physiologically active, photophysical properties*

4-azido-2 H-1,2,3-triazoles were synthesized from the reaction of NaN_3 with dichlorodiazadienes synthesized on the basis of 2-nitrobenzaldehyde. It has been found that during the reaction, unstable bis-azides are formed as a result of the substitution of heminal chlorine atoms in the double bond of the azide anion. Subsequent nitrogen separation and intramolecular cyclization reactions resulted in the formation of the corresponding 1,2,3-triazoles. The fact that the azide group is easily involved in substitution reactions in organic synthesis leads to their wide range of applications. In particular, their use can be noted in the synthesis of many drugs. This method is a highly effective synthesis method for obtaining biologically active 4-azido-2H-1,2,3-triazoles.

Giriş

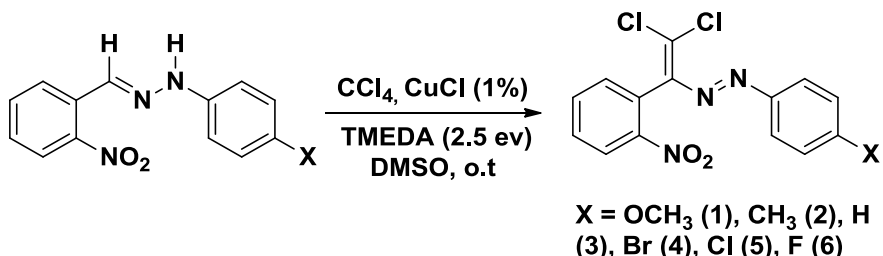
Azid qrupu üzvi kimya baxımından əhəmiyyətli funksional qrup hesab edilir [1]. Bu fraqment asanlıqla bir çox fundamental əvəzləyicilərə çevrilə bilər. Həmçinin azidlər energetik materialların alınmasında, sənayedə, bir çox dərman preparatlarının alınmasında geniş tətbiq sahəsinə malikdir. Son dövrlər bu tip funksional qrup saxlayan birləşmələr klik kimyasında da böyük əhəmiyyətə malikdir. Tərkibində 2 və daha artıq azid qrupu saxlayan birləşmələr az öyrənilmişdir [2].

Triazolların digər daha vacib tətbiq sahəsi onların fotofiziki xassələri ilə bağlıdır. Məlum olduğu kimi, fotoaktiv molekullar kimya, biologiya və materialşünaslıqda çox əhəmiyyətli rola malikdir. Son dövrlərdə elmin məhz bu sahələrində əhəmiyyətli inkişafı müşahidə olunur ki, orada aktiv fluoresent boyalar, bioloji effektiv fotoelementlər və yeni ftohəssas materiallar kimi praktiki tətbiqə malikdir.

Əvvəlki tədqiqatlarda KOR şəraitində N-əvəzolunmuş hidrazonların CuCl katalizatoru iştirakında polihalogenalkanlarla reaksiyasından dihalogendiazadienlər sintez edilmişdir [8-10]. Diclordiazadienlərin sintetik imkanlarının tədqiqi zamanı müəyyən edilmişdir ki, bu quruluşlu birləşmələr müxtəlif heterotsikillərin sintezində istifadə oluna bilərlər [4]. Diclör-əvəzli heterodienlər haqqında məlumat azdır, onların reaksiya qabiliyyəti haqqında isə məlumatlar demək olar ki, yoxdur [5]. Tərkibində elektroməfi aza-qrupun olmasına görə azadienlər özlərini yüksəkaktiv və universal elektrofil kimi aparır [6]. Bu quruluşların universallığını nəzərə alaraq onların sintetik imkanları sistemətiq olaraq tədqiq olunmuşdur. Ümumiyyətlə diclördiazadienlər zəngin sintetik imkanlara malikdir və müxtəli azot

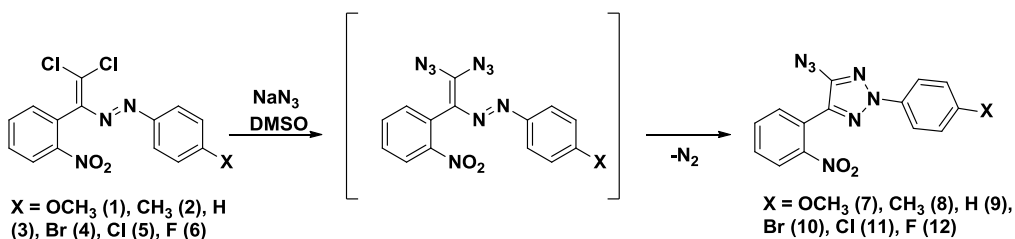
saxlayan heterotsikillərin alınmasına geniş imkanlar açır. Bunları nəzərə alaraq təqdim olunan məqalə dixlordiazadienlərin NaN_3 -lə reaksiyasından bioloji əhəmiyyətli azido triazolların sintezinə həsr olunmuşdur.

İlk olaraq 2-nitro benzaldehyd əsasında müvafiq 1-(4-əvəzlifenil)-2-(2,2-dixlor-1-(2-nitrofenil)vinil)diazenlərin sintezi həyata keçirilmişdir (Sxem 1). Sintez edilmiş birləşmələrin quruluşlarının ^1H , ^{13}C NMR spektrləri ədəbiyyat məlumatları ilə üst-üstə düşür.



Sxem 1. 1-(4-əvəzlifenil)-2-(2,2-dixlor-1-(2-nitrofenil)vinil)diazenlərin sintezi

Sintez edilmiş 1-6 birləşmələrinin NaN_3 -lə reaksiyasından 2-əvəzli-1,2,3-triazolların alınması həyata keçirilmişdir (sxem 2). Reaksiya zamanı azid anionunun $\text{C}=\text{C}$ ikiqat rabitəsindəki karbon atomuna birləşməsi nəticəsində davamsız bis-azidlər əmələ gəlir. Daha sonra azotun ayrılması ilə 4-azido-2 H-1,2,3-triazollar alınmışdır [11; 12].



Sxem. 4-Azido-2-(4-əvəzlifenil)-5-(2-nitrofenil)-2H-1,2,3-triazolların sintezi
Sintez edilmiş 7-12 birləşmələrinin quruluşları ^1H , ^{13}C NMR spektroskopiyası metodu ilə təsdiq olunmuşdur.

Nəticə

Qeyd edək ki, 1-əvəzli-1,2,3-triazollarla müqaisədə 2-əvəzli-1,2,3-triazollar daha nadir birləşmələr hesab olunur və bu tip birləşmələrin üzvi kimya baxımından nə qədər əhəmiyyətli olduğunu göstərir. Bu zaman 5 yeni kimyəvi rabitə əmələ gəlir ki, bu da reaksiyaların hamısını ardıcıl şəkildə aralıq məhsullarının ayrılmasından bir kolbada aparılmasının mümkünlüyü

reaksiyanın üzvi sintez baxımından nə qədər əhəmiyyətli olduğunu göstərir. Alınmış triazolun quruluşu NMR spektroskopiyası metodu ilə təsdiqlənmişdir.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Dihalogendiazadienlərin ümumi sintez metodu

Kolbaya ardıcıl olaraq 2 mmol başlanğıc hidrazon, üzərinə 20 ml DMSO, daha sonra (581 mq; 2,5 mol/ekv) TMEDA, CuCl (6 mq; 3 mol %), sonuncu olaraq polihalogenmetan (7-10 mol/ekv; 2,2-3q) əlavə edilir. Maqnit qarışdırıcı işə salınır. Reaksiyanın gedişi NTX ilə yoxlanılır. Adətən reaksiya 1,5-3 saata başa çatır. Reaksiya qarışığı ayırıcı qıfa keçirilir və 50-60 ml su əlavə edilir. Metilen xlorid (3×15 ml) ilə ekstraksiya edildikdən sonra üzvi faza (3×50 ml) su ilə yuyulduqdan sonra bir dəfə də doymuş NaCl (1.50 ml) məhlulu ilə yuyulur. Na₂SO₄ (MgSO₄) ilə qurudulur, filtrdən keçirilir və vakuumda rotor buxarlandırıcı ilə dixlormetan qovulur. Qalıq kalonka xromotoqrafiya üsulu ilə yenidən təmizlənir (elüent dixlormetan/heksanın 1:1). NTX ilə ayırd edilmiş əsas reaksiya məhsulu olan fraksiyalar toplanaraq yenidən rotorda buxarlandırılmış və çıxım hesablanmışdır.

Maddə 1. (E)-1-[2,2-dixlor-1-(2-nitrofenil)vinil]-2-(4-metoksifenil)diazen.

Maddə(E)-1-(4-metoksifenil)-2-(2-nitrobenziliden)hidrazinin CCl₄ ilə reaksiya nəticəsində alınmışdır. Sarı maddədir, çıxım 50%. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ, m.h.): 3.86 (s, 3H), 6.92 (d, 2H), 7.34 (d, 1H), 7.63 (t, 1H), 7.69 (d, 2H), 7.71 (t, 1H), 8.23 (d, 1H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, δ, m.h.): 55.61, 114.21, 124.40, 125.46, 129.28, 129.95, 130.53, 132.27, 133.56, 135.74, 146.84, 162.83

Maddə 2. (E)-1-[2,2-dixlor-1-(2-nitrofenil)vinil]-2-p-toluldiazen.

Maddə (E)-1-(2-nitrobenziliden)-2-p-toluolhidrazinin CCl₄ ilə reaksiyası nəticəsində alınmışdır. Narıncı maddədir, çıxım 74%, ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ, m.h.): 2.38 (s, 3H), 7.23 (d, 2H), 7.34 (d, 1H), 7.60 (t, 1H), 7.68 (d, 2H), 7.68 (t, 1H), 8.21 (d, 1H), ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, δ, m.h.): 21.65, 123.47, 124.47, 128.56, 129.85, 130.25, 132.32, 133.85, 134.40, 142.95, 148.19, 150.46, 150.59

Maddə 3. (E)-1-[2,2-dixlor-1-(2-nitrofenil)vinil]-2-fenildiazen.

Maddə (E)-1-(2-nitrobenziliden)-2-fenilhidrazinin CCl₄ ilə reaksiyası nəticəsində alınmışdır. Tünd-qırmızı rəngli bərk maddədir, çıxım 71%, ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ, m.h.): 8.24(d, 1H), 7.73-7.33 (m, 8H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, δ, m.h.): 152.35, 150.39, 148.11, 135.33, 133.76, 132.25, 131.96, 130.21, 129.08, 128.44, 124.50, 123.37.

Maddə 4. (E)-1-[2,2-dixlor-1-(2-nitrofenil)vinil]-2-(4-bromfenil)diazen.

Maddə (E)-1-(4-bromfenil)-2-(2-nitrobenziliden)hidrazinin CCl₄ ilə reaksiyası nəticəsində alınmışdır. Narıncı-qırmızı maddədir, çıxım 63%; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ, m.h.): 7.33 (d, 1H), 7.62-7.51 (m, 5H), 7.70 (t, 1H), 8.21 (d, 1H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, δ, m.h.): 124.56, 124.79, 126.57, 128.17,

130.36, 132.25, 132.36, 133.87, 136.10, 148.04, 150.46, 151.05.

Maddə 5. (E)-1-[2,2-dixlor-1-(2-nitrofenil)vinil]-2-(4-xlorfenil)diazen.

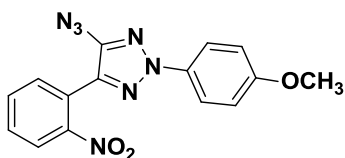
Maddə (E)-1-(4-xlorfenil)-2-(2-nitrobenziliden)hidrazinin CCl_4 ilə reaksiyası nəticəsində alınmışdır. Narıncı qırmızı maddədir, çıxım 55%, ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ , m.h.): 7.40-7.33 (m, 3H), 7.75-7.59 (m, 4H), 8.23 (d, 1H), ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , δ , m.h.): 124.56, 124.62, 128.25, 129.37, 130.32, 132.24, 133.82, 135.99, 137.96, 148.07, 150.41, 150.73.

Maddə 6. (E)-1-[2,2-dixlor-1-(2-nitrofenil)vinil]-2-(4-flüorfenil)diazen.

Maddə (E)-1-(4-flüorfenil)-2-(2-nitrobenziliden)hidrazinin CCl_4 ilə reaksiyası nəticəsində alınmışdır. Narıncı maddədir, çıxım 70%; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ , m.h.): 7.10 (t, 2H), 7.35 (d, 1H), 7.63 (t, 1H), 7.76-7.70 (m, 3H), 8.23 (d, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , δ , m.h.): 115.98, 116.28, 124.42, 125.45, 125.58, 128.34, 130.26, 132.25, 133.79, 148.10, 148.95, 150.25, 163.21, 166.57.

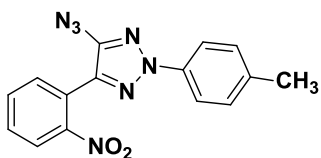
4-azido-2H-1,2,3-triazolun ümumi sintez metodu

Başlangıç dixlordiazabutadienin (2 mmol) DMSO-da (20ml) məhluluna natrium azid (390 mq; 3 mol.eq.) əlavə edilir. Azidi DMSO-ya birbaşa deyil güclü qarışdırmaqla yavaş-yavaş əlavə etmək lazımdır. Reaksiya gedişi NTX vasitəsilə yoxlanılır. Birinci mərhələdə diazobutadien bisazidinin izi müşahidə edilir, sonrakı NTX yoxlamasında triazolun əmələ gəlməsini göstərən iz müşahidə olunur. Reaksiyanın getmə müddəti 2-3 saatdır. Reaksiya bitdikdən sonra reaksiya qarışığı ayırıcı qıfı keçirib üzərinə su (50-60 ml) əlavə edilir. Dixlormetanla (3×15 ml) ekstraksiya olunur. Üzvi faza su (3×50 ml) və NaCl doymuş məhlulu (1×50 ml) ilə yuyulur. Na_2SO_4 üzərində qurudulur, nazik silikagel təbəqəsindən keçirilir və rotor buxarlandırıcıda 50°C -dən yüksək temperaturda qovulur.



Maddə 7. 4-azido-2-(4-metoksifenil)-5-(2-nitrofenil)-2H-1,2,3-triazol.

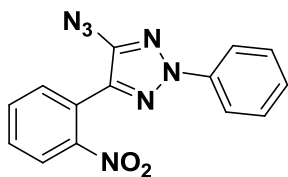
(E)-1-[2,2-dixlor-1-(2-nitrofenil)vinil]-2-(4-metoksifenil) diazenin NaN_3 -lə reaksiyası nəticəsində alınmışdır. Narıncı maddə. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 -d) 3.82 (s, 3H), 6.88–6.92 (m, 2H), 7.42–7.44 (m, 2H), 7.61 (t, 1H), 7.73 (t, 1H), 7.88 (d, 1H), δ 7.94 (d, 1H), ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 -d) δ 55.35, 113.78, 119.85, 124.02, 124.93, 129.78, 131.56, 133.43, 136.08, 137.55, 138.07, 149.03.



Maddə 8 .4-azido-5-(2-nitrofenil)-2-(p-tolil)-2H-1,2,3-triazol.

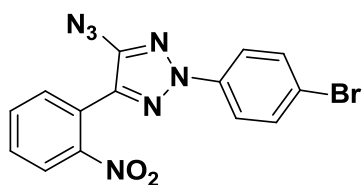
(E)-1-[2,2-dixlor-1-(2-nitrofenil)vinil]-2-p-toluldiazenin NaN_3 -lə reaksiyası nəticəsində alınmışdır. Narıncı maddə. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 -d) 2.74 (s, 3H), 6.85–6.93 (m, 2H), 7.38 –

7.45 (m, 2H), 7.61 (t, 1H), 7.75 (d, 1H), 8.03 (d, 1H), 8.12 (d, 1H), ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3-d) δ 54.85, 114.89, 120.13, 123.78, 125.12, 129.67, 130.78, 133.45, 135.93, 138.64, 138.56, 148.77.



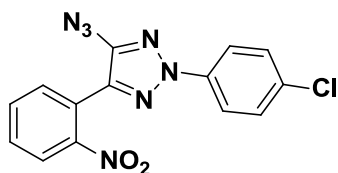
Maddə 9. 4-azido-5-(2-nitrofenil)-2-fenil-2H-1,2,3-triazol. (E)-1-[2,2-dixlor-1-(2-nitrofenil)vinil]-2-fenildiazenin NaN_3 lə reaksiyası nəticəsində alınmışdır. Sarı maddə. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3-d) 7.53–7.67 (m, 4H), 7.72 (d, 2H), 7.86 (t, 1H), 7.92 (d, 1H), δ 7.89 (d, 1H), ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3-d)

δ , 118.29, 124.89, 125.12, 128.15, 129.75, 129.76, 130.35, 135.90, 137.97, 139.85, 133.24



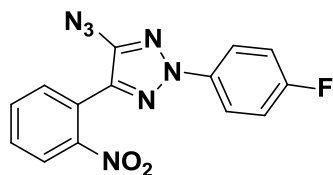
Maddə 10. 4-azido-2-(4-bromfenil)-5-(2-nitrofenil)-2H-1,2,3-triazol. (E)-1-[2,2-

dixlor-1-(2-nitrofenil)vinil]-2-(4-bromfenil) diazenin NaN_3 lə reaksiyası nəticəsində alınmışdır. Sarı maddə. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3-d) δ 7.44–7.50 (m, 2H), 6.98–7.08 (m, 2H), 7.57 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.69 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.89 (d, $J = 7.5$, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3-d) δ 118.97, 121.05, 123.51, 125.00, 129.70, 130.35, 132.24, 133.24, 148.80, 139.04, 137.97, 135.90.



Maddə 11. 4-azido-2-(4-xlorfenil)-5-(2-

nitrofenil)-2H-1,2,3-triazol. (E)-1-[2,2-dixlor-1-(2-nitrofenil)vinil]-2-(4-xlorfenil) diazenin NaN_3 lə reaksiyası nəticəsində alınmışdır. Ağ maddə. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3-d) δ 7.37–7.49 (m, 4H), 7.58 (d, 1H), 7.68 (t, 2H), 7.89 (d, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3-d) δ 121.93, 122.71, 124.90, 128.70, 130.31, 130.85, 133.67, 133.78, 135.88, 136.87, 139.08, 147.98



Maddə 12. 4-azido-2-(4-flüorfenil)-5-(2-

nitrofenil)-2H-1,2,3-triazol. (E)-1-[2,2-dixlor-1-(2-nitrofenil)vinil]-2-(4-flüorfenil) diazenin NaN_3 lə reaksiyası nəticəsində alınmışdır. Sarı maddə ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3-d) δ 7.39–7.48 (m, 2H), 6.93–7.02 (m, 2H), 7.67 (t, 2H), 7.76 (d, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3-d) δ 116.92, 116.98, 121.03, 121.79, 123.61, 125.01, 128.20, 130.05, 132.14, 135.50, 137.43, 137.87, 149.02, 158.92, 162.04

ƏDƏBİYYAT

1. Bräse S., Banert K. (ed.). Organic azides: syntheses and applications. – John Wiley & Sons, 2010.

2. *Häring A. P., Kirsch S. F.* Synthesis and Chemistry of Organic Geminal Di- and Triazides //Molecules. – 2015. – T. 20. – №. 11. – C. 20042-20062.
3. *Nenajdenko V. G. et al.* Copper-Catalyzed Transformation of Hydrazones into Halogenated Azabutadienes, Versatile Building Blocks for Organic Synthesis //ACS Catalysis. – 2017. – T. 7. – №. 1. – C. 205-209.
4. *Attanasi O. A. et al.* Cultivating the Passion to Build Heterocycles from 1, 2- Diaza- 1, 3- dienes: the Force of Imagination //European Journal of Organic Chemistry. – 2009. – T. 2009. – №. 19. – C. 3109-3127.
5. *Hastin A. V. et al.* Dichloro- Substituted 1, 2- Diazabuta- 1, 3- dienes as Highly Reactive Electrophiles in the Reaction with Amines and Diamines: Efficient Synthesis of α - Hydrazo Amidinium Salts //European Journal of Organic Chemistry. – 2018. – T. 2018. – №. 36. – C. 4996-5006.
6. *Saalfrank R. W., Maid H.* Roots: From carbenes to allenes and coordination polymers Ever present never twice the same //Chemical communications. – 2005. – №. 48. – C. 5953-5967.
7. *Maharramov A. M. et al.* Pnicogen, halogen and hydrogen bonds in (E)-1-(2, 2-dichloro-1-(2-nitrophenyl) vinyl)-2-(para-substituted phenyl)-diazenes //Dyes and Pigments. – 2018. – T. 159. – C. 135-141.
8. *Shikhaliyev N. G. et al.* Synthesis, characterization and antibacterial studies of dichlorodiazadienes //Organic Chemistry. – 2019. – №. part vi. – C. 64-73.
9. *Shikhaliyev N. G. et al.* Halogen-bonding in 3-nitrobenzaldehyde-derived dichlorodiazadienes //Organic Chemistry. – 2021. – №. part III. – C. 0-0.
10. *Shastin A. V. et al.* Synthesis of a New Family of 1, 1-Diazidoethenes: One-Pot Construction of 4-Azido-1, 2, 3-triazoles via Nitrene Cyclization //Organic letters. – 2018. – T. 20. – №. 24. – C. 7803-7806.
11. *Tsyrenova B., Khrustalev V., Nenajdenko V.* 2 H-Bis-1, 2, 3-triazolo-isoquinoline: Design, Synthesis, and Photophysical Study //The Journal of organic chemistry. – 2020. – T. 85. – №. 11. – C. 7024-7035.

Redaksiyaya daxil olub 21.11.2021

UOT 664.857

A.Ə.Gözalova
AMEA Mikrobiologiya İnstitutu
gozelovv94@gmail.com

LİPOGEN MAYA GÖBƏLƏKLƏRİNDƏ SİNTEZ OLUNAN LİPİDLƏRİN EKSTRAKSİYASI, FRAKSİYALARA AYRILMASI, YAĞ TURŞULARININ ANALİZİ

Açar sözlər: mikroorqanizmlər, maya göbələkləri, ekstraksiya, lipid, yağ turşusu, bakteriya

Mikroorqanizmlərdə iki növ lipid sintezinə rast gəlinir-hüceyrə membranı quruluşunda olan fosfolipidlər və qlikolipidlər. Lipid əmələ gəlməsi triasilqliserolların mikroorqanizmlər tərəfindən sintezi zamanı baş verir. Sfinqolipidlər də digər növ lipidlər kimi mikroorqanizmlər tərəfindən istehsal edilə bilər. Mikroorqanizmlərin istehsal etdikləri yağlar bitki və heyvan mənşəli yağlara alternativdir.

A.A.Гозалова

ЭКСТРАКЦИЯ ЛИПИДОВ, СИНТЕЗИРУЕМЫХ ЛИПОГЕННЫМИ ДРОЖЖАМИ, ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ, АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Ключевые слова: микроорганизмы, дрожжи, экстракция, липиды, жирные

Ухудшение экстракции липидов из клеток и разрушение водородной связи между липидными комплексами может быть достигнуто с использованием смешанных растворителей. Токсичность и безопасность выбранных растворителей имеют большое значение, поскольку полученный липид может быть использован в пищевой и фармацевтической промышленности. Из-за толстых клеточных стенок грибов необходимо разработать более эффективные методы экстракции липидов. Растворители, используемые при экстракции липидов, могут влиять на содержание жирных кислот в экстрагированных липидах при экстракции в определенных пропорциях из различных классов (фосфолипиды, триацилглицерины, диацилглицерины, свободные жирные кислоты, сложные эфиры стерола), хранящихся в клетках, в зависимости от их полярности.

A.A.Gozalova

EXTRACTION OF LIPIDS SYNTHESIZED IN LIPOGENIC YEASTS, FRACTIONATION, ANALYSIS OF FATTY ACID CONTENT

Keywords: *microorganisms, yeasts, extraction, lipids, fatty acids, bacteria*

Degradation in lipid extraction from cells and degradation of the hydrogen bond between lipid complexes can be achieved using mixed solvents. The toxicity and safety of the selected solvents are of great importance as the obtained lipid can be used in the food and pharmaceutical industries. Due to the thick cell walls of fungi, better methods for lipid extraction should be developed. Solvents used in lipid extraction can affect the fatty acid content of the extracted lipids when extracted in certain proportions from different classes (phospholipids, triacylglycerols, diacylglycerols, free fatty acids, sterol esters) stored in cells depending on their polarity.

Bütün növ mikroorqanizmlərin hüceyrə quruluşlarının tərkibində doymuş və doymamış yağ turşuları və qliseridlər var. Ancaq ticarət məqsədi ilə Mikroorqanizmlərdən alınan yağlar daha baha olan, ənənəvi mənbələrdən alınan yağlarla rəqabət edə biləcək xüsusiyyətlərə malikdirlər.

Fermentasiya nəzarətində yeni inkişaf və mikroorqanizmlərdən yağ sintezi mexanizminin daha yaxşı vəziyyətə gəlməsi mikroorqanizmlərin ticarət məqsədi ilə yağ istehsalında istifadələrini ön plana çıxarmışdı. Mikroorqanizmlərdən yağ hasilatının yaxşılaşdırılması üçün bir sıra səbəblər var:

- Mikroorqanizmlərdən qiymətli çox doymamış yağ turşularının alınması mümkündür
- Mikroorqanizmlər sürətlə böyümək qabiliyyətinə malikdirlər
- Lipid sintezində istifadə olunan mikroorqanizmlər sənaye məhsullarında və tullantılarda ucuz qiymətə başa gəlir
- Yağ istehsalı mövsümi deyil
- Böyümə şərtlərinə nəzarət edilərək və ya edilən dəyişikliklərlə yağ turşusu birləşməsində və miqdarında istənilən düzəlişlər edilə bilməkdədir
- Mikroorqanizmlərin genetik modifikasiyası ilə əldə edilən biokütlənin məhsuldarlığı artırıla bilər və tərkibi dəyişdirilə bilər

“Mikroorqanizmlərdə lipid əldə edən orqanizmlərin böyümə sürəti, yağın ekstraksiya asanlıqı, yüksək konsentrasiyalı məhsul əldə edilməsi, əldə edilən yağın toksik xüsusiyyətli olmaması və bitki və ya heyvan mənşəli yağ olaraq qəbul edilməsi kimi xüsusiyyətləri önəm daşıyır” [2].

Bakteriyalardan da polihidroksi alkanoik turşusu və digər polihidroksi turşular kimi sənaye baxımından əhəmiyyətli xüsusi lipidlər istehsal edilir. Bakteriyaların quru çəkisinin təxminən 10%-ni fosfolipidlərin əmələ gətirdiyi və fosfolipid tərkibinin trigliserid tərkibindən daha çox olduğu bildirilir.

Bəzi bakteriya növləri tərəfindən istehsal olunan lipidlərin ümumi miqdarı

Bakteriya	Ümumi lipid (% quru çəki)
<i>Bacillus megaterium</i>	21
<i>Bacillus subtilis</i>	6,1
<i>Escherichia coli</i>	4-6
<i>Lactobacillus acidophilus</i>	7
<i>Lactobacillus casei</i>	0,6

Sürətlə böyümək qabiliyyətinə sahib olan bakteriyaların zəif hüceyrə məhsuldarlığı və lipid tərkibləri, onların lipid mənbəyi kimi istifadələrinə mane olur. Amma "*Mycobacteria-nocardia-corynebacteria*" qrupu üzvlərinin hüceyrə ağırlıqlarının 20 %-i nisbətində yağ ehtiva etdiyi bildirilir. Bu qrup bakteriyalarının lipid miqdarı ümumiyyətlə yüksək olsa da, əldə edilən lipid əsasən toksin və allergen molekullarını ehtiva edir. Bundan əlavə, mövcud ekstraksiya metodlarının bakteriyalara uyğunlaşdırıla bilməməsi bu mikroorqanizmlərin daha çox öyrənilə bilməməsinə səbəb olmaqdadır.

"*Mycobacterium, Streptomyces, Acinetobacter, Nocardia* və *Rodococcus* növ bakteriyaların triasilqliserol istehsalı üçün vacib olduğu vurğulanır. "*Arthrobacter*" bakteriyaların quru biokütlədən 80 %-ə qədər lipid ehtiva etdiyi, bu lipidin də təxminən 90%-nin triasilqliserol olduğu göstərilir" [5]. Bəzi dəniz mənşəli bakteriyaların müxtəlif çox doymamış yağ turşuları içərisində olduğu da müəyyən edilmişdir. Bakteriyaların quru çəkisinin təxminən 10% -ni fosfolipidlər təşkil edir.

Kif göbələkləri ümumiyyətlə maya göbələkləri ilə müqayisədə daha yavaş böyüsə də, yüksək hüceyrə məhsuldarlığına sahibdir. Bundan əlavə, kif göbələklərindən alınan yağların çox doymamış yağ turşuları miqdarı maya göbələklərinə görə daha yüksəkdir. Maya göbələkləri tərəfindən sintez edilə bilməyən bəzi yağ turşuları kif göbələkləri ilə sintez edilə bilər. "Kif göbələklərindən GLA, AA, EPA, DHA, DHGLA kimi çox doymamış yağ turşuları ilə zəngin lipid istehsalı mümkündür. *Penicillium, Aspergilli, Fusarium, Mucor* və *Phycomyces* növləri yağ istehsalı üçün potensial bir qaynaq olaraq göstərilmişdir" [1]. *Zygomycetes* sinfi GLA istehsalı üçün vacib olan "*Mucorales, Mortierella, Rhizopus Cunninghamella* və *Zygorhyncus*" növləri kif göbələklərindən əmələ gəlir.

Cədvəl 2-də bəzi göbələklərin tərkibində çox doymamış yağ turşuları və onların miqdarları verilib

Göbələklər	Yağ turşusu	Yağ turşusu (%)	Ümumi lipit (% quru ağırlıq)
<i>Mortierella ramanniana</i>	18:3 ω-6	17,6	50
<i>Mortierella isabellina</i>	18:3 ω-6	4,5	53
<i>Mortierella alpina</i>	20:3 ω-6	42	50
<i>Pythium ultimum</i>	20:5 ω-3	20	18
<i>Thraustochytrium roseum</i>	22:6 ω-3	48,8	23
<i>Mucor circinelloides</i>	18:3 ω-6	24,3	23

“*Mucorales*” göbələkləri yetişdirildiyi mühit şərtlərindən asılı olaraq mitselium və maya göbələyinə oxşar formasiyalar göstərir. Bu göbələklərin əmələ gətirdiyi lipidin 30%-ə qədər GLA ehtiva etdiyi və GLA istehsalında istifadə edildiyi bildirilir. “*Mucor sp.* kimi yüksək GLA tərkibinə sahib olan göbələklərdən lipidlərin istehsalı bitki toxumlarından GLA əldə edilməsinə alternativ təşkil edir” [4]. “*Mucorales*” tipli göbələklərin temperatur başda olmaqla böyümə şərtlərindən asılı olaraq yüksək EPA və AA məhsuluna sahib olduqları aşkar edilmişdir. “*Mortierella*” tipli göbələklərin də GLA istehsalı üçün uyğun olduğu bildirilir. Ayrıca, bu göbələklərdən DHGLA, AA və EPA istehsalında istifadə edilir. Bu göbələklər triasilqliserol tipli yağda yüksək nisbətdə AA tərkibli olması səbəbi ilə vacib mənbələrdir. GLA istehsalı üçün alternativ mənbə olma xüsusiyyəti daşıyan “*Mortierella*” tipli göbələklər filamentli quruluşlarına bağlı olaraq zəif böyümə və karbon mənbələrindən aşağı biokütlə məhsuldarlığı kimi müxtəlif çeşidli dezavantajlara sahibdir.

Göbələklərdən sənaye ölçüsündə GLA istehsalına ilk olaraq 1985-ci ildə “*Mucor circinelloides*” istifadə edilərək İngiltərədə başlanılmışdır və məhsulun karlı olmaması səbəbindən ancaq 1990-cı ilə qədər davam etdirilmişdir. “*Mortierella*” və “*Mucor*” tip göbələklərin sənaye miqyasında inkişaf etdirilərək yağ turşusu istehsal edilməsi yalnızca Yaponiyada davam etdirilməkdədir.

Göbələklərdən alınan lipidlərin yağ turşuları tərkibi növlərə görə fərqlidir. “*Aspergillus terreus* və *Tolyposporium ehrenbergii* yağ turşusu qarışımı bitki yağlarına oxşar lipidlər istehsal edir. Bununla birlikdə, göbələklər, “rikinoleik turşusu” kimi qida olaraq istifadə olunan yağların tərkibində olması arzuolunmaz olan yağ turşuları da istehsal edir” [7]. Ayrıca, göbələklərdən “steroid”, “karotenoid” və “fosfolipid” kimi digər lipid növləri də istehsal edilir.

“*Entomophthora*” tipli göbələklərin qısa zəncirli yağ turşuları (C 10: 0, C 12: 0), “*Rhizopus*” tip göbələklərin isə uzun zəncirli yağ turşuları (C 20: 0, C 22: 0, C 24: 0) istehsal etdikləri bildirilir. “*Saprolegniales*” və “*Entomophthorales*” sinifi göbələkləri DHA istehsal edə bilirlər.

“*Thraustochytrium aureum*” ATCC 34304’ün ümumi yağ turşusunun təqribən 50%-nin DHA olduğu bildirilir.

Maya göbələkləri lipid istehsalı baxımından yüksək böyümə və fermentasiyalarda asan inkişaf göstərdikləri üçün yüksək dərəcədə öyrənilmiş mikroorqanizmlərdir. Maya göbələklərinin inkişafı nəticəsində homogen bir qarışıq əmələ gəlməkdədir. Yağla zəngin maya göbələklərindən yüksək miqdarda lipid istehsalı mümkündür. Alınan lipidinin təxminən 80-90 % hissəsini triasilqliserollar təşkil edir və bu triasilqliserol fraksiyası bitki yağlarına bənzərlik meydana çıxarır. Bundan əlavə, maya göbələyindən alınan yağlarda toksin və alergen tərkibli maddələr olmadığı da bildirilir.

Lipid istehsalının potensial mənbələri olan bəzi maya göbələklərinin formalaşdırdığı substratlar və lipid tərkibi cədvəl 3-də verilmişdir.

Cədvəl 3

Fərqli substratlarda inkişaf etdirilən bəzi maya göbələklərindən əldə edilən ümumi lipid miqdarları

Maya göbələkləri	Substrat	Ümumi lipid (% quru ağırlıq)
<i>Candida sp.</i>	Qlükoza	42
<i>C. guilliermondii</i>	n-alkan	30
<i>C. intermedia</i>	n-alkan	20
<i>C. tropicalis</i>	n-alkan	32
<i>C. curvata D</i>	Laktoza	58
<i>Cryptococcus albidus</i>	Qlükoza-etanol	65
<i>Cryptococcus terricolus</i>	Qlükoza	55-65
<i>Hansenula anomala</i>	Qlükoza	17
<i>Hansenula saturnus</i>	Qlükoza	28
<i>Lipomyces sp.</i>	Qlükoza	67
<i>Lipomyces lipofer</i>	Qlükoza	38
<i>Lipomyces starkeyi</i>	Laktoza	31
<i>Rhodotorula gracilis</i>	Qlükoza	64
<i>Trichosporon pullulans</i>	Etanol-qlükoza	65

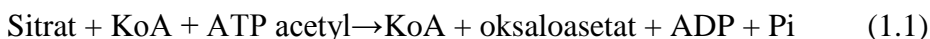
Reaksiya mühitində az azot miqdarına bağlı olaraq “*Rhodotorula gracilis*”in hər qram quru hüceyrə ağırlığına görə 65% lipid istehsal etdiyi müşahidə edilmişdir. “*Cryptococcus curvatus*” qlükoza, qalaktoza, saxaroza və laktoza kimi müxtəlif çeşidli karbon mənbələrini yüksək məhsuldarlıqla yağ turşularına çevirə bilən bir maya göbələyidir. “*Cryptococcus curvatus*” azotun məhdud olduğu qida mühitində yetişdirildiyi təqdirdə quru biokütlə ağırlığında 60%-a qədər lipid istehsal edə bilər. Alınan lipidin 90%-dən çoxunun palma yağına bənzər yağ turşusu tərkibinə sahib olan triasilqliserollar əmələ gətirdiyi

görülmüşdür.

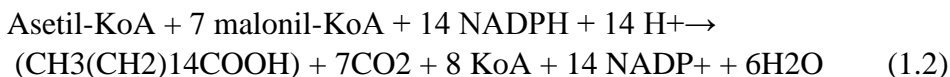
Müəyyən mühit şərtləri yerinə yetirilirsə, maya göbələkləri önəmli miqdarda ergosterol kimi steroidlər istehsal edirlər. “*Saccharomyces cerevisiae*” quru biokütlədə 7-10% nisbətində ergosterol əldə etdiyi müşahidə edilmişdir.

Maya göbələkləri əldə edilən yağların tərkibi aşağı ərimə temperaturuna sahib olan və palma yağı fraksiyası olan "palm oleon"a bənzəyir.

Doymuş yağ turşusu biosintezinin əsas xüsusiyyəti karbohidrat və ya amin turşusu mənbələrindən əldə edilən sitrat-KoA'dır. Buna görə sitoplazmik sitratdan sitrat-KoA formalaşması lipid istehsalının əsas pilləsini əmələ gətirməkdədir və reaksiya yalnızca yağla zəngin mikroorqanizmlərdə olan ATP sitrat liaz fermentinin iştirakı ilə reallaşır.



Yağ turşusu sintezi reaksiyası sitozolda reallaşmaqdadır. Reaksiyanın son məhsulu, digər doymuş və doymamış uzun zəncirli yağ turşularının başlanğıcı olan palmitik turşusudur.



Bu mərhələdən sonra çox doymamış yağ turşularının bərpa olunmasında iki əsas reaksiya rol oynayır; doymuş yağ turşularına, yağ turşusu desaturazları ilə ikiqat bağ əlavə olunur və yağ turşusu zəncirləri bir C2 bölməsinin birləşdirilməsi ilə uzadılır.

Mikroorqanizmlərdən alınan lipidlərin miqdar və tərkibi inkişaf etdikləri mühitin azot tərkibi, miqdarı və mənbəyindən təsirlənməkdədir. Həmçinin istehsal olunmuş doymuş yağın doymamış yağa nisbətinin də mühitdə olan azot miqdarından təsirləndiyi bildirilir. Kif və maya göbələklərinin xüsusi azot mənbəyi, sintez olunan lipidlərin miqdar və tərkibinə təsir edir, lakin fərqli mikroorqanizmlərin azot mənbəyi dəyişdirilməsinə qarşı verdikləri fərqli reaksiyalara görə ümumiləşdirmə edilə bilmir. Mikroorqanizmlərdən lipid istehsalında müxtəlif metal ionlarının təbliğedici xüsusiyyətləri olduğu müəyyən edilmişdir.

Bu məlumat xaricində lipid biosintezinin mikroorqanizmin inkişafı zamanı baş verdiyi, yağ yığılmasının isə karbon mənbəyi xaricində bir qida maddəsinin əskikliyində artım göstərdiyi müşahidə edilmişdir. Mikroorqanizmlərdən yağ istehsalı zamanı ümumiyyətlə, mühitdə olan azot miqdarı məhdudlaşdırılmaqdadır. Fosfat, sulfat, dəmir və maqnezium kimi

digər qidaların da azalması mikroorqanizmlərdə yağ istehsalını təşviq etməkdədir.

Temperatur mikroorqanizmlərdən alınan yağın yağ turşusu tərkibinə və lipid doymamışlıq dərəcəsinə təsir edən amildir. Mikroorqanizmlərin ətraf mühit şərtlərinə uyğunlaşmasını təmin edən membranın lipid tərkibi inqubasiya temperaturundan təsirlənməkdədir. “Membran lipid yağ turşusu doymamışlıq dərəcəsinin reaksiya temperaturundakı azalmaya bağlı olaraq artdığı düşünülür. Bu vəziyyət sianobakteriyalar (cyanobacteria), yosunlar, maya göbələkləri və kif göbələklərində aşkar edilmişdir” [5]. Buna nümunə olaraq, termofilik kif göbələklərindən alınan yağ turşularının mezofilik kiflərdən əldə edilənlərlə müqayisədə daha doymuş bir quruluşa sahib olmalarını, psikrofik mikroorqanizmlərin isə mezofillərə görə 20° C-dən aşağı inqubasiyaları nəticəsində daha yüksək faizdə doymamış yağ turşusu istehsal edə bildiklərini göstərmək olar.

Uyğun mikroorqanizm növünün təyin edilməsi və böyümə şərtlərinin tənzimlənməsi ilə mikroorqanizmlərdən lipidlərin alınması tədqiqatları aparılmışdır. Mikroorqanizmlərin inkişafı, yaranan biokütlədən lipid çıxarılması lipidinin bərpasında vacib bir mərhələ təşkil edir. Ekstraksiya üsulu lipid məhsuldarlığı və yağ turşusu tərkibinə təsir göstərə bilər. Mikroorqanizmlərdən lipid çıxarılması və təmizlənməsi zamanı müxtəlif problemlər ortaya çıxır. Lipid çıxarılmada meydana gələn əsas problemin lipoliz olduğu ifadə edilir.

Mikroorqanizmlərdən lipidin əldə edilməsi, bitki və heyvan mənbələrindən yağ çıxarmaq üçün istifadə olunan ekstraksiya metodları ilə həyata keçirilir. Lakin mikroorqanizmlərin hüceyrə quruluşları bitki və heyvan mənşəli toxumalardan fərqli olduğundan bu metodların tətbiqi zamanı müxtəlif problemlər yaranır. Ümumiyyətlə, lipid ekstraksiyası üçün istifadə olunan həlledici qarışımları, lipid və proteinlər arasındakı hidrogen bağları və ion gücləri qoparacaq spirtləri ehtiva edir.

Nəticə

Hüceyrələrdən lipid ekstraksiyasında deqradasiya və lipid kompleksləri arasındakı hidrogen əlaqəsinin deqradasiyası qarışıqda həlledicilərdən istifadə etməklə əldə edilə bilər. Əldə edilən lipid qida və əcazılıq sənayesində istifadə oluna biləcəyi üçün seçilmiş həlledicilərin toksikliyi və təhlükəsizliyi böyük əhəmiyyətə malikdir. Göbələklərin hüceyrə divarlarının qalın olması sayəsində lipid ekstraksiyası üçün daha yaxşı üsullar inkişaf etdirilməlidir. Lipid ekstraksiyasında istifadə olunan həlledicilər, polyarlıqından asılı olaraq hüceyrələrdə saxlanılan müxtəlif siniflərin (fosfolipidlər, triasilqliserollar, diasilqliserollar, sərbəst yağ turşuları, sterol esterləri) müəyyən nisbətdə ekstraksiya edilərkən ekstraksiya olunan lipidin yağ turşusunun tərkibinə təsir edə bilməkdədir.

ƏDƏBİYYAT

1. *Biacs, P.A. and Gruiz, K.* 1984. Lipid analysis of microbial biomass, *Oleagineux*, 39, 491-494.
2. *Certik və Shimizu.* 1999. Whitworth and Ratledge, 1974; Graille, 1996; Ratledge, 1987; Somashekar et al., 2001, Certik et al., 1998.
3. *Certik & Shimizu.* 1999, Ratledge, 1987.
4. *Graille,* 1996; *Certik və Shimizu,* 1999; *Anderson və Wynn,* 2001; *Atkinson və Mavituna,* 1991.
5. *Certik, M., Balteszova, L. and Sajbidor, J.* 1997. Lipid formation and γ -linolenic acid production by Mucorales fungi grown on sunflower oil, *Letters in Applied Microbiology*, 25, 101-105.
6. *Kavadia, A., Komaitis, M., Chevalot, I., Blanchard, F., Marc, I. and Aggelis, G.,* 2001. Lipid and γ -linolenic acid accumulation in strains of Zygomycetes growing on glucose, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78, 341-346.
7. *Waltermann, M., Luftmann, H., Baumeister, D., Kalscheuer, R. and Steinbüchel, A.,* 2000. *Rhodococcus opacus* strain PD 630 as a new source of high-value single cell oil? Isolation and characterization of triacylglycerols and other storage lipids, *Microbiology*, 146, 1143-1149.
8. *Zhu, M., Zhou, P.P. and Yu, L.J.,* 2002. Extraction of lipids from *Mortierella alpina* and enrichment of arachidonic acid from the fungal lipids, *Bioresource Technology*, 84, 93-95.

Redaksiyaya daxil olub 14.06.2021

YAZI QAYDALARI

- “Pedaqoji Universitetin Xəbərləri” dövrü elmi jurnalının “Riyaziyyat və təbiət elmləri” seriyası əvvəllər nəşr olunmamış elmi məqalələri qəbul edir.
- Məqalələr **Azərbaycan, ingilis, türk və rus** dillərində jurnalın elektron ünvanına – **jmns@adpu.edu.az, a_zamanov@mail.ru** göndərilir.
- Məqalələr **Microsoft Word** proqramında Times New Roman şrifti ilə 12 pt. ölçüdə 1,0 intervalla yazılmalıdır. Səhifə ölçüləri: sağdan və soldan 2,0 sm, yuxarıdan 2,5 sm, aşağıdan 2,2 sm olmalıdır.
- **Başlıq** ortada qara və böyük hərflərlə yazılmalıdır.
- Məqalənin quruluşu aşağıdakı bölümlərdən ibarət olmalıdır: müəllifin adı, ata adı və soyadı, iş yeri, elmi dərəcəsi və elmi adı, üç dildə açar sözlər və xülasə (100-150 sözdən ibarət, 11 pt. ilə) ədəbiyyat siyahısı. Hər üç dildə yazılmış xülasələr bir-birinin eyni olmalı və məqalənin məzmununa uyğun olmalıdır.
- Məqalələrdə verilən **şəkil, rəsm, qrafik və cədvəllər** düzgün, aydın və mətn içərisində olmalı, onlara aid olan yazılar altında yazılmalıdır.
- **İstinadlar** mətn içərisində kvadrat mötərizədə göstərilməklə məqalənin sonunda əlifba ardıcılığı ilə nömrələnməlidir. Məsələn: [1, s.8].
- Ədəbiyyat siyahısında verilən hər bir istinad haqqında məlumat tam və dəqiq olmalıdır. İstinad olunan mənbənin bibliografik təsviri onun növündən (monoqrafiya, dərslik, elmi məqalə və s.) asılı olaraq verilməlidir. Simpozium, konfrans materiallarına və ya tezislərinə istinad edilərkən məqalə və ya tezis adı göstəriməlidir.
- Məqalələrin həcmi: 5-12 səhifə.
- Məqalələr mütəxəssis rəyi (məxfi olaraq) əsasında jurnalın redaksiya heyətinin qərarı ilə çap olunur. Redaksiya düzəlişlər etmək üçün məqaləni müəllifə qaytara bilər.
- Məqalədə gedən hər hansı bir elmi yenilik, tezis və s. üçün müəllif şəxsən məsuliyyət daşıyır.
- Jurnalda dərc olunmayan məqalələr geri qaytarılmır.

WRITING RULES

- “Mathematical and natural sciences” series of the periodic scientific journal “Transactions of Pedagogical University” accepts previously unpublished scientific articles.
- The articles can be sent in **Azerbaijani, English, Turkish and Russian** languages to the journal’s electron address – **jmns@adpu.edu.az, a_zamanov@mail.ru**.
- Articles should be written in **Microsoft Word** writing program Times New Roman alphabet in the font size 12 punto with interval between line in the range of 1.0 characters. Page sizes: from the right and left 2.0 sm, from above 2.5 sm and the bottom 2.2 sm.
- **The title** should be written in black and capital letters in the middle.
- The structure of the article should be consist of the following format: author's first name/patronymic/last name, position, scientific degree and title, a summary and the key words in three languages (100-150 words, 11 punto) and the list of literature. Summaries written in three languages should be equal to each other and match the content of the article.
- **The drawings, pictures, graphics and tables** in the articles should be correct, clear and given in the text and writings that belong to them should be written underneath.
- References indicating in square brackets should be numbered in alphabetical order and given at the end of the article. For example: [1, 8]
- Information about any reference given on the list of literature must be complete and accurate. The bibliographic description of the source reference should be based on its kind (monographs, textbooks, scientific papers, etc.). The name of the article or thesis must be shown when referring to the symposium, conference materials or to the theses.
- The volume of the articles: 5-12 pages.
- Articles are published on the basis expert review (in confidence) by the decision of the Editorial Board of the journal. Editorial Board may return the article to the author to make corrections.
- Unpublished articles are not returned.

Nəşriyyatın direktoru: Hüseyn Hacıyev
Texniki redaktor: Mustafa Şəfiyev
Korrektor: Sevinc Mamoyeva

Çapa imzalanmışdır: 30.03.2022
Kağız formatı $70 \times 100^{1/16}$, 11,5 ç.v.
Sifariş 161, sayı 200

ADPU-nun mətbəəsi
Bakı, Ü.Hacıbəyli, 68