

Caspian Corrosion Control



2021 - 3

Caspian Corrosion Control

REDAKSIYA HEYƏTİ

İsmayilov Fəxrəddin Səttar oğlu – «Neftqazelmitədqıqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Bakı, Azərbaycan
Süleymanov Bağır Ələkbər oğlu – «Neftqazelmitədqıqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Bakı, Azərbaycan
Həsənov Fazil Qurban oğlu – «Neftqazelmitədqıqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Bakı, Azərbaycan
Tağıyev Dilqəm Babir oğlu – Azərbaycan MEA M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya institutu, Bakı, Azərbaycan
Fərzəliyev Vəqif Məcid oğlu – Azərbaycan MEA Ə.Quliyev adına Aşqarlar Kimyası İnstitutu, Bakı, Azərbaycan
Abbasov Vəqif Məhərrəm oğlu – Azərbaycan MEA Y.Məmmədaliyev adına Neft Kimiya Prosesləri İnstitutu, Bakı, Azərbaycan
Babanlı Məhəmməd Baba oğlu – Azərbaycan MEA M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya institutu, Bakı, Azərbaycan
Məcidov Əjdər Əkbər oğlu – Azərbaycan MEA M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya institutu, Bakı, Azərbaycan
İsmayilov Rəyyat Hüseyn oğlu – «Neftqazelmitədqıqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Bakı, Azərbaycan
Vəliyev Fəmil Qələndər oğlu – «Neftqazelmitədqıqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Bakı, Azərbaycan
Həsənov Xudayar İsmayıl oğlu – «Neftqazelmitədqıqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Bakı, Azərbaycan
Təhirlil Hilal Muradxan oğlu – Azərbaycan MEA M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya institutu, Bakı, Azərbaycan
Əhmədov Eldar İsa oğlu – Bakı Dövlət Universiteti, Bakı, Azərbaycan
Shie-Ming Peng – Milli Tayvan Universiteti, Taypey, Tayvan Çin Respublikası
You Song – Nanjing University, Nanjing, Jiangsu, Çin Respublikası
Ramazan Erenler – Gaziosmanpasa Universiteti, Tokat, Türkiyə
Murat Ateş – Namık Kamal Üniversitesi, Tekirdağ, Türkiye
Ahmet Tutar – Sakariya Universiteti, Sakariya, Türkiye

EDITORIAL BOARD

Ismayilov Fakhreddin Sattar – «Oilgasscientificresearchproject» Institute, SOCAR, Baku, Azerbaijan
Suleymanov Bagir Alekper – «Oilgasscientificresearchproject» Institute, SOCAR, Baku, Azerbaijan
Hasanov Fazil Gurban – «Oilgasscientificresearchproject» Institute, SOCAR, Baku, Azerbaijan
Tagiyev Dilgam Babir – National Academy of Sciences of Azerbaijan, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Baku, Azerbaijan
Farzaliev Vagif Mejid – National Academy of Sciences of Azerbaijan, Institute of Chemistry of Additives, Baku, Azerbaijan
Abbasov Vanif Mahərram – NAS of Azerbaijan, Institute of oil-and-chemical processes after Y.H.Mammadaliyev, Bakı, Azərbaycan
Babanlıy Məhəmməd Baba – National Academy of Sciences of Azerbaijan, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Baku, Azerbaijan
Majidov Ajdar Akper – National Academy of Sciences of Azerbaijan, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Baku, Azerbaijan
Ismailov Rəyyat Hüseyn – «Oilgasscientificresearchproject» Institute, SOCAR, Baku, Azerbaijan
Vəliyev Fəmil Galəndər – «Oilgasscientificresearchproject» Institute, Baku, Azerbaijan
Hasanov Xudayar İsmail – «Oilgasscientificresearchproject» Institute, Baku, Azerbaijan
Təhirlil Hilal Muradkhan – National Academy of Sciences of Azerbaijan, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Baku, Azerbaijan
Ahmadov Eldar İsa – Baku State University, Baku, Azerbaijan
Shie-Ming Peng – National Taiwan University, Taipei, Taiwan Republic of China
You Song – Nanjing University, Nanjing, Jiangsu, China
Ramazan Erenler – Gaziosmanpasa University, Tokat, Turkey
Murat Ateş – Namık Kemal University, Tekirdağ, Turkey
Ahmet Tutar – Sakarya University, Sakarya, Turkey

СОСТАВ РЕДКОЛЛЕГИИ

Исмаилов Фахреддин Саттар оглы – НИПИ «Нефтегаз» SOCAR, Баку, Азербайджан
Сулейманов Багир Алекпер оглы – НИПИ «Нефтегаз» SOCAR, Баку, Азербайджан
Гасанов Фазил Курбан – НИПИ «Нефтегаз» SOCAR, Баку, Азербайджан
Тагиев Дилгəм Бабир – НАН Азербайджана, Институт Катализа и неорганической химии, Баку, Азербайджан
Фарзалиев Вагиф Меджид оглы – НАН Азербайджана, Институт химии присадок, Баку, Азербайджан
Аббасов Вагиф Мəзəррəм оглы – НАН Азербайджана, Институт Нефтехимических процессов им.Ю.Мамедалиева, Баку, Азербайджан
Бабанлы Магомед Баба оглы – НАН Азербайджана, Институт Катализа и неорганической химии, Баку, Азербайджан
Меджидов Аждар Акпер оглы – НАН Азербайджана, Институт катализа и неорганической химии, Баку, Азербайджан
Исмаилов Раййат Гүсейн оглы – НИПИ «Нефтегаз» SOCAR, Баку, Азербайджан
Велиев Фəмиль Гəлəндəр оглы – НИПИ «Нефтегаз» SOCAR, Баку, Азербайджан
Гасанов Худаяр Исмаил – НИПИ «Нефтегаз» SOCAR, Баку, Азербайджан
Тахирли Хилал Мурадхан оглы – НАН Азербайджана, Институт катализа и неорганической химии, Баку, Азербайджан
Ахмедов Əльдəр Исə – Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан
Shie-Ming Peng – National Taiwan University, Taipei, Taiwan Republic of China
You Song – Nanjing University, Nanjing, Jiangsu, China
Ramazan Erenler – Gaziosmanpasa University, Tokat, Turkey
Murat Ateş – Namık Kemal University, Tekirdağ, Turkey
Ahmet Tutar – Sakarya University, Sakarya, Turkey

Jurnal korroziyadan mühafizə sahəsində mütəxəssislərə informasiya dəstəyi göstərəcək və sənayenin müxtəlif sahələrinin mütəxəssisləri arasında təcrübə mübadiləsinin aparılmasına kömək edəcək.

Nəzərinizə çatdırırıq ki, jurnalda elmi məqalələrin dərci pulsuzdur.

Məqalələr 3 dildə (azərbaycan, rus, ingilis) dilində çap olunur. Redaksiya yalnız əvvəllər dərc olunmamış məqalələri qəbul edir. Məqalələrdə konkret (perspektiv eksperimental, nəzəri və analitik) dəlillər şərh olunmalıdır.

The journal will provide information support to specialists of enterprises in the organization of anti-corrosion protection, as well as in the exchange of experience between specialists in various industries.

Publication in the journal for authors of scientific articles is free!

Articles are accepted in three languages (Azerbaijani, Russian, English). The editorial receives works not published before. In the articles there should be discussed the issues on which have the concrete (experimental, theoretical, survey analytical with planned prospects) results.

Журнал окажет информационную поддержку специалистам предприятий в организации противокоррозионной защиты, а также в обмене опытом между специалистами различных отраслей промышленности.

Обращаем ваше внимание на то, что публикация в журнале для авторов научных статей бесплатна!

Статьи принимаются на трех языках (азербайджанский, русский, английский) Принимаются работы, не публиковавшиеся ранее. Обсуждаться должны только те вопросы, по которым имеются конкретные результаты (экспериментальные, теоретические и т.д.).

Tel.: (+994 12) 521 19-29 Fax: (+994 12) 431 87 08

E-mail: Famil.Valiyev@socar.az <http://ccc-az.com>

Address: Baku, AZ1122, H.Zardabi av.88a

Caspian Corrosion Control	2021 №3
M Ü N D Ə R İ C A T	
6 - 15	NEFTKİMYA SƏNAYESİNDƏ QABAQCIL KORROZIYA MONİTORİNG TEXNOLOGİYALARI F.S.İsmayılov
16 - 21	YENİ PİRİMİDİN NÜVƏLİ HETEROPOLİAROMATİK BİRLƏŞMƏNİN SİNTEZİ VƏ BIOSİD XASSƏLƏRİNİN TƏYİNİ F.Q.Vəliyev
22 - 30	PALLADIUMUN 4-AMİNPİRİDİNLƏ KOMPLEKSLƏRİNİN ALINMASI VƏ TƏDQIQI X.İ.Həsənov, G.İ.Acalova , Ş.H.Qasımov
30 - 35	MODİFİKASIYA OLUNMUŞ SEOLİTLƏR ÜZƏRİNDƏ BUTİL SPİRTLƏRİNİN UYGUN KARBONİLLİ BİRLƏŞMƏLƏRƏ OKSİDLƏŞDİRİCİ DEHİDROGENLƏŞMƏSİ Z.A.Şabanova
36 - 3942	«m» SEOLİTİNİN HİPOTETİK QURULUŞUNUN PRAKTİKİ REALLAŞDIRILMASI S.B.Əliyeva, Q.M.Əliyeva
40 - 47	POLİ-n-VİNİLPIRROLİDONUN Cu(II), Co(II) VƏ Ni(II) İONLARI İLƏ METAL-GEL BİOKOMPLEKSLƏRİNİN ALINMASI VƏ ONLARA TRİPSİNİN İMMOBİLİZASIYASININ TƏDQIQI Ş.Z.Tapdıqov

Jurnal redaksiyası:

Baş redaktor
F.S.İsmayılov

Baş redaktorun müavini
B.Ə.Süleymanov

İcraedici redaktor
F.Q.Vəliyev

Dizayn/Qrafika
T.M.Həsənov

Caspian Corrosion Control Jurnalı, əsas tematikası materialların və səthlərin korroziyası və onların korroziyadan mühafizəsi sahəsində yeni tədqiqatlar və qabaqcıl texnologiyalar olan elmi-texniki və elmi-praktiki mətbu vasitəsidir.

Jurnal korroziya elmi və sənayenin neft kimyası, neft qaz emalı, metallurgiya, maşınqayırma və digər sahələrində korroziya ilə mübarizə metodları sahəsində ən mühüm nailiyyətləri özündə əks etdirən və həmçinin korroziyanın ekoloji problemlərinə həsr olunmuş məqalələri çap edir. Jurnalda materialların korroziyası və onların korroziyadan mühafizəsinin nəzəri, iqtisadi və ekoloji aspektləri, korroziyaya nəzarət və proqnozlaşdırılmasının müxtəlif metodları təsvir olunur.

Əsas tematik bölmələr:

- Korroziyanın ümumi məsələləri
- Yüksəktemperaturlu korroziya
- Korroziya çatlamaları və metal və ərintilərin korroziya yorğunluğu
- Elektrokimyəvi korroziya
- Korroziya inhibitorları
- Mikrobioloji korroziya
- Metal mühafizə örtükləri
- Polimer və lak-boya örtükləri
- Qeyri-metal korroziyaya davamlı materiallar
- Tədqiqat metodları və korroziya monitorinqi
- Neftin və qazın emalı prosesləri. Neft kimyası
- Neft və qaz sənayesi üçün tətbiqi əhəmiyyəti olan fundamental elmi tədqiqatlar
- Kimya texnologiyası
- Materialşünaslıq və s.

Caspian Corrosion Control	2021 №3
CONTENTS	
6 - 15	
ADVANCED CORROSION MONITORING TECHNOLOGIES IN PETROCHEMICAL INDUSTRY <i>F.S.Ismailov</i>	
16 - 21	
SYNTHESIS AND ANTIBACTERIAL EVALUATION OF PYRIMIDINE CONTAINING HETEROPOLYAROMATIC COMPOUND <i>F.G.Valiyev</i>	
22 - 30	
OBTAINING AND RESEARCH OF PALLADIUM COMPLEXES WITH 4-AMINOPYRIDINE <i>Kh.I.Gasanov, G.I.Ajalova, Sh.H.Gasimov</i>	
31 - 35	
OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF BUTYL ALCOHOLS OVER THE SYNTHETIC AND NATURAL ZEOLITES, MODIFIED BY COPPER AND PALLADIUM CATIONS <i>Z.A.Shabanova</i>	
36 - 39	
PRACTICAL REALIZATION OF HYPOTHETICAL STRUCTURE OF ZEOLITE «m» <i>S.B.Aliyeva, G.M.Aliyeva</i>	
40 - 47	
OBTAINING OF METAL-GEL BIOCOMPLEXES WITH Cu (II), Co (II) AND Ni (II) IONS OF POLY-n-VINYLPYRROLIDONE AND STUDY OF IMMOBILIZATION OF THRIPS TO THEM <i>Sh.Z.Tapdigov</i>	

Editorial staff:

Editor-in-Chief
F.S.Ismayilov

Founding Editor
B.A.Suleimanov

Managing
Editor
F.G.Valiyev

Design/Graphics
T.M.Hasanov

Scientific-practical and scientific-technical publication, the main themes of which are new research and advanced technologies in the field of corrosion of materials and surfaces and their protection against corrosion.

The journal contains information on the latest achievements of corrosion science and methods of dealing with corrosion in the petrochemical, oil and gas, metallurgical, engineering, and other industries and environmental problems of corrosion. The journal presents theoretical, economic and environmental aspects of corrosion of materials and their protection, a variety of methods for monitoring and predicting corrosion, the most effective methods to combat it.

The main thematic sections:

- general corrosion issues
- high temperature corrosion
- corrosion cracking and fatigue of metals and alloys
- electrochemical corrosion
- corrosion inhibitors
- microbiological corrosion
- protective metal coatings
- polymer and paint coatings
- non-metallic corrosion-resistant materials
- research methods and corrosion monitoring
- Processes of oil and gas refining. Petroleum chemistry
- fundamental research in the field of oil and gas industry
- Chemical Technology
- Materials Science

Caspian Corrosion Control		2021 №3
РЕДАКЦИЯ ЖУРНАЛА:		
Главный редактор Ф.С.Исмаилов		
Зам.главного редактора Б.А.Сулейманов		
Управляющий редактор Ф.Г.Валиев		
Дизайн/Графика Т.М.Гасанов		
Научно-практическое и научно-техническое издание, основной тематикой которого являются новые исследования и передовые технологии в области коррозии материалов и поверхностей и их защиты от коррозии. Журнал содержит информацию о новейших достижениях коррозионной науки и методах борьбы с коррозией в нефтехимической, нефтегазодобывающей, металлургической, машиностроительной, ой и других отраслях промышленности и о экологических проблемах коррозии. В журнале представлены теоретические, экономические и экологические аспекты коррозии материалов и их защиты, разнообразные методы контроля и прогнозирования коррозии, наиболее эффективные методы борьбы с ней.		
Основные тематические разделы:		
• общие вопросы коррозии • высокотемпературная коррозия • коррозионное растрескивание и усталость металлов и сплавов • электрохимическая коррозия • ингибиторы коррозии • микробиологическая коррозия • защитные металлические покрытия • полимерные и лакокрасочные покрытия • неметаллические коррозионно-стойкие материалы • методы исследования и коррозионный мониторинг • Переработка нефти и газа. Нефтехимия • фундаментальные научные исследования в области нефтегазовой промышленности • Химическая технология • Материаловедение		
СОДЕРЖАНИЕ		
6 - 15		
ПЕРЕДОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ МОНИТОРИНГА КОРРОЗИИ В НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ Ф.С.Исмаилов		
16 - 21		
СИНТЕЗ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ПИРИМИДИНСОДЕРЖАЩЕГО ГЕТЕРОПОЛИАРОМАТИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ Ф.Г.Валиев		
22 - 30		
ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ С 4-АМИНОПИРИДИНОМ Х.И.Гасанов, Г.И.Аджалова, Ш.Г.Касумов		
31 - 35		
ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ БУТИЛОВЫХ СПИРТОВ В СООТВЕТСТВУЮЩИЕ КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТАХ З.А.Шабанова		
36 - 39		
ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ ГИПОТЕТИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ЦЕОЛИТА «m» С.Б.Алиева, Г.М.Алиева		
40 - 47		
ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛО-ГЕЛЕВЫХ БИОКОМПЛЕКСОВ С ИОНАМИ Cu (II), Co (II) И Ni (II) ПОЛИ-n-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИММОБИЛИЗАЦИИ ТРИПСИНОВ Ш.З.Тандыгов		

Caspian Corrosion Control

journal home page: <http://ccc-az.com>

ADVANCED CORROSION MONITORING TECHNOLOGIES IN PETROCHEMICAL INDUSTRY

F.S.Ismailov

«OilGasScientificResearchProject» Institute, SOCAR, Baku, Azerbaijan

Abstract

Corrosion is one of the most pressing problems in the oil industry today. An effective method for assessing the corrosion state of equipment is corrosion monitoring - a system for observing and predicting the corrosion state of an object in order to obtain timely information about its possible corrosion failures. The article provides an overview of modern advanced technologies for corrosion monitoring of oilfield equipment and subsea pipelines.

Keywords:

Corrosion;
Monitoring;
Fiber optic system.

Introduction

The main task of ensuring the integrity of oil field pipelines is to prevent accidents during the exploitation of the oil field. To reduce their influence, various anti-corrosion measures are being developed and implemented. If these measures are correctly designed and regularly implemented, then their effectiveness will be expressed in trouble-free operation. In order to predict the effectiveness of anti-corrosion measures before the first accidents are recorded, more prompt measures are needed to assess their current effectiveness. One of the fundamentally possible options for such an assessment is a regular diagnostic inspection of pipelines.

The need for corrosion monitoring and its place in an overall pipeline integrity management strategy is illustrated in figure 1.

Corrosion monitoring has four main purposes:

- ensuring the safe operation of systems;
- optimization of the maintenance program;
- assessment of the effect on corrosion of possible changes in operating conditions;
- optimization of anti-corrosion measures.

The monitored parameters for corrosion monitoring can be divided into direct and indirect. Direct parameters are the corrosion rate of samples and sensors and the corrosion rate of the pipeline. And indirect parameters include:

- Pressure and temperature;
- Pipeline performance;
- Composition of products;
- Velocity and hydrodynamic flow regime

- CO_2 , H_2S , O_2 , Fe_2^+ ;
- Residual inhibitor content;
- Content of mechanical impurities;
- Technological operations carried out related to well workovers, acid treatments, etc.

The structural unit of the corrosion monitoring system is the corrosion control unit (CCU). The choice of the correct location of the CCU is a responsible operation, the correctness of which, to a very high degree, depends on the adequacy of the results of monitoring and the effectiveness of anti-corrosion measures. At this point, the corrosion rate of sensors and surveillance samples, chemical composition and technological parameters are monitored.

The sequence of selection of the place of control is determined using mathematical modeling. Mathematical modeling is carried out on the basis of passport data of objects, data on accidents and diagnostics. Areas with the maximum corrosion rate are determined. At least one control unit is installed in a critical section with an increased corrosion rate.

Corrosion monitoring can be viewed as a scheme that includes the following elements: design, operation, management.

The main design goal is to develop a monitoring system that best suits the set goals. The design of a corrosion monitoring system is carried out in several stages according to the sequence below.

- selection of monitoring parameters;
- selection of the monitoring site;
- choice of measurement technique, design and sensitivity of the measuring device;
- determination of requirements for

E-mail: fismailov@socar.az

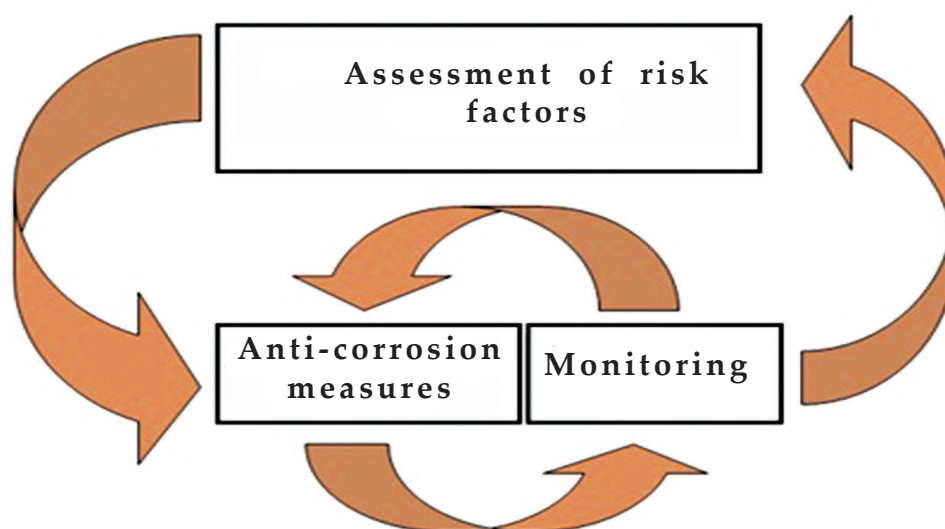


Fig.1. Correlation between elements of integrity management strategy

the frequency of collection and use of information (data);

- development of a detailed corrosion monitoring scheme;
- cost estimation during operation of the monitoring system;
- drawing up regulations.

Corrosion monitoring regulations

Practically at this stage of designing a corrosion monitoring system, a sufficient amount of information is collected in order to form a «Regulation for corrosion monitoring of a pipeline system». The corrosion monitoring regulation is a mandatory document. It should contain the following sections:

- Technological configuration and parameters of the pipeline system;
- Hydrodynamic and corrosion calculations.
- Statistical data on accidents and diagnostic survey data;
- Requirements for inhibitor protection - technology, injection sites, level of corrosion inhibitor availability;
- Determination of the purpose and key parameters of monitoring;
- Identification of hazardous areas - corrosion monitoring sites;
- Choice of measurement methods, performance and sensitivity of instruments.
- Certification of the monitoring system;
- Determining the frequency of measurements and scheduling the execution of operations;
- Establishment of a list of indicators to manage the monitoring process.

Corrosion monitoring methods

The variety of factors affecting the development of corrosion does not allow counting on the

existence of a single universal method, using which it is possible to predict the integrity of the pipeline and / or evaluate the effectiveness of the measures being taken. All methods of monitoring form four main groups:

1. Diagnostic - determination of corrosive wear of the pipeline metal using generally accepted methods of diagnostic examinations;
2. Methods for measuring the corrosion rate of carbon steels and its changes over time, based on the readings of sensors placed in a medium moving through a pipeline;
3. Assessment of technological and physicochemical parameters of the environment, characterizing its corrosiveness, and changes in these characteristics over time;
4. Analysis of equipment failure statistics in order to identify areas with the maximum risk of accidents and the most significant factors affecting the accident rate of pipelines.

For the effectiveness of the monitoring program, it is necessary that the data obtained by the methods of all the listed groups be readily available for joint analysis. This is achieved by access to all databases containing the required information and the availability of a suitable software product that provides reliable correlation analysis. For the effectiveness of the monitoring program, it is necessary that the data obtained by the methods of all the listed groups be readily available for joint analysis. This is achieved by access to all databases containing the required information and the availability of a suitable software product that provides reliable correlation analysis.

Novadays, there are a number of methods that make it possible to assess the intensity and

determine the nature of corrosion damage:

- Testing coupon for corrosion;
- Electrical resistance sensors;
- Resistance to linear polarization;
- Galvanic monitoring;
- Biological monitoring;
- Ultrasonic thickness control;
- Potential for corrosion;
- Monitoring of hydrogen penetration;
- Chemical analysis.

In practice, the most widespread are the gravimetric method and ultrasonic thickness control.

The most widely used and quite effective method of corrosion monitoring is the use of gravimetric corrosion coupons. It is the simplest and most advanced form of corrosion monitoring that can be applied to all media (eg gases, liquids and slurries). A coupon is a sample that matches the material of the equipment to be monitored. Coupons are placed in the technological environment and removed after some time (for example, weeks or months) (fig.2). It then analyzes: 1) the amount of mass lost, 2) the type of corrosion, and 3) corrosion rate.

This corrosion control method has several disadvantages:

- Indirect measurement. Corrosion of equipment is determined by indirect parameters;
- The intrusive nature of these coupons means that they cannot be installed during normal operation as they require special mounting flanges that must be drilled and welded to the pipeline;
- The intrusive probe creates a disturbance in the fluid flow that can potentially cause corrosion further down the process flow.

Ultrasonic control

The ultrasonic method is based on measuring the transit time of an ultrasonic wave in a solid. The ultrasonic method has been used for 50 years and is characterized by high measurement accuracy and can be used to detect corrosion damage located on the inner surface of the pipe wall. The ultrasonic method is widely used to control the thickness of equipment and piping systems in refineries. Ultrasound penetrates deep into the material and detects defects or metal losses associated with corrosion or erosion. Ultrasonic inspection can be carried out both pointwise and cover large areas, which is possible due to devices of various degrees of mechanization. The most common ultrasonic testing devices used to detect corrosion damage to metal are ultrasonic thickness gauges and flaw detectors.

In addition, being relatively simple, portable ultrasound techniques have the following disadvantages:

- Repeatability and reproducibility errors: successive measurements are unlikely to be carried out at a fixed location by the same supervisor using the same instrument;
- Susceptibility to roughness of the inner surface of the metal: with local pitting corrosion, the use of ultrasonic technology is limited, since minor defects on the inner surface of the metal will scatter the ultrasound and create distortion in the reflected wave. This can manifest itself in a clear increase in the measurements of the thickness of the metal wall compared to earlier data, which, of course, is impossible. Pay attention to the human factor, the inspector will try to smooth out the measurement result by slightly moving the probe to one side or the other until a

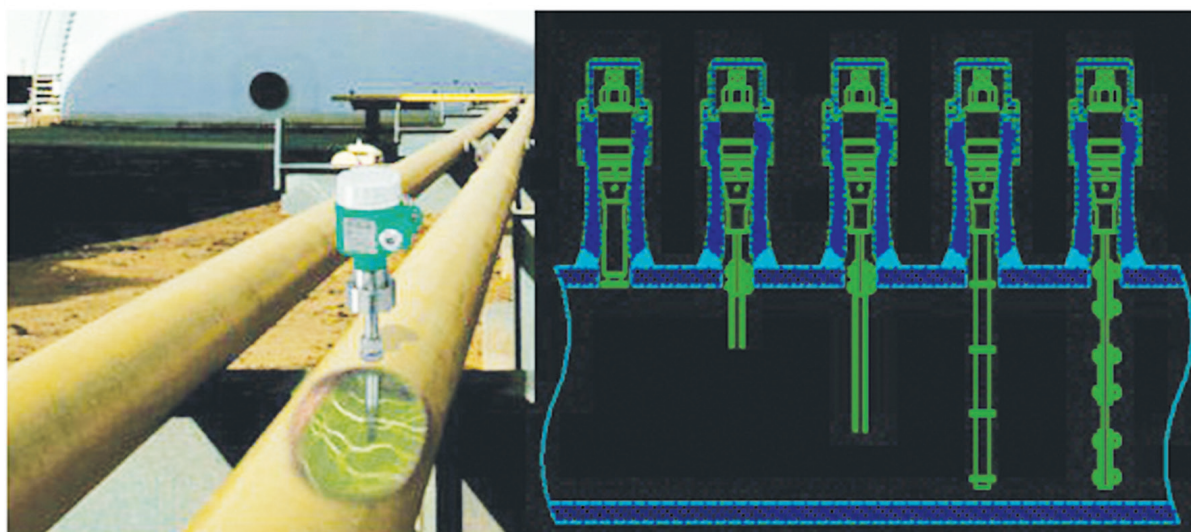


Fig.2. Installation of gravimetric corrosion coupons

«normal» reading is obtained (ie equal to or less than the previous reading). This limitation of ultrasonic testing can lead to the loss of very valuable information about the beginning of changes in the roughness of the inner surface, indicating the presence of corrosive activity;

- Personal injury and equipment breakdown at high temperatures: Temperatures above 100 ° C can permanently damage the electronics of the transmitter. In addition, it is dangerous for personnel to work in close proximity to hot metal structures, even with protective equipment;
- Physical access to the measuring site: the inspector must have access to the equipment at the required measuring points, therefore scaffolding (possibly permanently installed) and insulation dismantling are necessary to provide access to the surface of the metal structure for manual measurements, with associated costs and energy losses.

Advanced corrosion and erosion monitoring technology for more informed decisions. Current approaches to continuous corrosion monitoring are aimed at overcoming the disadvantages of intrusive probes and portable ultrasonic testing. These methods fall into two main categories: point monitoring and monitoring of zones.

Emerson offers complete solutions for continuous corrosion and erosion monitoring using wireless sensors that do not require tapping into the pipeline. These are stationary monitoring systems that are capable of operating in extreme environmental conditions in hard-to-reach areas. Thanks to continuous monitoring, information about the thickness of the pipeline walls is automatically transmitted to the operator's computer and allows you to quickly monitor the stages of corrosion and take corrective measures in a timely manner. Reliable and accurate wall thickness data provided by the monitoring system allows decisions to be made when equipment and piping needs to be maintained and replaced. Measured data can also be used for chemical engineering corrosion protection. The software for viewing and managing data is an integral part of the monitoring system, which shows the current measurements of the sensors, calculates the corrosion rate, predicts the achievement of rejection wall thickness, and provides diagnostic data on the operation of the system. Emerson WirelessHART System benefits are:

- Wireless system: data enters the computer without expensive cables;
- Easy setup: the sensors automatically find the optimal communication channel and adapt to it;
- Maintenance-free: the network recovers

and finds new communication channels in the event of any interruption;

- Comprehensive solution: high quality communication and continuous data monitoring.

The data from the sensors are transmitted via the Wireless HART wireless protocol to the database, which processes the signals and receives the final measurement result - the wall thickness of the object at the selected point. The WT series sensors use waveguide technology to provide continuous operation up to 600 °C. The ET series sensors measure wall thickness even through the paintwork. They are magnetically attached, making them quick and easy to install on the line. Dedicated battery packs are designed to power the sensors, reducing installation costs and eliminating the need for cabling. The sensors can be installed in large numbers in the most remote locations. Sensors and battery packs are certified for use in hazardous areas. Once installed, the sensors automatically organize a wireless network through which data from the sensors are transmitted to the gateway along the most reliable route. The gateway transmits data to the server where the Data Manager software is installed, which allows the operator to comprehensively assess the overall corrosion level of the installation and conduct a more detailed analysis at specific points. In addition, data from the database can be transferred to any application used by the customer (fig.3).

Performance characteristics:

- Determination of metal loss: about 10 microns;
- Time for updating readings: standard - 1 time per 12 hours, user-configurable - up to 1 time per hour;
- Battery life: 9 years under standard operating conditions;
- Surface temperature of pipelines: up to 600 °C;
- Minimum wall thickness: 3 mm.

Advanced technologies for monitoring the technical condition, maintenance and repair of subsea pipelines

Monitoring of the technical condition, maintenance and repair of subsea pipelines (SP) are carried out in order to prevent accidents and failures, predict their technical condition, plan repairs and manage their implementation based on the actual technical condition, substantiate a decision on the possibility and conditions of further operation of the SP. In order to monitor the technical condition, maintenance and repair of the SP, a set of methods should be used to obtain the necessary and sufficient information, after processing which, reliable parameters of the SP technical condition can be obtained.

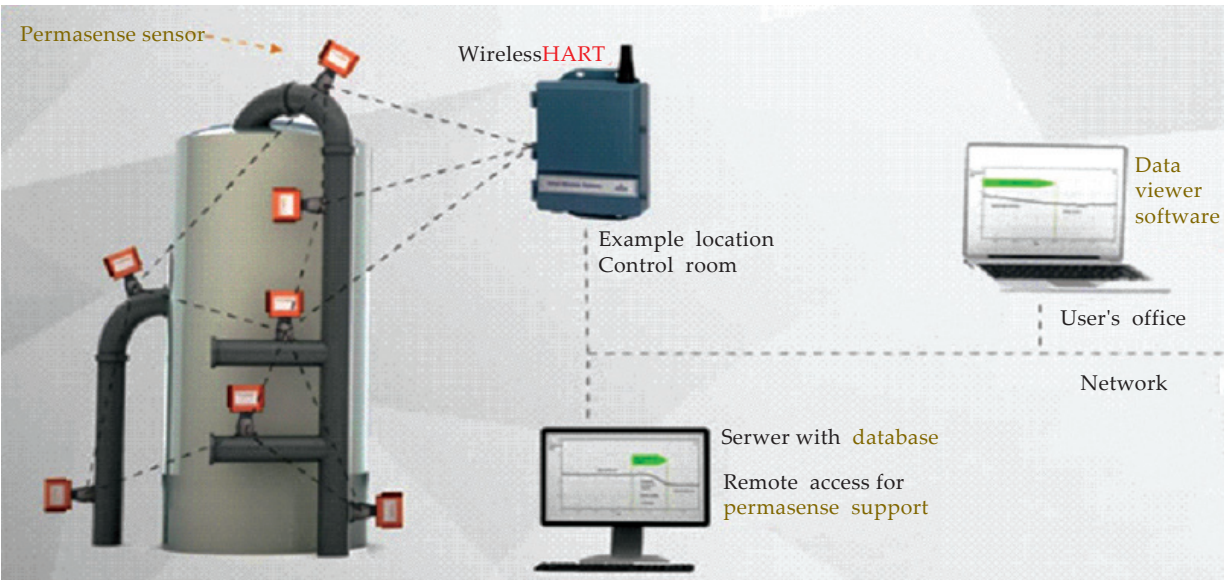


Fig.3. The operating principle of the system WirelessHART®

The choice of methods for monitoring the technical condition, maintenance and repair of fuel tanks is determined by design solutions (the presence of launch-receiving units for in-line shells, the radius of curvature of the bends, changes in the diameter of the underwater pipeline, the type of laying, service life, climatic conditions, the availability of measuring instruments, transport capabilities). Monitoring of the technical condition of the Sp can be carried out using a fiber-optic monitoring system (fig.4).

- Fiber optic monitoring system includes:
- continuous monitoring of the integrity of the PT, which allows registering local defects with an accuracy of 1 m, using a special fiber-optic cable installed on the pipeline;

- detection of leaks caused by various reasons, for example, deformation of the pipeline, corrosion or metal fatigue using a temperature sensor cable laid in the ground next to the pipeline;
- geotechnical monitoring to detect ground movements using a special fiber-optic cable laid in the ground next to the pipeline;
- registration of unauthorized access to the PT, using the analyzer, which is located together with the sensor cable laid in the ground;
- monitoring the technical condition of submarine cables using a fiber-optic sensor cable integrated into the structure of the submarine cable.

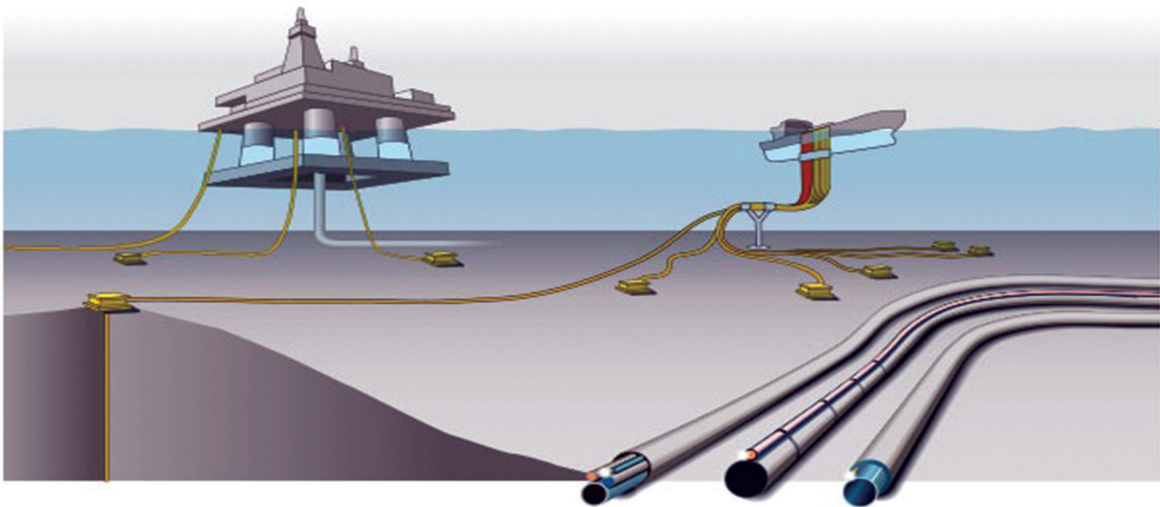


Fig.4. Fiber optic monitoring system

FSM technology

FSM technology is based on the use of a non-intrusive corrosion monitoring tool, which is a geometric matrix consisting of sensitive pins (3 mm diameter each), which are permanently fixed to the outer wall of the pipe by means of capacitor welding. Due to the low heat input and the very small area of the fusion zone, which are provided by turned welding, the metallurgical change in the pipe material is negligible and there is no need for any subsequent heat treatment and stress relief. The matrix cables are summarized in the Sensing Matrix Interface (SMI), which is the interface between the matrix and the FSMlog measurement tool.

The monitoring matrix usually consists of 28 to 386 pins of sensing pins (electrodes). The pins are attached to the outer wall of the pipe together with the conductive cables, temperature sensors and a reference disc.

All of this hardware is connected via a Sensing Matrix Interface (FSMlog) using a set of cables with a junction box mounted in an easy-to-reach location.

The non-intrusive FSM method should be considered as a structural component of the assessment of corrosion mechanisms and the effectiveness of countermeasures.

This corrosion monitoring method is capable of measuring and indicating the presence of processes that are consistently correlated with corrosion at the monitoring site. The non-intrusive method is able to react to reflect the putative mechanisms and morphology of corrosion, for example, to indicate the presence of general or localized corrosion, and is also able to respond in concert with changes in conditions at the monitoring sites, for example, to take into account the interference caused by liquid hydrocarbons, fluctuations in the electrolyte level, presence of solid deposits, countermeasures applied, etc. FSM matrices should be located in locations where the readings of these devices or the results of their corrosion measurements can be extrapolated to other locations with minimal error.

Data is transmitted on-line, transmission medium via Ethernet and GSM, as well as via satellite communication.

Corrosion monitoring in oil refining processes

Technological processes for atmospheric and vacuum distillation of oil

Combating corrosion in atmospheric and vacuum distillation plants is critical to unleashing the full potential of a refinery. Due to significant changes in the operating temperature and process fluid used in this device, different forms of corrosion are observed in different parts of the equipment. Particular attention should be

paid to naphthenic acid (localized corrosion) and hydrogen sulfide corrosion occurring in equipment operating at high temperatures. The materials of construction in this equipment affect the efficient operation of the plant. Corrosion is usually a problem in the process, but the risk is especially high during vacuum distillation, when corrosive aggressive components are often concentrated in the hot stream of atmospheric distillate residues fed to the plant. Another area of concern is the suspension system of an atmospheric distillation plant, where steam condenses and condensation corrosion occurs due to the formation of hydrochloric acid. (separation of fractions from the top of the rectification column).

Complex problems related to corrosion

Numerous factors contributing to the development of corrosion:

- This is the first unit to receive hot crude oil;
- The atmospheric vacuum distillation unit supplies all other plant units with feedstock: any breakdown or shutdown will affect the operational readiness of the refinery as a whole;
- Increase in chloride content due to inadequate desalination (especially strongly affecting suspension systems);
- Frequent changes in the technological process, for example, to adjust the ratio of the resulting fractions;
- Increased sulfur content in crude oil;
- Increase in the total acid number due to changes in the feed mixture of crude oils;
- Concentration of «problematic» components during the technological process.

Problems in the implementation of a set of measures to protect against corrosion:

- Inadequate protection means corrosion will not be controlled;
- Overprotection can cause technological problems;
- Lack of proper monitoring of operators' corrosion protection strategy.

Measurement of corrosion parameters in real time

Emerson offers a wide range of corrosion protection products for the refining industry. Real-time corrosion measurement helps to better understand atmospheric and vacuum processes, which are critical to maximizing refinery performance. PERMASENSE ultrasonic wall thickness gauges monitor device integrity and measure actual metal loss, while Roxar built-in gauge gauges measure process corrosivity. This means that the risks of corrosion and the impact of this risk on the device itself can be

measured and controlled. Combined with Roxar FSM technology, which detects generalized or localized corrosion in specific risk areas, these solutions provide a complete picture of the corrosion hazard in an existing facility. Analytical data visualization tools help to further embed this information.

Optimization of control and protection against corrosion

Testing and optimizing your corrosion protection strategy is key to maintaining plant availability and productivity. When chemical protection techniques are used to prevent corrosion, real-time monitoring of corrosion mitigation performance allows cost control while adapting to the ever-changing and increasingly aggressive crude oil mixtures used as feedstocks. A balanced view of process corrosiveness and wall thickness changes is always helpful: you simply want to monitor the protection efficiency of heat exchangers equipped with a corrosion inhibitor, or you are trying to optimize a protection program with an expensive maximum. - inhibitor of thermal corrosion in the presence of naphthenic acid.

Corrosion control in alkylation plants

It is very important to monitor the development of corrosion during the alkylation process in real

time, since aggressive acids such as fluoride and sulfate are used as catalysts, and in this case, uncontrolled processes can pose a serious threat.

Alkylation is one of the most important processes in modern oil refining. This allows alkylates to be produced by recycling light hydrocarbons from FCC waste, which can then be blended with fuel to produce a higher octane product. This increases the productivity and profitability of the plant. Maintaining the target acid concentration is important both from a safety and economic point of view. If the acid concentration falls too low, there is a risk of an uncontrolled situation - the reactions become unstable, the acid consumption increases rapidly, the corrosion rate increases significantly, and the process equipment can be idle. Alkylates are necessary because they do not contain benzene, other aromatic hydrocarbons or olefins and are practically free of sulfur, that is, they are extremely pure fuel additives. Real-time corrosion monitoring allows you to identify an uncontrolled situation with a decrease in acid concentration and obtain the necessary information about the processes taking place inside the alkylation unit. Roxar CorrLog Ultrasonic Wall Thickness and Corrosion Sensors provide real-time insight into the actual condition of the most critical parts of alkylation devices. This increases the productivity and profitability of the alkylation plant.

Conclusion:

1. Market conditions are forcing refineries to look for new ways to increase profits, for example, refining more aggressive grades of oil, the so-called «profitable grades». This increases the risk of equipment failure due to the effects of corrosion.
2. The proliferation of oil with a high total acid number leads to a choice between increasing the corrosion resistance of plant materials and additional inhibition with good corrosion monitoring. When the budget is limited, the choice falls on chemical inhibition and stricter monitoring. The payback time for the implementation of the inhibition / extended monitoring strategy is about 2 months, assuming the use of a monitoring system of 100 sensors.
3. Intrusive corrosion monitoring probes have the required sensitivity and response speed. However, they are difficult to install and maintain, and pose a high safety risk for the service personnel. Immersion probes use a single point measurement that determines the effect of the corrosiveness of the process fluid on the walls of the equipment. Portable ultrasonic testing methods do not provide repeatable measurements due to variable conditions and human factors. Here, as in all ultrasonic technologies, the received signal can be confused with scattering effects caused by local roughness of the inner surface. Zone monitoring methods do not provide the desired granularity and ease of data interpretation to be used to control naphthenic acid corrosion.
4. State-of-the-art multi-point mount technology provides high temperature resistance, local accuracy and critical area coverage, making it an ideal corrosion monitoring solution. Patented adaptive cross-correlation ultrasonic signal processing enables the onset of localized roughness and pitting to be detected with confidence, solving the ultrasound scattering problems that are insurmountable with all other ultrasonic

- techniques. The latest generation of sensors are capable of providing an accuracy equivalent to «highly sensitive» intrusive probes, using temperature compensation, and allowing short-term corrosion rate changes to be measured with confidence, but without the added safety risks of maintenance personnel.
5. Installed in more than 200 sites around the world for more than 10 years, Permasense continuous corrosion and erosion monitoring systems have provided more than 26 million real-time measurements to make informed decisions to optimize and improve process safety.
 6. Online monitoring of the technical condition of subsea pipelines is mainly carried out using a fiber-optic monitoring system and a remote corrosion monitoring system.
 7. The main types of work during maintenance of subsea pipelines, as a rule, include external inspection, cleaning, measurement of the cathodic potential, thickness measurement, in-line diagnostics, etc. The frequency of these types of work is different. The main equipment performed during maintenance operations is remotely controlled underwater vehicles. Separately, it should be noted that the main scope of work in the maintenance of subsea pipelines is in-line diagnostics using multifunctional in-line inspection devices.
 8. For the repair of subsea pipelines, methods of local reinforcement, replacement of a defective section, replacement of a defective section of a pipeline without stopping the flow by means of tapping under pressure, repair with compression composite couplings, etc. can be used, which allow to reliably eliminate most defects in the base metal and welded joints of the pipeline.

References

1. Metodicheskie ukazaniya po organizatsii i ispolneniyu programm monitoringa korrozii promislovih truboprovodov OAO «Gazprom neft». Moskva. 2009.
2. Metodika ocenki korrozionnogo povrejdeniya nasosno_kompressornih trub v processe ekspluatatsii // Sostaviteli: I.Yu.Bikov, D.G.Selivanov. Uhta OOO «Gazprom pererabotka». 2010. S.34.
3. Sotberg T., Bauge G.A., Vigen S., Zapevalov D.N. Vibor strategii protivokorrozionnoi zashiti morskikh obektov s primeneniem sredstv modelirovaniya i monitoringa // Korroziya «Territorii «NEFTEGAZ». 2009. № 3.14. S. 46–49.
4. ISO 15589-2:2012 Petroleum and natural gas industries. Cathodic protection of pipeline transportation system. Part 2: Offshore pipelines.
5. DNV RP B401-2008 Cathodic protection design.
6. NACE SP0176-2007 Corrosion control of submerged areas of permanently installed steel offshore structures associated with petroleum production.
7. STO Gazprom 2_3.7_050_2006 Morskoj standart DNV_OS_F101. Podvodnie truboprovodnie sistemi.
8. ND №2_030301_001 Rukovodstvo po tehnikeskomu nablyudeniyu za postroikoi i ekspluatatsiei morskikh podvodnih truboprovodov. Rossiiskii morskoi registr sudohodstva. 2009.
9. Gazprom 9.2_015_2012 Zashita ot korrozii. Trebovaniya k EHZ morskikh sooruzhenii.
10. Gazprom 9.2_026_2014 Zashita ot korrozii. Rukovodstvo po organizatsii EHZ morskikh truboprovodov OAO «Gazprom».
11. Gazprom 9.4_027_2014 Zashita ot korrozii. Tehnicheskie trebovaniya k sisteme korrozionnogo monitoringa morskikh truboprovodov OAO «Gazprom».
12. Asharin S.N., Zapevalov D.N., Komyagin A.F., Sirotina D.S., Ulihin A.N. Ocenka vozdeistviya faktorov_vliyayuschih na skorost korrozii v morskoi vode_ pri pomoschi specializirovannoi issledovatel'skoi ustanovki // Praktika protivokorrozionnoi zashiti. 2013. №4_70. S. 6–9.
13. Asharin S.N., Glazov N.N., Zapevalov D.N., Sirotina D.S., Ulihin A.N. Eksperimental'naya proverka metodov kontrolya korrozionnogo sostoyaniya i sostoyaniya zashitnih pokritii truboprovodov s mnogoslainimi i utyajelyayuschimi pokritiyami // Korroziya «Territorii «NEFTEGAZ». 2015. № 3. 32. S. 78–82.

14. Medvedev V.F., Gujov A.I., Boiko V.I. Uslovie polnogo emulgirovaniya plastovoi vodi i nefiti v truboprovode. Neftepromislovoe delo. 1984. №2. s. 11-13.
15. Boiko V.I., Khang N.T. Vliyanie rejima techeniya gazovodoneftnyanikh smesei na vnutrennyuyu korroziyu nefteprovodov. Sbornik dokladov na mejdunarodnoi konferencii «Bezopasnost truboprovodov». Moskva: 28-31 avgusta 1997. s. 8-15.
16. Khang N.T., Boiko V.I., Tuan L.B. Study and selection of realizable and suitable solution for protection the subsea pipelines system from inside corrosion on oil field «White Tiger» J.V. «Vietsovetropetro» - French-Vietnamese Training-Scientific Workshop-Multiphase Flow Application Into Oil-Gas Industry, Hanoi, 19-23 April 1999, p.p. 71-78.
17. Uollis G. Odnomernie dvuhfaznie techeniya. Perevod s angl. pod red. I.A. Aladeva. M. Mir: 1972. S.440.
18. RD 51_2_97 Instrukciya po vnutritrubnoi inspekcii truboprovodnih sistem.
19. Koch, J, Varney, at al, «International Measures of Prevention, Application and Economics of Corrosion Technologies Study» (Houston, TX, NACE International, 2016)
20. Pipeline Corrosion Final Report, United States Pipeline and Hazardous Materials Safety Administration (PHMSA), November 2008.
21. Alberta Energy Regulator, Pipeline Performance Report, May 2018, <http://www.aer.ca/protecting-what-matters/holding-industry-accountable/industry-performance/pipelineperformance>
22. National Transportation Safety Board. «Safety Study Integrity Management of Gas Transmission Pipelines in High Consequence Areas».
23. Digital Transformation Initiative Oil and Gas Industry World Economic Forum
24. <https://www2.deloitte.com/insights/us/en/focus/internet-of-things/iot-in-oil-and-gas-industry>.
25. <https://pgjonline.com/news/2017/11/iot-and-the-digitalization-of-oil-and-gas-production>
26. PennEnergy, «The role of satellites in oil and gas pipeline monitoring for leak & theft detection». May 30, 2014, www.pennenergy.com/articles/pennenergy/2014/05/the-role-of-satellites-in-oil-and-gas-pipeline-monitoring-for-leak-theft-detection.html
27. Safety of Gas Transmission pipeline rule – INGAA
28. <https://www.ogj.com/articles/print/volume-112/issue-9/special-report-pipeline-economics/crude-oil-pipeline-growth-revenue-surge-construction-costs-mount.html>
29. Borda C., Nikles M., Rochat E. Continuous Real-Time Pipeline Deformation 3d Positioning and Ground Movement Monitoring Along the Sakhalin – Khabarovsk – Vladivostok pipeline/ 9th International Pipeline Conference IPC2012 September 2012, Calgary, Alberta, Canada. URL: <http://www.omnisens.com/ditest/doc-news.php?id=373>.
30. Geohazard Prevention and Pipeline Deformation Monitoring Using Distributed Optical Fiber Sensing/ F. Ravet, C. Borda, E. Rochat, M. Niklès// 1st International Pipeline Geotechnical Conference IPG2013 July 2013, Bogota, Colombia. URL=<http://www.omnisens.com/ditest/doc-news.php?id=375>.
31. External Pipeline Leak Detection Based on Fiber Optic Sensing for the Kinosis 12”-16” and 16”-20” Pipe-in-Pipe System/ C. Borda, D. DuToit, H. Duncan, M. Nikles // 10th International Pipeline Conference IPC2014-33375, 2014-09. URL: <http://proceedings.asmedigitalcollection.asme.org/proceeding.aspx?articleid=2022560>

Передовые технологии мониторинга коррозии в нефтехимической промышленности

Ф.С.Исмаилов

НИПИ «Нефтегаз», SOCAR, Баку, Азербайджан

Реферат

На сегодняшний день коррозия - одна из самых острых проблем нефтедобывающей промышленности. Эффективным способом оценки коррозионного состояния оборудования является коррозионный мониторинг — система наблюдений и прогнозирования коррозионного состояния объекта с целью получения своевременной информации о его возможных коррозионных отказах. В статье представлен обзор современных передовых технологий мониторинга коррозии нефтепромыслового оборудования и подводных трубопроводов.

Ключевые слова: коррозия; мониторинг; волоконно-оптическая система.

Neftkimya sənayesində qabaqcıl korroziya monitorinq texnologiyaları

F.S.İsmayılov

«Neftqazəlmətdəqiqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Bakı, Azərbaycan

Xülasə

Korroziya bu gün neft sənayesinin ən aktual problemlərindən biridir. Avadanlıqların korroziya vəziyyətini qiymətləndirməyin təsirli bir yolu, korroziya monitorinqi - korroziyaya uğraması barədə vaxtında məlumat əldə etmək üçün bir obyektin korroziya vəziyyətini müşahidə etmək və proqnozlaşdırmaq üçün bir sistemdir. Məqalədə neft mədən avadanlıqlarının və sualtı boru kəmərlərinin korroziya monitorinqi üçün müasir qabaqcıl texnologiyaların ümumi icmalısı verilir.

Açar sözlər: korroziya; monitorinq; fiber optik system.

Caspian Corrosion Control

journal home page: <http://ccc-az.com>

YENİ PİRİMİDİN NÜVƏLİ HETEROPOLİAROMATİK BİRLƏŞMƏNİN SİNTEZİ VƏ BİOSİD XASSƏLƏRİNİN TƏYİNİ

F.Q.Vəliyev

«Neftqazelmütədqiqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Azərbaycan

Synthesis and Antibacterial Evaluation of Pyrimidine Containing Heteropolyaromatic Compound

F.G.Valiyev

«OilGasScientificResearchProject» Institute, SOCAR, Baku, Azerbaijan

Abstract

A new polynuclear heterocyclic compound, 14H-1,7,8,14a-Tetraaza-benzo [α] tetracene-14-ol, was synthesized for the first time by intramolecular cyclization in an acidic medium of compounds containing an aldehyde group in one of the aromatic nuclei bound by the NH group and the N atom in a different. The composition and structure of the obtained substances were confirmed by the data of elemental analysis, H1 NMR, EI-mass spectroscopy and X-ray structural analysis of single crystals. The bactericidal action of the synthesized pyrimidine derivative against microbiological corrosion was studied. At the optimum concentration of the reagent, the bactericidal effect of 98-99% was determined against aggressive sulfate-reducing bacteria.

Keywords:

Polynuclear heterocyclic compounds;
NMR;
Sulfate-reducing bacteria;
Corrosion;
Inhibitor-bactericide

Giriş

Neft və qazın çıxarılması, emalı və nəqli zamanı boru kəmərləri və əlaqəli infrastrukturların məruz qaldığı mürəkkəbləşmələrdən biri korroziya törədici mikroorqanizmlərin təsiri baş verən mikrobioloji korroziya problemi [1-3]. Çənlərdə baş verən sızmalar, avadanlıq və boru kəmərlərinin sıradan çıxması və s. mikrobioloji korroziya səbəbindən sənayenin üzləşdiyi əsas problemlərdən biridir. Neft quyularının sıradan çıxması hallarının 75%-i və boru kəmərlərinin borudaxili korroziyasının 50%-i mikrobioloji korroziya nəticəsində baş verir [4]. Bu baxımdan mikroorqanizmlərin metala korroziv təsir mexanizminin araşdırılması və effektiv mübarizə üsullarının işlənilməsi mühüm tədqiqat sahələrindən biridir.

Mədən avadanlıqlarının və boru kəmərlərinin korroziya itkilərinin səviyyəsinin azaldılması üçün ən geniş tətbiq olunan üsul inhibitor bakterisidlərdən istifadə olunmasıdır [5-6]. Bu məqsədlə hal-hazırda tətbiq olunan çox sayda reagentin olmasına baxmayaraq işçi mühitlərin korroziya aqressivlikləri arasındakı fərqlər və istismar şəraitindəki dəyişikliklər korroziya prosesini yavaşlatmaqla yanaşı, həm də avadanlıqların korroziya-mexaniki zədələnmələrdən effektiv

qoruyan, sulfatreduksiyaedici bakteriyalara (SRB) və digər bakteriya populyasiyalarının artımının azalmasını təmin edən yeni inhibitor bakterisidlərin işlənməsi və seçilməsinə daim yeni tələblər qoyur.

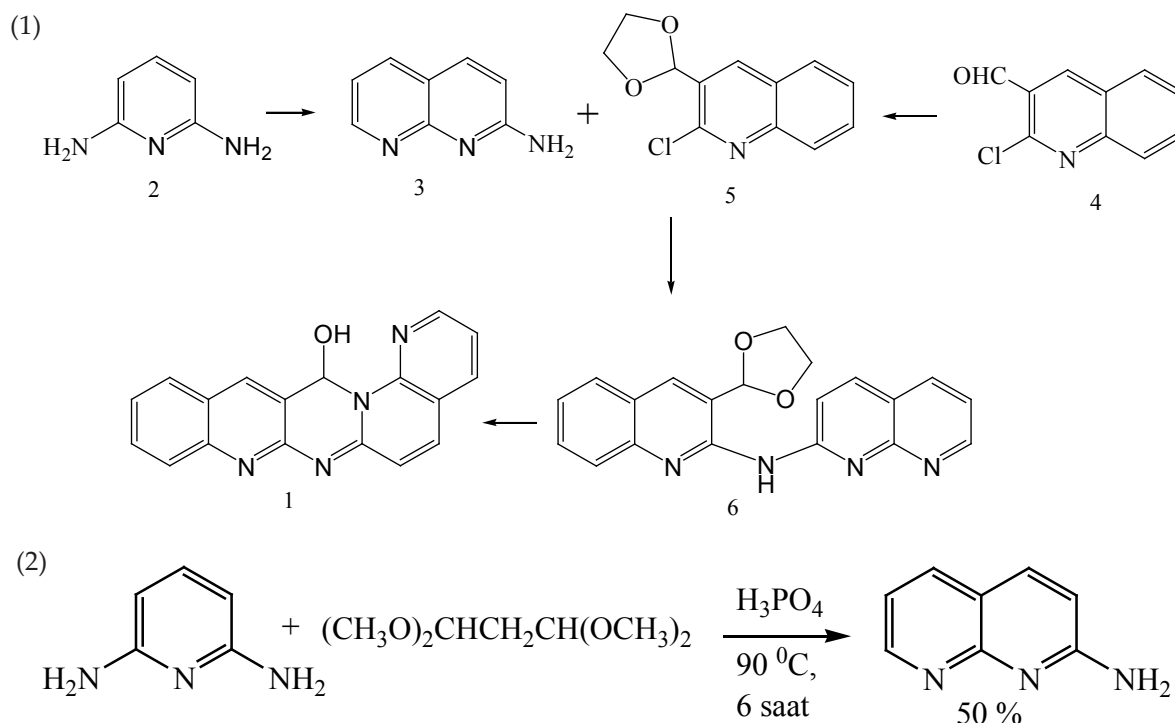
Hazırda neft və qaz hasilatında istifadə olunan inhibitorların əsas hissəsi, sərbəst elektron cütünə malik olan azot atomlarının müxtəlif uzunluqda alifatik radikallarla birləşən uzun karbohidrogen zəncirləri olan üzvi azot tərkibli birləşmələrdir (adətən C₁₀-C₁₈) [7]. Tərkibində azot atomları olan çoxlu sayda effektiv korroziya inhibitorları məlumdur ki, onlardan tərkibində pirimidin nüvəsi olan heteroüzvi birləşmələr mühüm maraq kəsb edir [8].

Təqdim olunan məqalədə NH qrupu vasitəsi ilə birləşmiş aromatik nüvələrin birində α-vəziyyətdə aldehid qrupu digərində isə N atomu olan birləşmələrin turş mühitdə molekul daxili tsiklləşmə reaksiyasından tərkibində pirimidin nüvəsi və OH qrupu saxlayan yeni sinif coxnuvəli heterotsiklik birləşmələrin alınması və onların bakterisidlik xassələrinin təyininin nəticələri əks olunmuşdur.

Sintez üsulu və nəticələrin müzakirəsi

Çoxnuvəli qoşulmuş aromatik karbohidrogenlərdə bəzi karbon atomlarını N(azot) atomları ilə əvəz etməklə onların həllolma qabiliyyətini və davamlılığını artıran

E-mail: famil.valiyev@socar.az



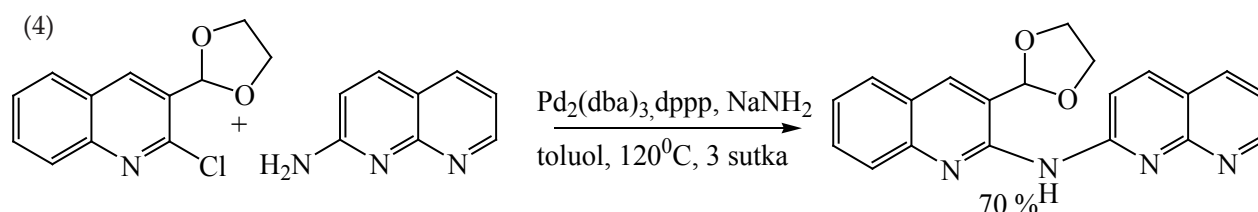
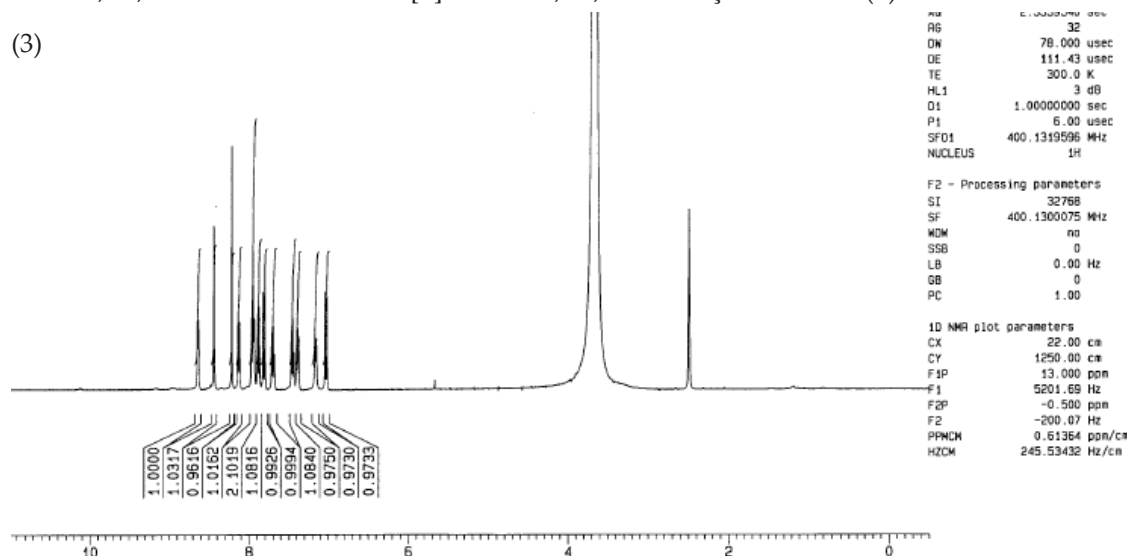
yeni aromatik həlqəli çoxnövəli heterotsiklik birləşmənin - 14H-1,7,8,14a-Tetraaza-benzo[α] tetrasen-14-olun alınma metodu işlənilmiş və yüksək çıxımla sintezi həyata keçirilmişdir. Aşağıda 14H-1,7,8,14a-Tetraaza-benzo[α] tetrasen -14-olun alınma sxemi verilmişdir (1).

Toz halına salınmış 1,6-Diaminopiridinlə 1,1,3,3-tetrametoksipropanın 1:1 mol nisbətində qarışığı 80 %- li H_3PO_4 -də həll edilərək 90 °C temperaturda 6 saat qarışdırılır. Reaksiya qarışığı soyudularaq NH_4OH məhlulu ilə neytrallaşdırılır və $CHCl_3$ -lə ekstraksiya olunaraq 50% çıxımla 2-amin, 1,8- nafsiridin alınır [9]. 2-amin, 1,8-

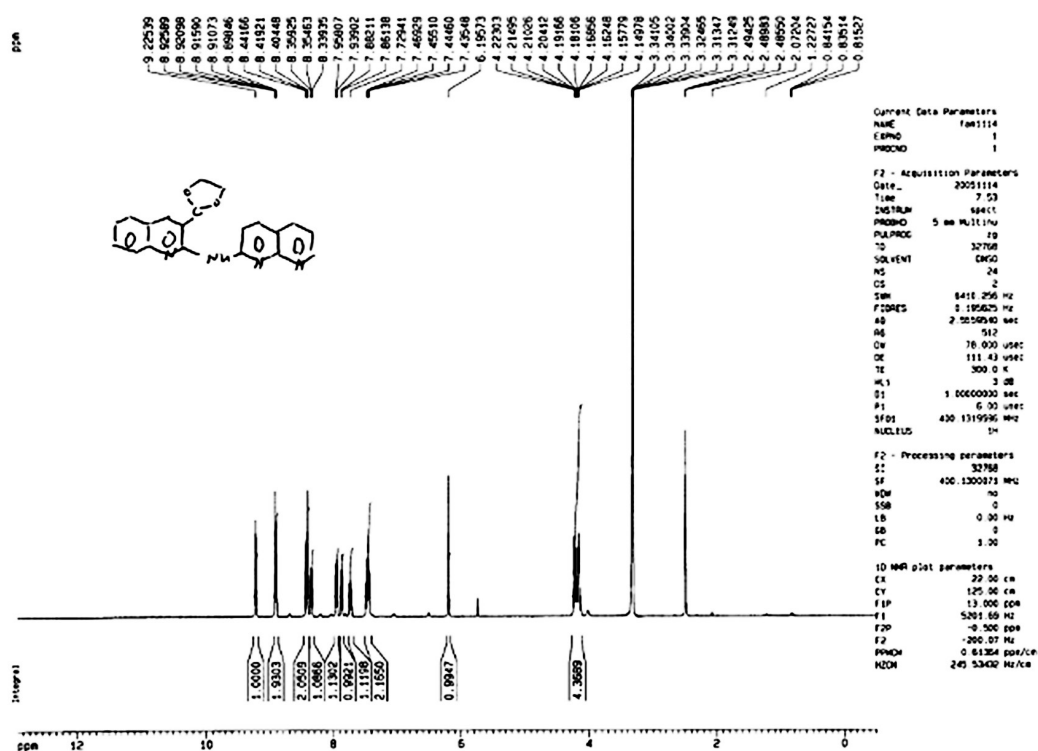
nafsiridin alınma reaksiyasının tənliyi (2) kimidir.

Alınan maddənin quruluşu nüvə maqnit rezonansı H^1 NMR spektri (3) kimidir.

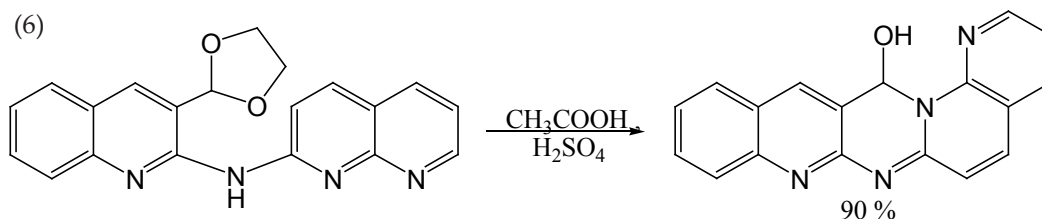
2-amin 1,8- nafsiridinlə 2-Xlorxinolin 3-karboaldehydin kondensləşmə reaksiyasından əvvəl 2-Xlorxinolin 3-karboaldehyddə aldehid qrupu etienqlikol vasitəsi ilə mühafizə olunmuş sonra isə Palladium-kompleksi katalizatorunun və $NaNH_2$ iştirakı ilə toluol mühitində 3 gün qaynadılaraq 70% çıxımla N-(3-(1,3-dioxolan-2-il)quinolin-2-il)-1,8- nafsiridin -2-amin (6) birləşməsi alınır (4).



(5)



(6)



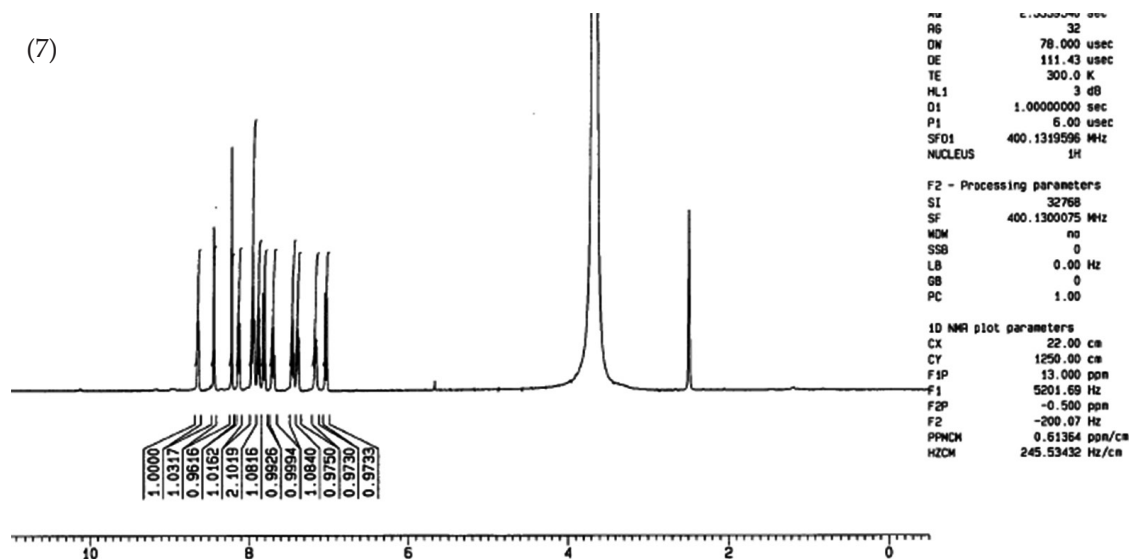
Sintez olunmuş N-(3-(1,3-dioxolan-2-il) quinolin-2-il)-1,8- nafsiridin -2-aminin H1 NMR Spektri (5) kimidir.

Amin birləşməsinin (6) aromatikləşmə prosesi CH_3COOH mühitində H_2SO_4 -ün katalitik iştirakında 100 °C-da 1 saat aparılır və 90% çıxımla 14H-1,7,8,14a-Tetraaza-benzo[α] tetrasen -14-ol alınmışdır. Beləliklə, müəyyən olunmuşdur ki, NH qrupu vasitəsi ilə birləşmiş aromatik nüvələrin birində α-vəziyyətdə aldehid qrupu digərində isə N atomu olan birləşmələrin turş

mühitdə molekul daxili tsiklləşmə reaksiyasından tərkibində pirimidin nüvəsi və OH qrupu saxlayan yeni sinif coxnuvəli heterotsiklik birləşmələr əmələ gəlir.

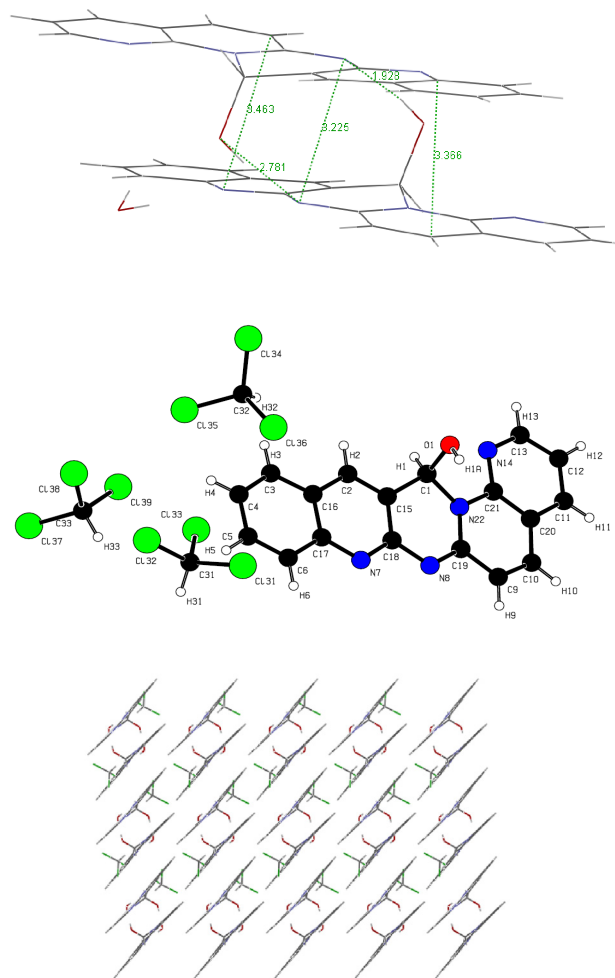
14H-1,7,8,14a-Tetraaza-benzo[α] tetrasen -14-olun tərkibi və quruluşu element analizi, ^1H NMR, Eİ-kütlə spektroskopik və X-Ray monokristal quruluş analizləri vasitəsi ilə təsdiq olunmuşdur. 14H-1,7,8,14a-Tetraaza-benzo[α] tetrasen -14-olun H1 NMR spektri (7) kimidir.

(7)



14H-1,7,8,14a-Tetraaza-benzo[α] tetrasen -14-olun(1) monokristallarını xloroformda yavaş kristallaşdırmaqla alınmışdır. Monokristalın X-Ray quruluş analizi zamanı müəyyən olmuşdur ki, molekul müstəvi quruluşa malikdir və bir-biri ilə üz-üzə kristallaşır ki, laylar arasındakı məsafə 3.225 Å-ə bərabərdir və molekulun kristal quruluşu (8) kimidir.

(8)



Reagentin bakterisidlik təsirinin qiymətləndirilməsi

Sonrakı tədqiqatlar sintez olunmuş birləşmənin SRB qarşı bakterisidlik təsirinin qiymətləndirilməsinə həsr olunmuşdur. Sintez olunmuş maddə üzvi həlledicilərdə yaxşı həllolma qabiliyyətinə malikdir. Bakterisid kimi reagentin metanolda məhlulundan istifadə olunmuşdur.

Reagentin bakterisidlik təsirinin qiymətləndirilməsi РД 39-3-973-83 «Методика контроля микробиологической зараженности нефтепромысловых вод и оценка защитного и бактерицидного действия реагентов» və NACE TM0194-2014 (Field Monitoring of Bacterial Growth in Oil and Gas Systems) sənədlərinə əsasən aparılmışdır.

Laboratoriya şəraitində plankton bakteriyalar

üzərində bakterisidlik xüsusiyyətinin təyini aşağıdakı sxem üzrə aparılır:

Əvvəlcə işçi məhlul hazırlanılır. Bunun üçün 100 ml-lik kolba götürülür. Bu kolbaya 100 ml distillə suyu töküüb üzərinə 1 q tədqiq edilən reagent əlavə edilir. Reagent distillə suyunda tam həll edilir. Daha sonra müxtəlif qatılıqlı məhlullar hazırlanılır. Bunun üçün kolbaların hər biri 100 ml mədən suyu ilə doldurulur. Kolbaların üzərinə müvafiq qatılıqları qeyd edilir və hər qatılığa uyğun olaraq işçi məhlul əlavə edilir. Standarta uyğun olaraq hazırlanmış Postgeyt qida mühitində durulaşdırma metodu vasitəsi ilə əkin aparılaraq müqayisə yolu ilə reagentin bakterisidlik xassəsi öyrənilir. Bakteriyalara nəzarət 28 gün müddətində olur. Tədqiq edilən nümunədə SRB-lərin olması: qabın dibində tünd rəngli çöküntünün əmələ gəlməsindən, hidrogen sulfidın iynin hiss olunmasından və SRB-lərin canlı formasının olmasından müəyyən edilmişdir.

Bakteriya hüceyrələrinin miqdarı, həmçinin, aşağıdakı düstur üzrə də hesablanır:

$$M = \frac{10^{n-1}}{V}$$

Burada:

M - tədqiq olunan sudakı bakteriya hüceyrələrinin miqdarı;

10 - durulaşma əmsalı;

n - bakteriya artımı qeyd olunan sonuncu şüşə qabın sıra nömrəsi ;

V - əkin üçün götürülmüş tədqiq olunan suyun miqdarı, ml.

Bakteriyaların məhv olma dərəcəsi isə aşağıdakı düstur ilə hesablanır:

$$Z = \frac{\lg n_0 - \lg n_{inh}}{\lg n_0} 100\% \cdot 100$$

Burada:

n_0 - reagentsiz kontrol mühitdə inkişaf edən bakteriyaların miqdarı (hüc/ml);

n_{inh} - reagentli mühitdə bakteriyaların miqdarı (hüc/ml);

Z - bakterisidlik dərəcəsi.

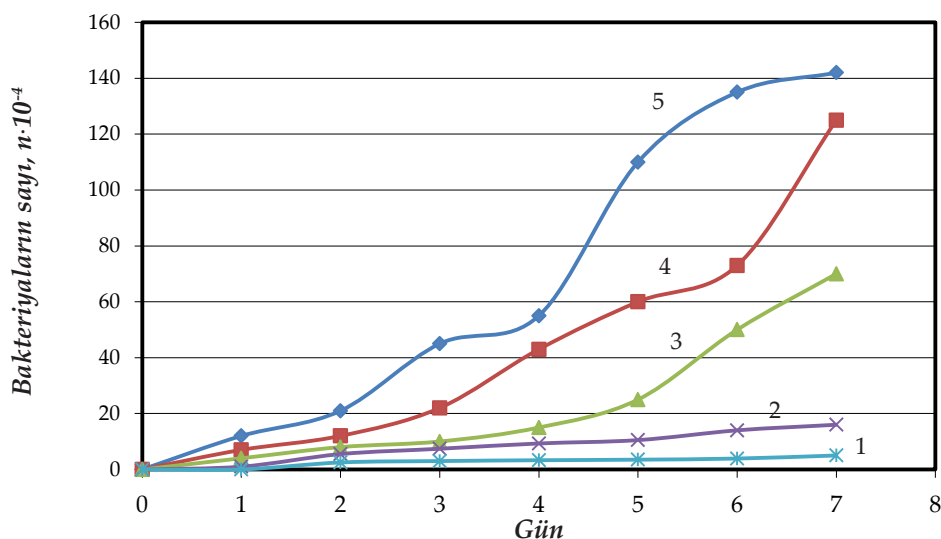
Reagentin bakterisid xüsusiyyətlərinin tədqiqi nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, sintez olunmuş reagentin metanolda kompozisiyası Postgate B qida mühitində SRB sayının azalmasına effektiv təsir göstərir (şəkl.1). Əgər reagentin 50 mq/l qatılığında qapalı sistemdə 7 sutkadan sonra 2 dəfə azalrsa, inhibitorun 100 mq/l qatılığında mühafizə effekti 90%-ə çatır, 200 mq/l-dən sonra bu qiyməti də aşır.

Reagentin bakteriya hüceyrələrinin sayına və onların həyat fəaliyyətinin azalma dərəcəsinə təsiri onun bakterisid təsirini göstərir. Reagentin bakterisidlik təsiri onunla izah olunur ki, o sulfatların reduksiyasına məsul olan fermentativ reaksiyalara mane olur.

Nəticələrdən göründüyü kimi, çoxnövəli

qoşulmuş aromatik karbohidrogenlərdə bəzi karbon atomlarını N(azot) atomları ilə əvəz etməklə alınan yeni aromatik həlqəli çoxnüvəli heterotsiklik birləşmə - 14H-1,7,8,14a-Tetraaza-benzo[α]tetrasen-14-ol korroziya törədici mikroorqanizmlərə qarşı bakterisidlik effekti

göstərir və onun əsasında neft-qaz mədən avadanlıqlarının mikrobioloji korroziyadan mühafizəsi üçün yüksəkeffektiv inhibitor-bakterisidlərin hazırlanmasında istifadə olunması məqsədə uyğun hesab olunur.



Şəkil 1. İnhibitorun qatılığından asılı olaraq SRB sayının dəyişməsi (mq/litr): 1 – 0; 2 – 25; 3 – 50; 4 – 100; 5 – 200

Ədəbiyyat

1. S.W. Borenstein, Microbiologically Influenced Corrosion Handbook, Woodhead, Cambridge, 1994.
2. J.D.A. Miller, Metals, in: A.H. Rose (Ed.), Microbial Biodeterioration, Academic Press, New York, 1981, pp. 149–202.
3. E. Heitz, Microbially Influenced Corrosion of Materials, Springer-Verlag, Berlin and Heidelberg, GmbH Co., Chapter VIII, 1996, pp. 105–120.
4. M.A.A. Khan, M. Hussain and F. Djavanroodi (2021). Microbiologically influenced corrosion in oil and gas industries: A review. International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 10 (1), pp. 80-106.
5. L.Ocando, A. Urribarri, E. Urdaneta, M.F. de Romero, D. Gonzalez, H.Fuenmayor. Evaluation of sulfate-reducing bacteria biofilms in the presence of biocides. NACE, Orlando (2013), p. 2782
6. K.A. Zarasvand, V.R.Rai. Microorganisms: induction and inhibition of corrosion in metals. Int. Biodeterior. Biodegrad., 87 (2014), pp. 66-74,
7. Ashassi-Sorkhabi H., Shaabani B., Seifzadeh D. Corrosion inhibition of mild steel by some schiff base compounds in hydrochloric acid // Applied Surface Science. -2005. - №239. P. 154-164.
8. Eweas, Ahmad, Swelam Samira, Fathalla O and et al. (2011). Synthesis, anti-microbial evaluation, and molecular modeling of new pyrazolo[3,4-d]pyrimidine derivatives. Medicinal Chemistry Research. 21. 10.1007/s00044-011-9911-y.
9. Christian Reichardt, Wolfgang Scheiblein, Tetrahedron Letters , 1977, 8, 24, , 2087-2090.

Синтез и антибактериальная оценка пиримидинсодержащего гетерополиароматического соединения

Ф.Г.Валиев

НИПИ «Нефтегаз», SOCAR, Баку, Азербайджан

Реферат

Впервые синтезировано новое многоядерное гетероциклическое соединение 14Н-1,7,8,14а-Тетрааза-бензо [α] тетрацен -14-ол, внутримолекулярной циклизацией в кислой среде соединений содержащих альдегидную группу в одном из ароматических ядер, связан-ные NH группой и атом N в другом. Состав и структура полученных веществ подтверждены данными элементного анализа, ядерный магнитный резонанс (ЯМР) H1, EI-масс-спектрологии и рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Изучено бактерицидное действие синтезированного производного пиримидина против микробиологической коррозии. При оптимальной концентрации реагента определен бактерицидный эффект 98-99% в отношении агрессивных сульфатредуцирующих бактерий.

Ключевые слова: многоядерные гетероциклические соединения; ЯМР; сульфатредуцирующие бактерии; коррозия; ингибитор-бактерицид.

Yeni pirimidin nüvəli heteropoliaromatik birləşmənin sintezi və biosid xassələrinin təyini

F.Q.Vəliyev

«Neftqazəlmətdəqiqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Bakı, Azərbaycan

Xülasə

İlk dəfə NH qrupu vasitəsi ilə birləşmiş aromatik nüvələrin birində α- vəziyyətdə aldehid qrupu digərində isə N atomu olan birləşmələrin turş mühitdə molekul daxili tsiklləşmə reaksiyasından tərkibində pirimidin nüvəsi və OH qrupu saxlayan yeni sinif coxnüvəli heterotsiklik birləşmə - 14H-1,7,8,14a-Tetraaza-benzo[α] tetrasen -14-ol sintez olunmuşdur. Alınmış maddələrin tərkibi və quruluşu element analizi, H1 NMR, EI-kütlə spektroskopik və X-Ray monokristal quruluş analizləri vasitəsi ilə təsdiq olunmuşdur. Sintez olunmuş yeni pirimidin törəməsinin mikrobioloji korroziyaya qarşı bakterisidlik təsiri öyrənilmişdir. Reagentin optimal qatılığında korroziyatörəddici sulfatreduksiyaedici bakteriyalara qarşı 98-99% bakterisidlik təsiri müəyyən olunmuşdur.

Açar sözlər: coxnüvəli heterotsiklik birləşmələr; NMR; sulfatreduksiyaedici bakteriya; korroziya; inhibitor-bakterisid.

Caspian Corrosion Control

journal home page: <http://ccc-az.com>

OBTAINING AND RESEARCH OF PALLADIUM COMPLEXES WITH 4-AMINOPYRIDINE

Kh.I.Gasanov^{*1}, G.I.Ajalova², Sh.H.Gasimov²

¹«OilGasScientificResearchProject» Institute, SOCAR, Baku, Azerbaijan;

²Azerbaijan Medical University, Baku, Azerbaijan

Abstract

The obtaining and investigation of various complex compounds of the biologically active aromatic heterocyclic ligands with platinum and palladium are of interest due to their potential medical applications. To that end, 4-amino pyridine containing cyclic and exocyclic nitrogen atoms has been used. The main aim of this work is to clarify which nitrogen atom of the ligand composes stronger and more stable bond. As a result of IR-spectroscopic investigation of synthesized complexes, the acquired information demonstrated that the pyridine nitrogen atom of the ligand is protonated and composes outer sphere as monocharged cation. However, tetraacidoanion is formed in the inner sphere. In the alkaline medium the ligand is monodentately coordinated with palladium through nitrogen atom of pyridine. The exocyclic nitrogen atom of the ligand does not participate in the coordination regardless of pH of the medium and stoichiometric ratio of the taken compounds. The initial biological probes were accomplished and the correlation between their biological activities, composition and structures of complexes were determined.

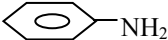
Keywords:

Palladium;
Bidentate ligand;
4-aminopyridine;
Nitrogen atom of pyridine;
Biological activity.

Introduction

In recent years, coordination complexes of platinum group metals with bioligands have been studied thoroughly. The ligands including N-, O-, S-donor atoms as a parts of the different functional groups are of the special interest for research due to the fact that above-mentioned donor atoms play an important role in the biosystems as an organogenic element [1, 2]. In order to study transmission of many genetic diseases, obtaining and research of the simple models of the nitrogenous bases which are the parts of DNA and RNA, or commonly of coordination complexes of nitrogen-containing aromatic ligands with palladium (II) inspire interest [3,4].

Considering the synergetic properties of biogenic metals, the study of changes in biological systems as a result of penetration of the

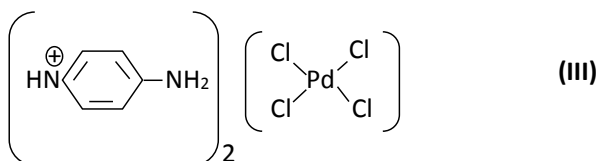
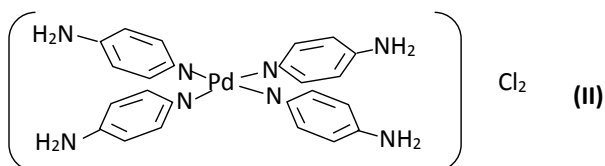
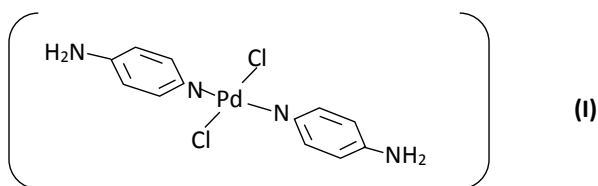
N  ligand 4-aminopyridine

as a coordination compound into an organisms was selected as a research object and inspired a great interest. On the other hand, the ligand has two nitrogen donor atoms with differential

characteristics. Therefore, determining which of them bonds more strongly with palladium will have a place in future researches.

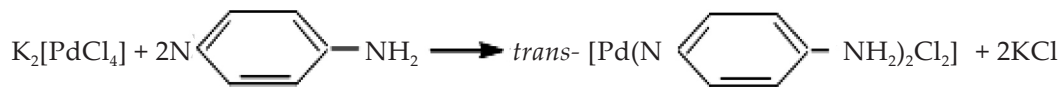
2. Experimental part

The results of physicochemical investigations indicate that the synthesized complexes have following structural formulas.



^{*}E-mail: x.gasanov58@gmail.com

Scheme 1



2.1. Synthesis of compound I

0.29 g (0.9 mmol) of K_2PdCl_4 was dissolved in 10 ml of water and filtered. 0.19 g (2.1 mmol) the ligand 4-amino-pyridine was dissolved in 7 mL of water and added at the stirring to K_2PdCl_4 solution. It should be paid attention that the ligand should be taken at 15% excess. The reaction mixture was stirred using a magnetic stirrer at 70 °C for 2 hours and the pH was set to 10, after that, yellow crystalline product became precipitating. The reaction mixture was kept in a water bath at 40 °C for 3 hours, then, placed in a refrigerator. After complete finishing the precipitation process the mixture was filtered with a glass filter and washed with a mixture of ethanol and water (2: 1) and ether. The obtained precipitate was dried in vacuum upon CaCl_2 down to constant weight. Yield: 0.27 g (82%).

The general formula $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{PdCl}_2$

Found: Pd – 29.23, Cl – 19.56, N – 15.41, C – 33.01, H – 3.39

Calculated: Pd – 29.11, Cl – 19.40, N – 15.32, C – 32.86, H – 3.28

The equation of the reaction is described by the following scheme 1.

The stoichiometric ratio of the reactants during the reaction is taken 1:2. The ligand forms chemical bond by donor-acceptor mechanism replacing two chlorine atoms from coordination sphere of palladium.

2.2. Synthesis of compound II

0.33 g (1.4 mmol) complex $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ was dissolved in 15 mL of water and then 0.51 g (5.4 mmol) of 4-aminopyridine was dissolved in 10 ml water added to it, the last was stirred and filtered. The reaction mixture was stirred using the magnetic stirrer at 80 °C for 4 hours and the pH was gradually set to 8. After that, the yellow crystalline compound precipitated from transparent solution. The precipitation process continued under the temperature = (6 °C) for 3 days. The precipitate was filtered using the glass

filter and then washed with cold water, alcohol, ether and dried upon CaCl_2 up to constant weight. Yield: 0.57g (76%).

The general formula $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{PdCl}_2$

Found: Pd –19.09, Cl – 12.69, N – 20.09, C – 43.56, H – 4.47

Calculated: Pd – 19.22, Cl– 12.80. N – 20.23, C – 43.39, H – 4.33.

The reaction takes place in accordance with the following scheme 2.

The stoichiometric ratio between metal and ligand must be taken like 1:4 for coordination of four ligands with palladium. Thereby, four molecules of the ligand form chemical bonds by donor-acceptor mechanism replacing completely four molecules of ammonia from coordination sphere of palladium.

2.3. Synthesis of compound III

0.39 g (2.2 mmol) of PdCl_2 powder was mixed with 0.41g (4.4 mmol) of 4-aminopyridine powder, then 20 ml of water was added. Continuously stirring with a magnetic stirrer at 80 °C for two hours we set the pH of solution to 5.5. After that, the obtained warm homogeneous solution was filtered using a paper filter and transferred into a porcelain basin, then evaporated to a small volume at 60 °C in a water bath. The brown needle-like crystals were precipitated cooling of this concentrated solution. The precipitate was filtered using a glass filter, washed with cold ethanol, then with ether. The obtained complex was dried in vacuum upon CaCl_2 up to constant weight. The yield was 0.85 g (89%).

The general formula $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{PdCl}$.

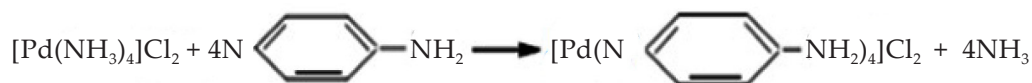
Found: Pd – 24.39; Cl – 32.51, N – 12.98, C – 27.58, H – 3.34

Calculated: Pd – 24.27, Cl – 32.35, N – 12.77, C – 27.40, H – 3.19.

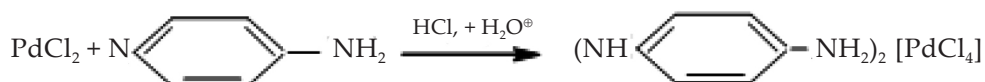
The reaction takes place in accordance with the following scheme 3.

The nitrogen atom of pyridine of ligand is protonated in acidic medium differently from

Scheme 2



Scheme 3



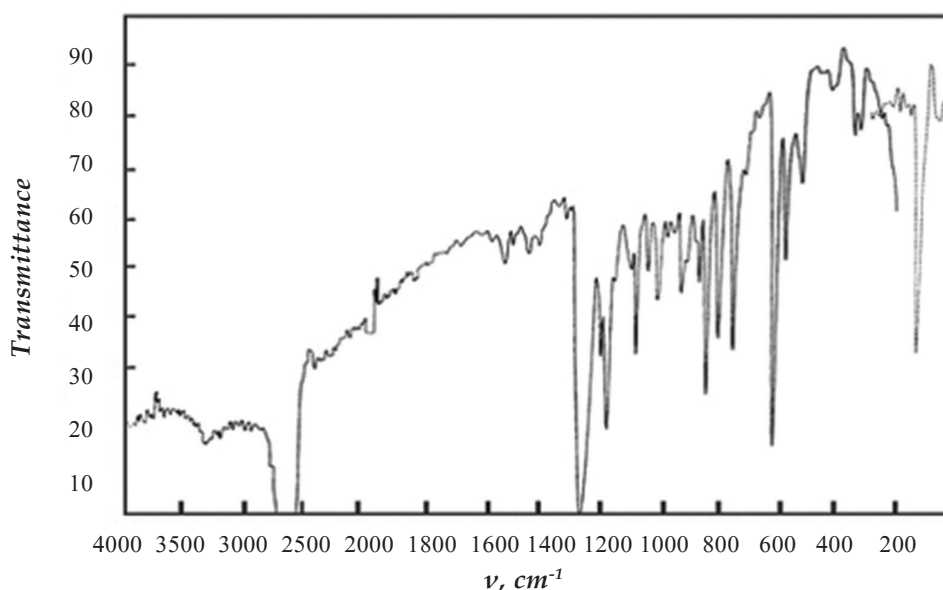


Fig.1. IR spectra of compound II

other reaction modes and generates the outer sphere of coordination complex. Composed tetracido anion $[PdCl_4]^{2-}$ constitutes the inner sphere.

4-aminopyridine has been purchased from «Reanal» company and used without additional purification.

$K_2[PdCl_4]$ and $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ salts were synthesized by known technique [14]. Analytical grade $PdCl_2$ was purchased and used.

The purity of the synthesized complexes was controlled by «Commander Sample ID (Coupled Two Theta/Theta)» WL=1.54060 marked X-ray analyzer. The elemental analysis was carried out using «CHNSOE Carlo ERBA» device. The records for IR and DTA analysis were got by «Thermo Scientific Nicolet IS 10» and «STA 449 F3 Yupiter» devices of «NETZSCH» company, respectively.

3. Analysis of results

The regulated conditions and specified ratio of reactants during the experiment are optimal and it is possible to obtain pure substances with a high yield only under these conditions. To avoid some

problems throughout the IR analysis, the bromide analogues of some coordination complexes have been synthesized and investigated. On the other hand, first of all, IR spectra of the reacting ligand and metal salts were recorded and compared with the IR spectra of the complex and proper results are deduced.

The observed 501 and 362 cm^{-1} absorption bands of compound I in the IR spectra were assigned to the coordination bonds stretching ν_{Pd-N} and ν_{Pd-Cl} , respectively. The metal-to-nitrogen and metal-to-chlorine bonds were observed with one absorption band in infrared spectra of the coordination complex according to the C_{2v} choice rule, which shows that they locate in trans- position relatively to each other (fig.1). This fact is also confirmed in the literature [5–7]. If the ratio of metal:ligand is taken like 1:4, then four metal-to- (palladium)-nitrogen bonds of the ligand are formed in the coordination sphere of palladium.

The existence of one strong absorption band of 470 cm^{-1} in IR spectra of the obtained coordination compound II confirms the results of the chemical experiments. It means that in the flat square

Some basic IR data of synthesized complexes						Table
Complexes	IR spectra (ν , sm^{-1})					
	ν_{Pd-Cl}	ν_{Pd-N}	ν_{NH_3}	δ_{N-H}	δ_{C-H}	$\delta_{N...H}$
$trans-[Pd(N\text{—}\text{C}_6\text{H}_4\text{—}NH_2)_2]Cl_2$	362	501			1422 1240	
$[Pd(N\text{—}\text{C}_6\text{H}_4\text{—}NH_2)_4]Cl_2$		470			1420 1248	
$(NH^+\text{—}\text{C}_6\text{H}_4\text{—}NH_2)_2[PdCl_4]$	340		3514	1630 1610		3588 3596

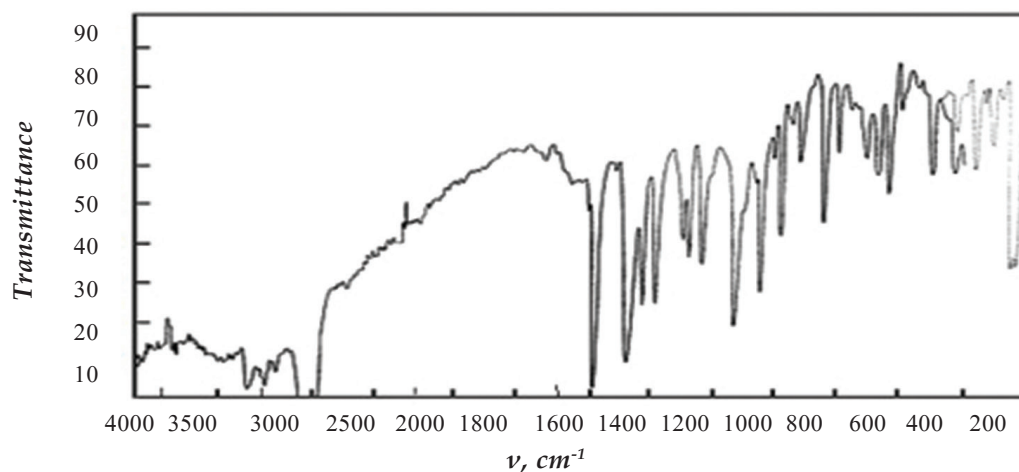


Fig.2. IR spectra of the compound II

plane of palladium, when the central atom forms coordination complexes with ligands of equal

strength like $\begin{array}{c} \text{N} \diagup \text{Pd} \diagdown \text{N} \\ \text{N} \diagdown \text{Pd} \diagup \text{N} \end{array}$ tetramine, according to

the D_{4h} Choice Rule, the $\nu_{\text{Pd-N}}$ bonding is really characterized by one adsorption band in the absence of any displacement [8,9]. In both IR spectra of the coordination compounds I and II the absorption bands at 3609 cm⁻¹, 3616 cm⁻¹ and 1422 cm⁻¹ weak, 1240 cm⁻¹ medium, 1420 cm⁻¹ weak and 1245 cm⁻¹ medium were observed. They belong to the δ_{CH} plane of pyridine ring and proves participation of nitrogen atom of pyridine in the coordination (fig.2, tabl.).

IR spectra of cation-anion type complex was given in figure 3.

The stability of the exocyclic nitrogen atom, i.e. of absorption bands reserved for the free NH₂ group in fourth position such in IR spectra of ligand shows that this group does not take part in the coordination. Only the nitrogen atom of pyridine behaves as monodentate

ligand due to the fact that it participates in the coordination of a potential bidentate ligand 4-aminopyridine with palladium.

Cation-anion-type complex of palladium with 4 aminopyridine - compound III has been synthesized by changing the conditions of the process. The strong observed absorption band of 3514 cm⁻¹ within the range of 2000-3600 cm⁻¹ of the IR spectra of this complex proves that a nitrogen atom of pyridine ligand is protonated and converted into a cation. The nitrogen atom of the exocyclic amine group is not changed in an acidic medium and if we ignore the slight displacement of π electrons of $\nu_{(\text{C}=\text{C})}$ bond in the pyridine ring, recorded medium 1630 cm⁻¹ and strong 1610 cm⁻¹ absorption bands indicate the protonation of the nitrogen atom of pyridine [10,11]. The strong adsorption band of 340 cm⁻¹ in IR spectra of cation-anion type coordination complex proves the formation of tetraacido anion of palladium - [PdCl₄]²⁻ [12,13]. 3588-3596 cm⁻¹ broad absorption band observed in IR spectra of the cation-anion type complex indicates the participation of protonated amino groups in

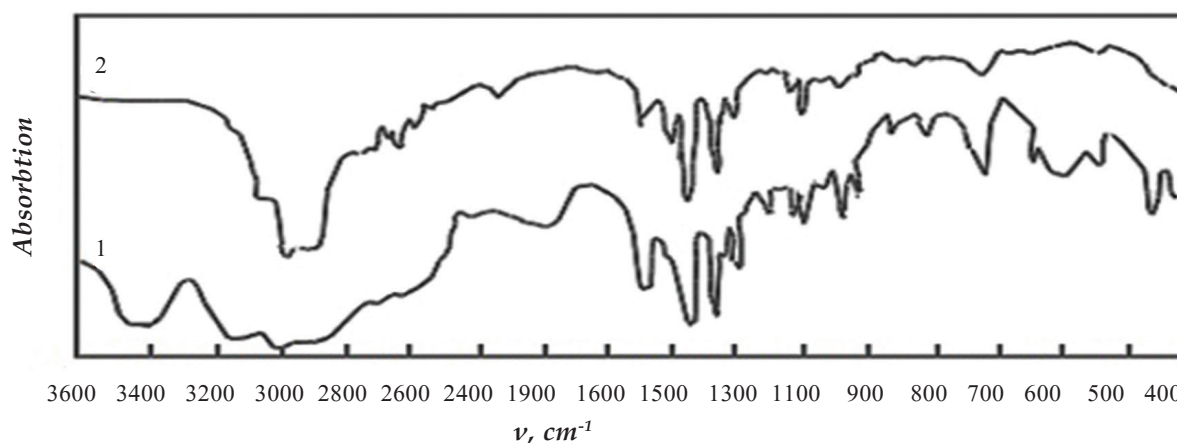


Fig.3. IR spectra of aminopyridine and its cation-anion coordination complex with palladium - compound III

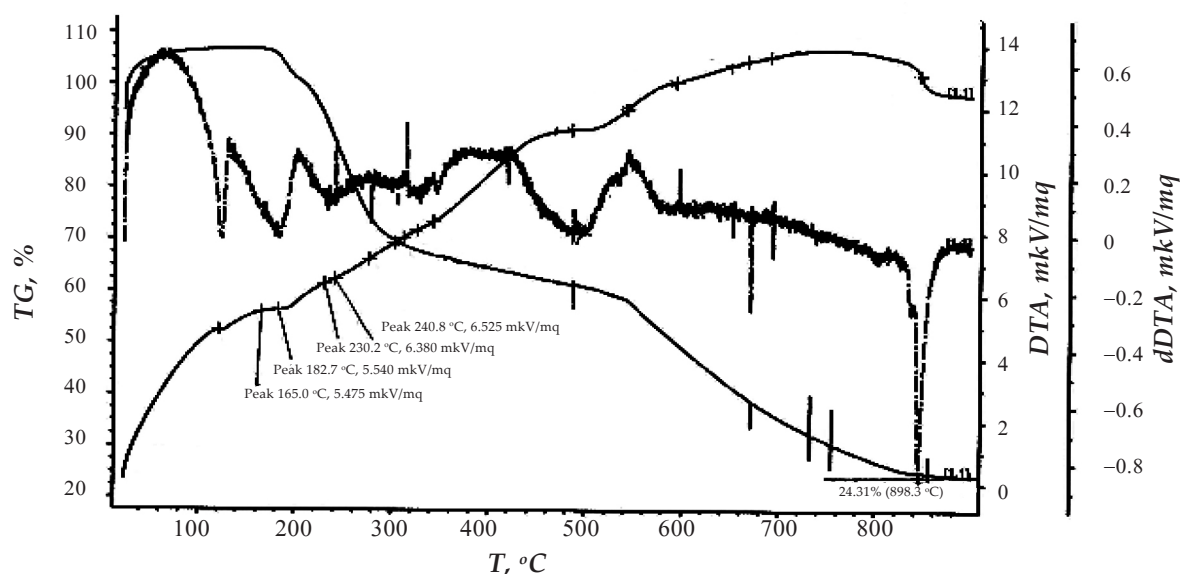


Fig.4. Thermal behavior of the complex $(\text{NH}_4^+)(\text{C}_6\text{H}_4\text{--NH}_2)_2[\text{PdCl}_4]$

hydrogen bonding [12,13].

The complexation of the 4-aminopyridine ligand with palladium (II) cations was also studied by spectrophotometric titration.

Absorption spectra in the UV-visible region were recorded on Varian Cary-100 and Avantes AvaSpec-2048 spectrophotometers.

In the 4-aminopyridine ligand, there are at most two binding sites for palladium cations, which should lead to a rather complex complexation pattern. Therefore, we studied the complexation of the ligand with palladium ions in an aqueous solution with the following ratios M: L 1: 1.1: 2.1: 3, 1: 4, and 1:6. The initial concentration of the ligand $C = 4 \cdot 10^{-5}$ M, the concentration of potassium tetrachloropalladate varies in the range 0 - 0.15 M.

The addition of potassium tetrachloropalladate to a solution of the ligand in an aqueous solution leads to a hypsochromic shift of the long-wavelength absorption bands in the UV

and visible spectral regions, the value of which reaches 31 nm (fig.4). The reason for this is the interaction of palladium cations with the heteroatom of the ligand nitrogen, which leads to a significant neutralization of the electron-donor function of the exocyclic nitrogen atom of the amino group directly linked by the heterocycle. As a result, the intramolecular charge transfer upon electronic excitation of the chromophore is hindered. The destabilization of the excited state upon complexation leads to a hypsochromic shift of the electronic absorption spectrum. In this case, a complex with the composition $[\text{PdL}_2\text{Cl}_2]$ is formed at a ratio of 1: 2. The stability constant of the complex is $\log K_{11} = 5.48 \pm 0.11$.

When mixing a solution of potassium tetrachloropalladate with a solution, an eightfold excess of the ligand causes a hypsochromic shift in the absorption spectrum of the ligand by 27 nm ($338 \text{ nm} \rightarrow 311 \text{ nm}$) (fig.5), which indicates the direct participation of the pyridine

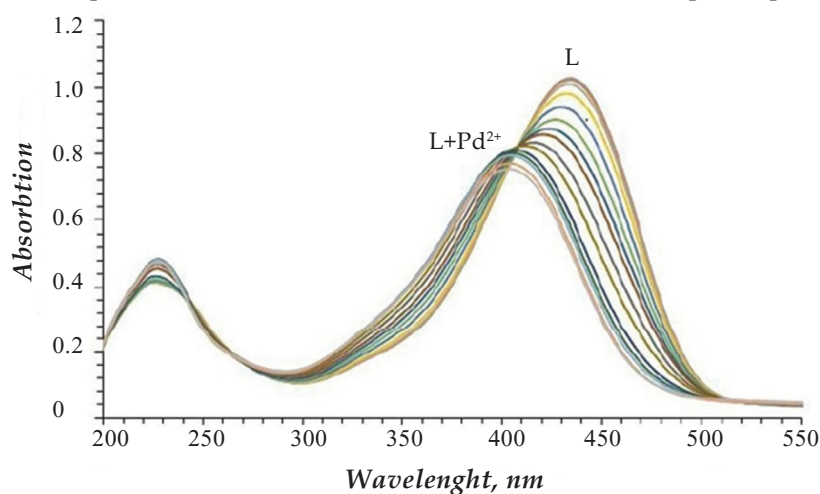


Fig.5. Electronic absorption spectra of a 4-aminopyridine solution at various concentrations of potassium tetrachloropalladite

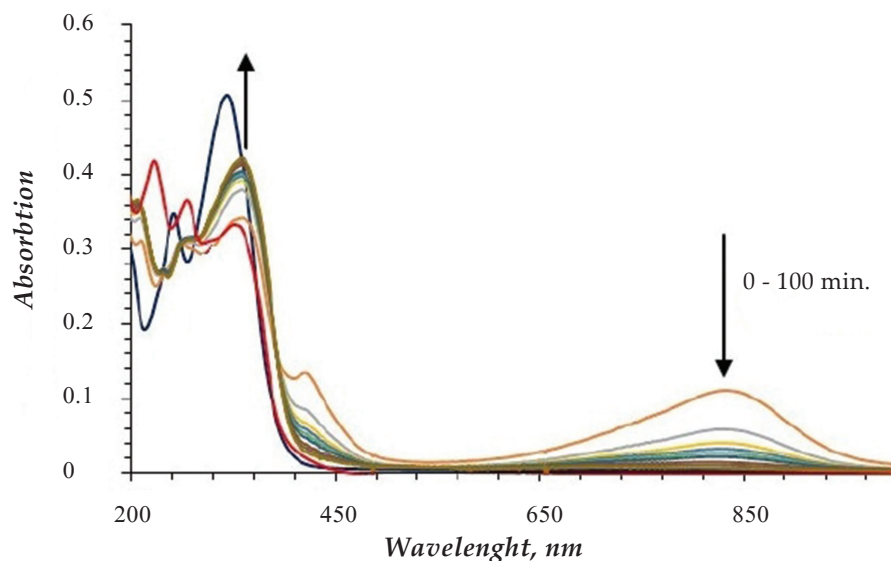


Fig.6. Spectra of formation and changes over time for the palladium onium complex - $(HL)_2[PdCl_4]$

nitrogen atom in the complexation process, since the introduction of a metal cation into the ligand cavity prevents the transfer of electron density from the exocyclic donor nitrogen atom to the acceptor. The ligand with palladium ions forms a complex at 1: 4 ratios of the composition - $[PdL_4]Cl_2$, in which the palladium cation is bound to four ligands at the near-nitrogen nitrogen atom of the heterocycle. The value of the logarithm of the constant of complexation of the ligand with the palladium cation was found to be $\log K_{11} = 2.13 \pm 0.04$.

Initial concentration of ligand $C = 8.7 \cdot 10^{-5} M$, the concentration of potassium tetrachloropalladate varies in the range 0 - 0.2 M.

When three or more equivalents of $H_2 [PdCl_4]$ are added, a complex is formed to a solution of the ligand in an acidic medium, which the

absorption spectrum changes with time (fig.6) and this leads to the appearance of a broad absorption band with a maximum at 832 nm, which cannot be attributed to dd transition to Pd (II) due to its so high intensity. We assigned this band to the charge transfer band to the ligand; apparently, here protonation of the ligand occurs with the formation of an onium-type complex - $(HL)_2[PdCl_4]$. When studying the kinetic stability of the resulting complex, it turned out that the band at 832 nm disappears in about 50 minutes at room temperature. In this case, the intensity of the band with a maximum at 358 nm increases with time. We attributed the disappearance of the 832 nm band to the process of spontaneous intramolecular deprotonation of the ligand in the complex (fig.7).

The molar electroconductivities of

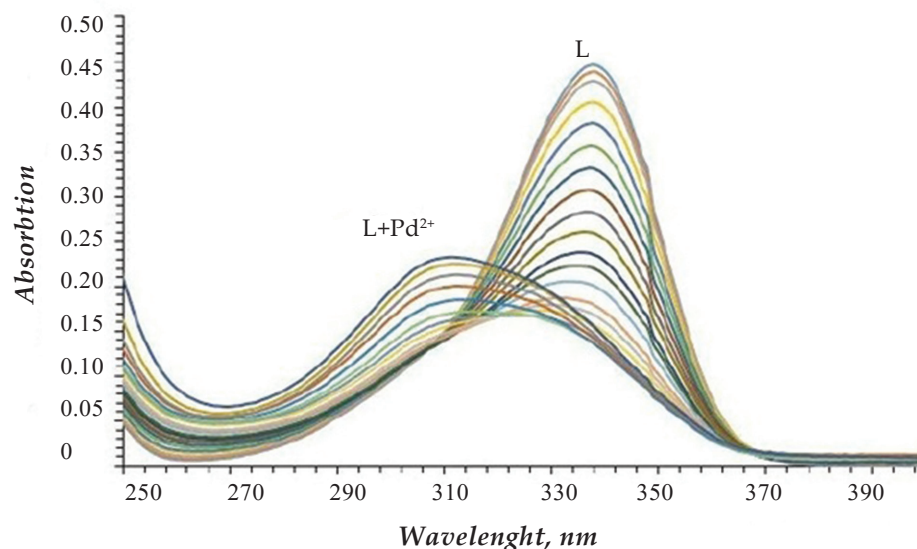


Fig.7. Electronic absorption spectra of a 4-aminopyridine solution at various concentrations of potassium tetrachloropalladite

compounds I, II, III have been studied in 10^{-3} mol/L aqueous-alcohol solution in a ratio of 4:1 (water: alcohol) at 25 °C. It is proved that the compound III is nonelectrolyte ($42 \text{ Om}^{-1}\text{m}^2\text{mol}^{-1}$), compounds I and II are tricharged ionic electrolytes ($184 \text{ Om}^{-1}\text{m}^2\text{mol}^{-1}$). The exact value of electrical conductivity of compound III cannot be determined due to the fact that the ligand is deprotonated and transferred to the inner sphere. The molar electroconductive values of the complexes validate the proposed assumption about their structure.

The thermal stabilities of all three complexes were studied. Thermal conversion of a cation-anion type coordination complex aroused special interest. The differential thermal analysis (DTA) for the compound III shows that it is heat-resistant up to 165 °C. The observed exothermic peak on the DTA curve at 182 °C was followed by an endothermic peak. The remaining peaks correspond to the process of thermal decomposition of the organic part of the complex. The reasons for this are deprotonation of outer ligand as a result of the solid thermal conversion and formation nonelectrolyte type coordination complex transferring to the inner side [19–23] (fig.7). The other two complexes

are stable up to the 240 and 220 °C, respectively, however, at the higher temperatures they are decomposed without melting.

The biological activities of the complexes in vitro were also studied. The results of performed biological tests showed that all three coordination complexes demonstrate the different biological activities. For example, the compound I has weak antitumor effect and a strong antiviral effect.

Other complexes have antifungal-antimicrobial and radioprotective properties, respectively. A short analysis of the biological activities of the coordination complexes indicates that the complexes with different compositions and structures formed by the same ligand and palladium have different biological activities. Thus, it is obvious that the structure, composition, coordination way of the ligand and kind of complex play significant role.

Thus, 4-aminopyridine that is a potential bidentate ligand is monodentally coordinated via nitrogen atom of pyridine independently on the reaction condition and the stoichiometric ratio, whereas exocyclic amino group does not participate in coordination.

References

1. Mishra A.P. and Khare M. «Non-isothermal degradation and kinetic parameters of some Schiff base complexes». J INDIAN CH, Soc.2000. V.77(8). P. 367–370
2. Garg R., Fahmi N., Singh R.V. Synthetic, spectral, and antimicrobial aspects of biologically relevant coordination compounds of dioxomolybdenum(VI) and oxovanadium(V). Russian Journal of Coordination Chemistry, 2008. V.34. Issue 3. P. 198-203,
3. Pomeranseva M.D., Ramayya L.K., Chekhovich A.V., Yefimenko I.A., Grap S.R. The radioprotective effect of epazole in various type of radiation of germ cells of male mice. Radiation biology. Radioecology, 1995. V.35(5). P. 758.
4. Larionov S.V., Tcachev A.V., Savelyeva Z.A., Myachina L.I., Glinskaya L.A., Clevchova R.F., Bizyayev S.N. Synthesis, structure and properties of cobalt(III) coordination complexes with optically active bis(menthane), pinanopara-menthane, carano-para-menthane and bis(carano)-propylenediaminodioximes. Coordination chemistry, 2006. V. 32(4). P. 261-272.
5. Savelyeva Z.A., N.izyayev B.S., A.linskaya G.L., Flevchova C.R., Tcachev A.V., Larionov S.V. Synthesis, structure and properties of nickel(II) coordination complexes with optically active bis(menthane), pinanopara-menthane, carano-para-menthane and bis(carano)-propylenediaminodioximes. Coordination chemistry, 2006. V. 32(10). P. 754-763.
6. Tenreiro S., Alberdi G., Martinez J. et al. New palladium (II) cyclometallated compounds derived from trans-cinnamylideneimines via C–H activation of an sp²-aliphatic carbon atom. Inorg. Chim. Act, 2003. V. 342. P. 145–150.
7. Emilio Escrivà, Julia García-Lozano, José Martínez-Lillo, Hugo Nuñez, Juan Server-Carrió, Lucía Soto, Rosa Carrasco, and Joan Cano. Synthesis, Crystal Structure, Magnetic Properties, and Theoretical Studies of $[\{\text{Cu}(\text{mepirizole})\text{Br}\}_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-pz})](\text{Mepirizole}=4\text{-Methoxy-2-(5-methoxy-3-methyl-1H-pyrazol-1-yl)-6-methylpyrimidine; pz=Pyrazolate})$, a Novel $\mu\text{-Pyrazolato-}\mu\text{-Hydroxo-Dibridged Copper(II) Complex}$, Inorganic Chemistry, 2003. V. 42(25). P. 8328–8336.

8. Gordechov A.S. Infrared spectroscopy of biological liquids and clothes. Modern technologies of medicine, 2010. N 1. P. 84–98.
9. Almeida M.V., Chaves S.D., Fontes S.P.A. Synthesis and Characterization of Platinum(II) Complexes from Trifluoromethyl Phenylenediamine, Picoline and N-Benzyl Ethylenediamine Derivatives. J. Bra. Chem. Soc. 2006. V. 17. P. 1266–1273.
10. Dwivedi R., Singh R.V., Fahmu N. Synthesis, characterization and biological activity of dioxomolybdenum (VI) complexes with unsymmetrical bidentate schiff bases. Int. J. Chem. Sci., 2003. N 1. P. 233–240.
11. Kure B., Fukuzumi S., Ogo S.A. New Water-soluble and Acid-stable Dinuclear Organoiridium Dinitrate Complex. Chem. Lett. 2007. V. 6(12). P. 1468–1469.
12. Zakharova I.A. Some aspects of biocoordination chemistry of palladium and platinum compounds. Rev. Roum. Chim., 1989. V. 34(7). P. 615–1630.
13. Moyano A., Rosol M., Moreno R., C6pez L., Maestro M.A. Oxazoline-Mediated Interannular Cyclopalladation of Ferrocene: Chiral Palladium (II) Catalysts for the Enantioselective Aza-Claisen Rearrangement. Angew. Chem. Int. Ed. 2005. V. 44. P. 1865.
14. The handbook edited by Chernyayev I.I. Synthesis of coordination compounds of platinum group metals. Moscow, Science, 1964, p. 339.
15. Diez-Gonzalez S., Nolan S.P. Stereoelectronic parameters associated with N-heterocyclic carbene (NHC) ligands: A quest for understanding. Coord. Chem. Rev. 2007. V. 251. P. 874–883.
16. Stephen A., Hashmi K., Christian Lothsch6tz, Constantin B6hling, and Frank Rominger From isonitriles to carbenes: Synthesis of new NAC- and NHC-palladium(II) compound and their catalytic activity. Organometallics. 2011. V. 30. P. 2411–2417.
17. Luzyanin K.V., Guedes da Silva M.F.C., Kukushkin V.Y., Pombeiro A.J.L. First example of an imines addition to coordinated isonitrile. Inorg. Chim. Acta. 2009. V. 362. P. 833–838.
18. Miltsov S.A., Karavan V.S., Boyarsky V.P., Comes-de Pedro S., Alonso-Chamarro J., Puyel M. New acyclic Pd-diaminocarbene catalyst for Suzuki areolation of meso-chlorosubstituted tricarboindocyanine dyes. Tetrahedron Letters. 2013. V. 54. P. 1202–1204.
19. Yakimansliu A., Boyarskoya I., Boyarskiy V. Cis/trans equilibrium as the way to from Pd carbene catalyst from trans-isocyanide complex. //Journal of Coordination Chemistry. 2013. V. 66. P. 3592–3601.
20. Deng S., Li X., Hui Fu. Two pyrazine derivatives as inhibitors of the cold rolled steel corrosion in hydrochloric acid solution. Corrosion Science. 2011. V. 53. P. 822–828
21. Christine E. Tinberg and Stephen J. Lippard. Oxidation reactions performed by soluble methane monooxygenase hydroxylase intermediates heperoxo and pressed by distinct mechanisms. Biochemistry. 2010. V. 49. P. 7902–7912.
22. Cr6ger H. Asymetric organocatalysis ona technical scale: current status and future challenges. Ernst Schering Found. Symp. Proc. 2007. V. 2. P. 141–148.
23. McGarrugle E.M., Gilheany D.G. Palladium and platinese-sallen promoted epoxidation of alkenes. Chem. Rev. 2005. V. 105. P. 1563–1571.

Получение и исследование комплексов палладия с 4-аминопиридином

Х.И.Гасанов¹, Г.И.Аджалова², Ш.Г.Касумов²

¹НИПИ «Нефтегаз», SOCAR, Баку, Азербайджан;

²Азербайджанский медицинский университет, Баку, Азербайджан

Реферат

Получение и исследование различных комплексных соединений биологически активных ароматических гетероциклических лигандов с палладием представляют интерес в связи с их потенциальным медицинским применением. С этой целью был использован 4-аминопиридин, содержащий циклические и экзоциклические атомы азота. Основная цель этой работы - выяснить, какой атом азота лиганда образует более прочную и стабильную связь. В результате ИК-спектроскопического исследования синтезированных комплексов полученная информация показала, что атом азота пиридина протонирован и образует внешнюю сферу в виде однозаряженного катиона. Однако тетраацидоанион образуется во внутренней сфере. В щелочной среде лиганд монодентатно координируется с палладием через атом азота пиридина. Независимо от pH среды и стехиометрического соотношения реагентов экзоциклический атом азота лиганда не участвует в координации. Были проведены первичные биологические исследования и определена корреляция между их биологической активностью, составом и строением комплексов.

Ключевые слова: палладий; бидентатный лиганд; 4-аминопиридин; атом азота пиридина; биологическая активность.

Palladiumun 4-aminipiridinlə komplekslərinin alınması və tədqiqi

Х.İ.Насанов¹, Г.İ.Ачалова², Ş.Н.Қасимов²

¹«Neftqazelmətdiqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Bakı, Azərbaycan;

²Azərbaycan Tibb Universiteti, Bakı, Azərbaycan

Xülasə

Palladiumun heterotsiklik bioloji fəal liqandlarla koordinasiya birləşmələrinin alınıb tədqiq edilməsi tibbi baxımdan maraq kəsb edir. Bu məqsədlə heterotsiklik və ekzotsiklik azot atomları olan 4-aminipiridin istifadə edilmişdir. İşdə əsas məqsəd hansı azot atomunun daha davamlı və stabil rabitə yaradmasını aydınlaşdırmaqdan ibarətdir. İQ-spektroskopik tədqiqatın nəticələri göstərir ki, turş mühitdə liqandın piridin azot atomu protonlaşır və liqand bir yüklü kation kimi xarici sferanı təşkil edir. Qələvi mühitdə isə liqandın piridin azot atomu palladiumla rabitə yaradır. Liqandın ekzotsiklik azot atomu koordinasiya iştirak etmir. İlk bioloji sınaqlar komplekslərin quruluş, tərkib və bioloji fəallığı arasında korrelyasiya olduğunu təsdiq edir.

Açar sözlər: palladium; bidentat liqand; 4-aminipiridin; piridin azot atomu; bioloji fəallıq.

Caspian Corrosion Control

journal home page: <http://ccc-az.com>

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ БУТИЛОВЫХ СПИРТОВ В СООТВЕТСТВУЮЩИЕ КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТАХ

З.А.Шабанова

НИПИ «Нефтегаз», SOCAR, Баку, Азербайджан

Oxidative Dehydrogenation of Butyl Alcohols to Corresponding Carbonyl Compounds Over the Modified Zeolite

Z.A.Shabanova

«OilGasScientificResearchProject» Institute, SOCAR, Baku, Azerbaijan

Abstract

The catalytic properties of modified synthetic (A, X, Y) and natural (MOR, Clp) zeolites have been studied in the reactions of oxidative dehydrogenation of butyl alcohols to corresponding carbonyl compounds. It has been established that bimetallic zeolite catalysts show higher activity in these reactions. It has been developed theoretically based general kinetic model of processes. The numerical values of the constant models calculated.

Keywords:

Oxidative dehydrogenation;
Butyl alcohol;
Kinetics;
Mechanism.

В связи с ростом спиртового сырья, образующегося из отходов пищевой и деревообрабатывающей промышленности, исследование процессов окисления алифатических спиртов создаёт объективные предпосылки для широкого применения этих спиртов в качестве сырья для получения различных ценных продуктов. В качестве катализаторов для процессов гетерогенно-каталитического окислительного дегидрирования алифатических спиртов в соответствующие карбонильные соединения применяют металлы (Cu, Ag, Au, Fe, Mo и др.), оксиды переходных металлов ($\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}$, V_2O_5 , Cr_2O_3 , MoO_3 и др.), смеси оксидов, а также соли переходных металлов (ванадаты, вольфраматы, станнаты и молибдаты цинка, кобальта, висмута и др.) [1–4]. На этих контактах процессы протекают при высоких температурах с относительно низкой селективностью по целевому продукту.

В последнее время природные и синтетические цеолиты, содержащие ионообменные катионы переходных металлов (Cu, Pd и др.), стали широко исследоваться в качестве катализаторов парциального окисления алифатических спиртов в альдегиды [5–7]. Использование полифункциональных металл-цеолитных катализаторов в этих реакциях приводит к сокращению расхода сырья, к сни-

жению эксплуатационных расходов на выделение и очистку получаемого продукта, и защиту окружающей среды.

В данной статье обобщены результаты по подбору активного металлцеолитного катализатора для реакций окислительного дегидрирования (ОД) бутиловых спиртов и изучению кинетических закономерностей протекания реакций.

Экспериментальная часть

В работе исследовалась каталитическая активность модифицированных катионами переходных металлов (Cu, Pd) синтетических цеолитов NaA, CaA, NaX, NaY, природные цеолиты – клиноптилолит (Клп) и морденит (MOR) в реакциях окислительного дегидрирования бутанола-1, бутанола-2 и 2-Метилпропанола-1. Модифицирование цеолитов катионами меди и палладия осуществлялось последовательно методом ионного обмена в водных растворах CuCl_2 и $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Количество введенных катионов составляло для меди 0.5–5.0%, а для палладия 0.1–1.0% от массы цеолита. Перед ионным обменом природные цеолиты обрабатывались 1 н раствором HCl. Количество введенного катиона было определено ионоспектральным методом анализа на ICP-MS Agilent 7700.

Эксперименты проводились на проточной установке при атмосферном давлении в интервалах температур 280–380 °C, молярных

E-mail: zumrud-042425@mail.ru

соотношений реагентов 1.00:(0.33–2.00):(1.33–4) и объёмных скоростей реакционной смеси 1000–5000 ч⁻¹. Анализ исходных реагентов и продуктов реакции осуществлялся хроматографическим методом на GC-MS Agilent 7890.

Катализатор с размерами частиц 0.23 – 0.63 мм загружали в реактор в количестве 3 см³ и активировали его в токе азота при 400 °С (3 ч), затем снижали температуру до температуры реакции и с определенной объёмной скоростью подавали реакционную смесь.

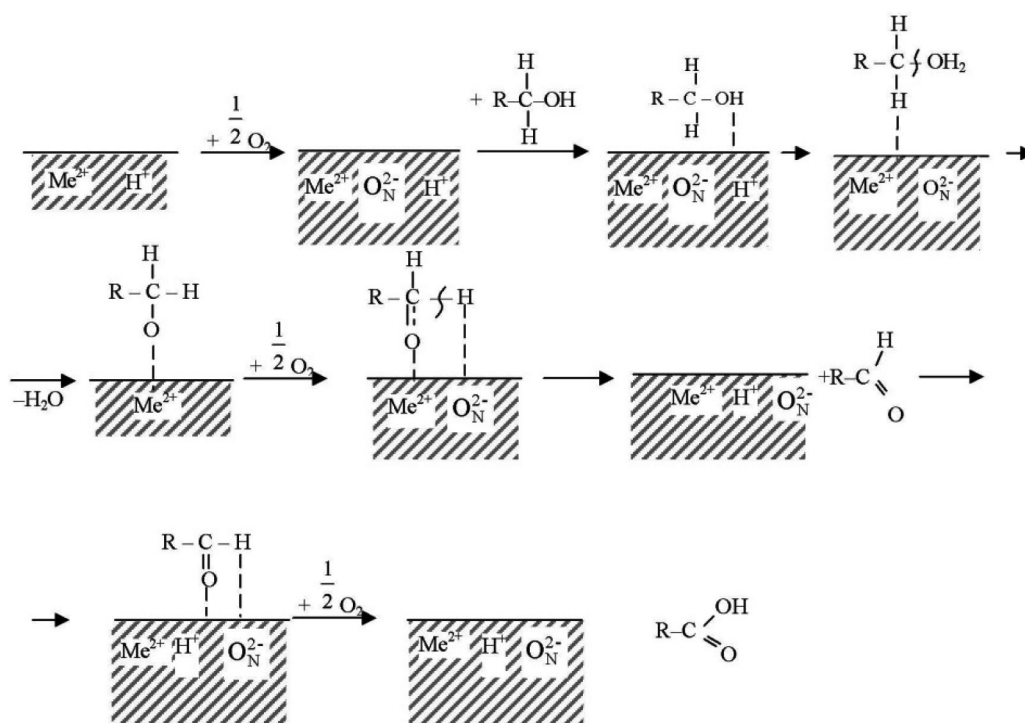
Результаты исследований по окислительно-му превращению спиртов на металлцеолитных катализаторах показали, что направление реакции зависит от различных факторов: типа и структурных особенностей цеолита, природы и количества введенного катиона, условий проведения реакции.

Исследования каталитических активностей природных цеолитов различного типа в реак-

циях ОД бутиловых спиртов показали, что исходные Na⁺ – формы цеолитов проявляют низкую каталитическую активность по сравнению с их модифицированными формами. Введение в состав цеолита катионов Cu²⁺ и Pd²⁺ приводит как к повышению конверсии спирта, так и увеличению селективности процесса по целевому продукту.

В результате исследования каталитической активности катализаторов, приготовленных на основе синтетических цеолитов NaA и CaA, содержащих различные количества катионов меди (0.5–5.0 мас.%), установлено, что оптимальная концентрация катионов меди по выходу карбонильных соединений составляет 3.0 мас.% для катализатора CuCaA и 5.0 мас.% для катализатора CuNaA, и катализатор CuCaA обладает более высокой каталитической активностью по сравнению с катализатора CuNaA (табл.1). Введение кати-

Результаты опытов по ОД ИБС на модифицированных природных цеолитах при ИБС:O ₂ :N ₂ =1.00:0.33:1.33, T=350 °С, V=2000 ч ⁻¹ (X – конверсия спирта, S _{ИМА} – селективность по ИМА)								Таблица 1
Цеолит	Ca ²⁺	Pd ²⁺	Конверсия спирта, %			Выход продуктов реакции, %		
			Бутанол-1	Бутанол-2	2-метил-пропанол-1	Бутаналь	Бутанон	2 метил-пропаналь
CLp	Na-form		13.1	11.1	19.9	7.5	3.4	13.3
	DA-form		21.9	23.3	30.6	18.2	15.6	24.8
	–	0.1	44.9	45.3	51.1	22.4	20.3	29.5
	0.5	0.025	55.2	53.1	59.1	35.4	31.6	40.9
	0.5	0.1	66.5	64.3	71.6	41.8	39.9	49.7
	0.5	0.5	57.8	56.7	62.3	36.1	33.4	42.2
	1.0	0.1	48.3	45.5	51.6	32.3	25.7	42.9
MOR	DA-form		29.1	26.6	33.8	11.5	5.6	24.3
	–	0.1	42.2	38.1	45.1	13.3	5.9	25.3
	0.5	0.1	57.7	53.3	60.6	25.9	6.3	36.9
	0.1	0.1	58.4	54.9	62.4	20.7	18.7	32.3
	2.0	0.1	52.3	49.9	56.4	19.6	16.6	30.1
CaA	-	-	6.4	5.9	8.1	4.6	5.3	7.2
	0.5	-	17.8	16.3	18.2	6.5	8.9	16.7
	3.0	-	56.1	52.3	60.2	39.9	25.2	53.5
	3.0	-	61.2	57.1	65.3	41.2	37.2	59.1
	5.0	-	48.3	44.6	52.3	33.6	40.6	42.9
	3	0.1	64.4	61.7	78.3	59.9	41.9	68.2
	3	1.0	69.1	65.8	82.5	65.1	70.1	76.2
NaA	3.0	-	37.4	35.6	52.1	30.8	25.1	41.4
	5.0	-	49.1	44.1	60.1	38.6	33.2	49.6
	5	0.1	56.9	61.9	78.9	42.6	39.9	59.2
	5	1.0	60.3	65.2	80.1	45.8	42.2	62.5
NaX	0.5	0.1	35.1	30.4	46.1	31.3	22.8	39.1
	2.0	0.1	43.6	36.4	52.3	35.4	29.1	43.4
	2.0	0.5	46.9	43.7	59.6	41.1	31.9	49.1
NaY	0.5	0.1	37.2	32.1	49.1	31.9	25.2	42.1
	2.0	0.1	40.6	38.4	54.1	38.7	30.5	48.9
	3.0	0.1	38.2	36.6	53.7	36.4	28.8	46.4
	2.0	0.5	46.3	42.2	61.1	28.3	29.3	32.6



онов палладия (0.1–1.0 мас.%) в состав катализаторов типа А, модифицированных катионами меди приводит к повышению активности катализатора. Введение 0.1 мас.% Pd^{2+} в состав катализатора CuCaA (3.0 мас.% Cu^{2+}) приводит к повышению выхода 2 метил пропаналя от 53.5 до 68.2%, а с дальнейшим увеличением концентрации ионов палладия до 1.0 мас.% в состав того же катализатора при тех же условиях реакции выход повышается до 76.2% при селективности процесса (СИМА) 93.4%. Такая же закономерность наблюдается при окислительном дегидрировании бутанола-1 и бутанола-2.

В результате сравнительного исследования каталитической активности моно- и биметаллцеолитных катализаторов, приготовленных на основе синтетических цеолитов NaX и NaY , в изученных реакциях установлено, что биметаллцеолитные катализаторы также проявляют более высокие каталитические активности по выходу целевых продуктов, однако, приготовленных на основе NaY выхода более высокие, чем на образцах приготовленных на основе NaX . При изучении влияния концентрации катионов меди и палладия на каталитическую активность цеолитов NaX и NaY , установлена оптимальная концентрация этих катионов по выходу целевых продуктов, которая составляет 2.0 и 0.1 мас.% соответственно.

Из вышеизложенных результатов следует, что среди исследованных катализаторов в изученных условиях максимальную каталитическую активность и селективность проявляет CuPdCaA с содержанием 3.0 мас.% Cu^{2+} и 1.0 мас.% Pd^{2+} . Кинетические закономерности протекания реакций изучались на этом

образце.

Кинетические закономерности исследовали при атмосферном давлении в интервалах температур 280–380 °С, объемных скоростей 1000–4000 ч^{-1} , при различных парциальных давлениях и в условиях отсутствия внутренне- и внешне- диффузионного торможения.

Был предложен стадийный механизм для реакций парциального окисления низших алифатических спиртов на модифицированных цеолитных катализаторах: (в схеме матрица цеолита представлена штрихами, Бренстедовские кислотные центры – H^+ , катионы металлов – Me^{2+} , нуклеофильный кислород – O^{2-}_{N}): [9, 10].

Предполагая элементарность стадий в условиях стационарности $r_1=r_2=r_3=r_4$ и постоянства общего числа поверхностных участков $\sum \theta_i=1$, уравнения для скорости образования альдегида или кетона, полученные на основе вышеприведенного механизма имеют следующий вид:

$$r_a = k_1 P_{\text{O}_2} \left[\frac{\sqrt{1 + 4 \left(\frac{k_1 P_{\text{O}_2}}{2k_2 P_{\text{cn}}} + \frac{k_1 P_{\text{O}_2}}{2k_3} \right)} - 1}{2 \left(\frac{k_1 P_{\text{O}_2}}{2k_2 P_{\text{cn}}} + \frac{k_1 P_{\text{O}_2}}{2k_3} \right)} \right]^2$$

Численные значения констант кинетического уравнения, рассчитанные на основе экспериментальных кинетических данных представлены в таблице 2.

При численных значениях констант кинетического уравнения, приведенных в таблице 2, относительные погрешности экспериментальных и расчётных данных не превышала 7-12%.

Таблица 2

Численные значения констант кинетического уравнения

$\ln k_i^0$				E_i , ккал/моль			
$\ln k_1^0$	16.5	7.19	28.024	E_1	8.5	5.15	11.794
$\ln k_2^0$	13.9	4.03	7.869	E_2	6.9	6.47	7.001
$\ln k_3^0$	15.9	7.67	24.169	E_3	9.7	5.28	8.623

На основании проведённых исследований можно заключить: предложенная кинетическая модель в изученном диапазоне варьирования параметров достаточно хорошо описы-

вает механизм протекания реакции и может быть использована при разработке математической модели процесса.

Литература

1. Исмагилов З.Р., Добрынкин Н.М., Поповский В.В. и др. // V конф. по окислительному гетерогенному катализу. Тез. докл. Баку: Азинефтехим, 1981. Т. 2. С. 177.

2. Брайловский С.М., Тёмкин О.Н., Трофимова Ю.Н. // Проблемы кинетики и катализа. 1985. Т. 19. С. 146.

3. Ханмамедова Ф.М., Ахундова Г.Н., Туаршева Г.О. // Азерб. хим. журнал. 1986. № 2. С. 19.

4. Аллаhverдова Н.Х., Керимов Х., Алхазов Т.Г. // Кинетика и катализ. 1992. Т. 33. № 3. С. 586.

5. Матиев К.И., Алиев А.М., Меджидова С.М. // Азерб. нефтяное хоз-во. 1998. № 1. С. 40.

6. Мсхиладзе А.Г., Ахалбедашвили Л.Г., Алапишвили М.Г., Тулиани И.П. // Хим. журн. Грузии. 2007. №7. С. 51.

7. Алиев А. М., Фатуллаева С. С., Кулиев А.Р. и др. // Тр. 2ой междунар. научн. конф. Тонкий органический синтез и катализ. Тез. докл. Баку. 2002. С. 159.

8. Зульфугарова С.М., Тагиев Д.Б., Аскеров А.Г. // Докл. АН Азерб. ССР. 1989. Т. 45. № 2. С. 46.

9. Aliyev A.M., Shakhtakhtinsky T.N., Alikhanova Z.A. et al. // World 6th Congress on oxidation catalysis. Towards an integrated approach in innovation and development. Poster session A Lille– France. July 5-10. 2009. P. 110.

10. Шахтактинский Т.Н., Алиханова З.А., Алиев А.М. // Азерб. хим. журн. 2009. № 2. С. 16.

References

1. Ismagilov Z.R._ Dobrinkin N.M. Popovskii V.V. i dr. // V konf. po okislitelnomu gete_ rogennomu katalizu. Tez. dokl. Baku. Azineftehim. 1981. T. 2. S. 177.

2. Brailovskii S.M._ Tëmkin O.N._ Trofimova Yu.N. // Problemi kinetiki i kataliza. 1985. T. 19. S. 146.

3. Hanmamedova F.M., Ahundova G.N., Tuarsheva G.O. // Azerb. him. jurnal. 1986. № 2. S. 19.

4. Allahverdova N.H., Kerimov H., Alhazov T.G. // Kinetika i kataliz. 1992. T. 33. № 3. S. 586.

5. Matiev K.I., Aliev A.M., Medjidova S.M. // Azerb. neftyanoe hoz_vo. 1998. № 1. S. 40.

6. Mshiladze A.G._ Ahalbedashvili L.G., Alapishvili M.G., Tuliani I.P. // Him. журн. Gruzii. 2007. №7. S. 51.

7. Aliev A. M., Fatullaeva S.S., Kuliev A.R. i dr. // Tr. 2oi mejdunar. nauchn. konf. Tonkii or_ganicheskii sintez i kataliz. Tez. dokl. Baku. 2002. C. 159.

8. Zulfugarova S.M., Tagiev D.B., Askerov A.G. // Dokl. AN Azerb. SSR. 1989. T. 45. № 2. C. 46.

9. Aliyev A.M., Shakhtakhtinsky T.N., Alikhanova Z.A. et al. // World 6th Congress on oxidation catalysis. Towards an integrated approach in innovation and development. Poster session A Lille– France. July 5-10. 2009. P. 110.

10. Shahtahtinskii T.N., Alihanova Z.A., Aliev A.M. // Azerb. him. журн. 2009. № 2. C. 16.

**Окислительное дегидрирование бутиловых спиртов
в соответствующие карбонильные соединения
на модифицированных цеолитах**

З.А.Шабанова

НИПИ «Нефтегаз», SOCAR, Баку, Азербайджан

Реферат

Изучены каталитические свойства модифицированных синтетических (А, Х, Y) и природных (MOR, Клп) цеолитов в реакциях окислительного дегидрирования бутиловых спиртов в соответствующие карбонильные соединения. Установлено, что биметаллцеолитные катализаторы проявляют более высокую активность в этих реакциях. Разработана теоретически обоснованная общая кинетическая модель процессов. Рассчитаны численные значения констант модели.

Ключевые слова: окислительное дегидрирование; бутиловый спирты; кинетика; механизм.

**Modifikasiya olunmuş seolitlər üzərində butil
spirtlərinin uyğun karbonilli birləşmələrə
oksidləşdirici dehidrogenləşməsi**

Z.A.Şabanova

«Neftqazəlmətdəqiqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Bakı, Azərbaycan

Xülasə

Modifikasiya olunmuş sintetik (A, X, Y) və təbii (MOR, Clp) seolitlərin butil spirtlərinin uyğun karbonilli birləşmələrə oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyalarında katalitik aktivliyi öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, bimetalseolit katalizatorları bu reaksiyalarda yüksək aktivlik göstərir. Proseslərin nəzəri cəhətdən əsaslandırılmış ümumi kinetik modeli tərtib olunmuşdur. Modelin konstantlarının ədədi qiymətləri tapılmışdır.

Açar sözlər: oksidləşdirici dehidrogenləşmə; butil spirti; kinetika; mexanizm.

Caspian Corrosion Control

journal home page: <http://ccc-az.com>

PRACTICAL REALIZATION OF HYPOTHETICAL STRUCTURE OF ZEOLITE «m»

S.B.Aliyeva^{*1}, G.M.Aliyeva²

¹«OilGasScientificResearchProject» Institute, SOCAR, Baku, Azerbaijan;

²Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry NAS Azerbaijan

Abstract

The new version of practical realization of zeolite 'm' from the mixture of metakaoline and obsidian has been given. Formation of initial samples-tablets was proceeded by the dry pressing. The synthesis was realized by hydrothermal crystallization in $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ system at 150 °C. The samples were crystallized in NaOH medium. The study of kinetics and elucidation of mechanism of zeolite 'm' crystallization has been carried out. Phase and chemical composition of crystallization products have been determined by the methods of X-Ray phase, thermographic and X Ray - spectral.

Keywords:

Zeolite «m»;
Hypothetical structure;
Hydrothermal synthesis;
Kinetics.

Introduction

Various structurally possible hypothetical zeolite frameworks were suggested recently [1-3]. However the number of practically realized zeolite frameworks is insignificant in compare with the amount of hypothetical structures. The forecasting of hypothetical structure of zeolites by taking into account of the size of zeolite forming cations with the hydrate cover, the amounts and locations of the pores of the

bulk, Si/Al correlation in elementary cell and the conditions of their practical realization stimulate the activities to look for new zeolites in corresponding aluminosilicate systems.

One of the forecasting structurally-possible and practically realized zeolite is the zeolite «m» [4, 5]. Its hypothetical structures with cubic symmetry and parameter of elementary cell $a=19.5\pm0.5\text{\AA}$, has the chemical formula $\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{112}\text{O}_{256}\cdot64\text{H}_2\text{O}$. This structure was presented in the figure 1.

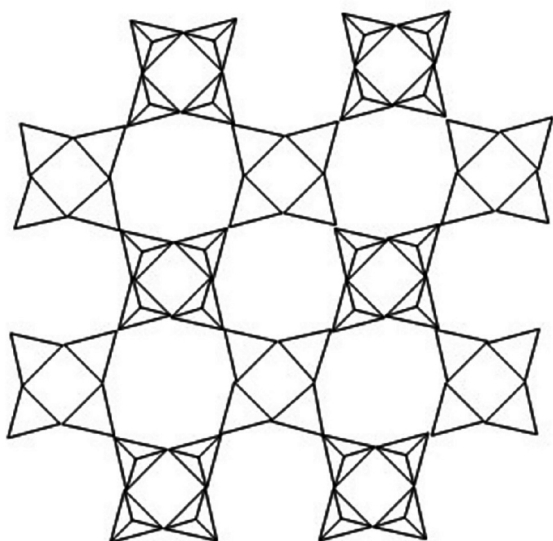


Fig.1. Hypothetical structure of zeolite «m»

Experimental

The synthesis was realized by hydrothermal crystallization in $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ system at 150°C treated with dilute HCl natural glass of kaoline composition and synthetic oxides mixture corresponding to the composition of treated kaolinite.

Initial reaction masses have the following compositions: $\text{Na}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3 = 5.5 - 6.5$;

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 21-27$;

$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60-120$.

Phase and chemical composition of crystallization products have been determined by the methods of X-Ray phase (DRON-2.5; $\text{CuK}\alpha$ -radiation; Ni-filtr), thermographic (Derivatograph Q-1500D, Poulic- Poulic-Ardey) and X Ray - spectral (SRM-18).

Results and Discussions

In this paper the new version of practical realization of zeolite «m» has been given. The purpose of this research is to study kinetics and elucidation of mechanism of zeolite «m» crystallization from the mixture of metakaoline and obsidian. Unlike the earlier work [5] this

*E-mail: samiraaliyevab@gmail.com

The amount of oxides mol for 1 mol Al ₂ O ₃ in reaction mass and products, phase composition of synthezed crystals							Table
№	Composition of initial reaction mass			Product composition			Phase composition of obtained products
	Na ₂ O	SiO ₂	H ₂ O	Na ₂ O	SiO ₂	H ₂ O	
1	4.8	22	60	-	-	-	-
2	5.4	21.5	60	1	16	8	«m»
3	6.0	23	60	1	16.2	81	«m»
4	6.6	25	60	1	15.9	8	«m»
5	7.4	24	60	-	-	-	-

synthesis was carried out in the presence of zeolite forming agent- metakaoline as an etching agent which was added to the initial mass-treated with HCl obsidian. In this case the synthesis also was carried out at the 150 °C in the NaOH solution of various concentrations. The chemical compositions of initial reaction masses, the products and phase compositions of obtained crystals are given at the table.

The compositions of the initial reaction masses were prepared in accordance with the method worked out before [5]. The conditions of zeolite «m» synthesis on the base of obsidian in the presence of metakaoline etching were chosen to take into account of the nature and concentration of thermal solution, SiO₂/Al₂O₃ correlation in initial reaction mass and structural feature of expected product.

(Table) the comparably weak crystallizations proceed at Na₂O/Al₂O₃ = 4.8 and 7.4; beyond of these scopes zeolite «m» crystallized feebly. However between above said correlation, zeolite «m» undergoes crystallization with a high degree of crystalline.

The kinetics of zeolite «m» crystallization has been studied. Z% - conversion degree of initial reaction mass into zeolite «m» in a time – τ, hour, was controlled by the method of X Ray – phase analysis and by determination of moisture capacity of samples at the standard conditions.

The kinetic curves of zeolite «m» crystallization from shown at the Table compositions have been drawn up (fig.2). The drawn before kinetic curve [5] of zeolite « m» crystallization also has been presented at figure 2.

The comparison of this curve with other ones has revealed the rate of crystallization of mass with etching twice as much the rate of crystallization of mass without the kaoline at the same concentrations of thermal solutions (curves III and VI).

The analysis of kinetic curves shows:

1. reaction masses 1 and 5 convert into zeolite «m» approximately at 15 and 30% accordingly;
2. the rate of zeolite «m» crystallization from reaction masses 2-4 considerably increases

with the small increasing of Na₂O amount in initial reaction mass;

3. zeolite «m» from reaction masses 2-4 crystallizes with the high degree of crystalline;
4. the rate of crystallization of zeolite «m» from reaction masses 2-4 containing metakaoline etching considerably higher than the rate of its formation from same reaction mass without etching.

It will be noted that the reaction mass, without etching as in previously published work [5] crystallization was realized after the stage of «aging» at the room temperature. Zeolites of mordenite and analsime types form from the same reaction mass without of stage of «aging».

Revealed kinetic regularities of crystallization from above mentioned reaction mass are very interesting for elucidation of zeolite « m»

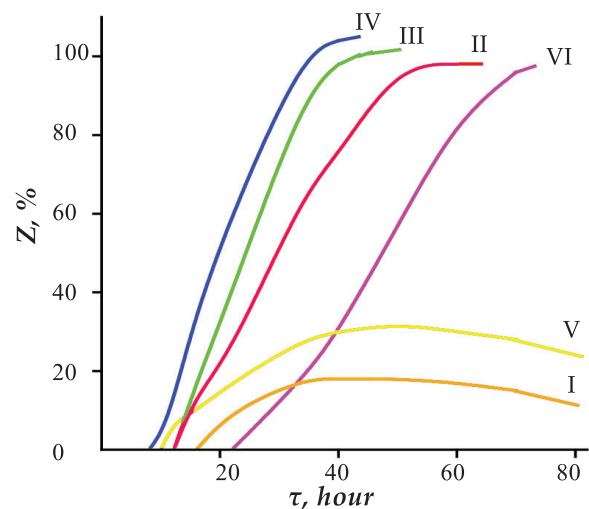


Fig.2. Kinetic curves of zeolite «m» crystallization from reaction mass with following composition:

- I – 4.8Na₂O × Al₂O₃ × 22SiO₂ × 60H₂O
II – 5.4Na₂O × Al₂O₃ × 21.5SiO₂ × 60H₂O
III – 6.0Na₂O × Al₂O₃ × 23SiO₂ × 60H₂O
IV– 6.6Na₂O × Al₂O₃ × 25SiO₂ × 60H₂O
V – 7.4Na₂O × Al₂O₃ × 24SiO₂ × 60H₂O
VI – 6.0Na₂O × Al₂O₃ × 26SiO₂ × 60H₂O

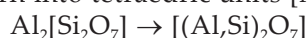
crystallization mechanism.

The initial samples were prepared from the metakaoline and obsidian mixture as a tablets with diameter – 8 mm and this – 3-4 mm, in which the metakaoline also was added to obsidian as etching. Formation of initial samples-tablets was proceeded by the dry pressing. The samples were crystallized in NaOH medium.

The time of full crystallization was determined by investigation of process kinetics. It was shown the samples after crystallization preserve their forms. X Ray – patterns show the full crystallization process of zeolite «m» proceed in form of tablets as it is also in the case of powdery initial samples conversion into zeolite. The parameters of cubic elementary cell obtained crystals: $a = 19.60 \pm 0.2 \text{ \AA}$ were determined. These data are consistent well with the parameters of hypothetical variation and known before real crystals of zeolite «m».

As stated above the reaction masses containing metakaoline in comparison with the kaoline free mass convert into zeolite «m» with the high rate. Their kinetic curves of crystallization testify about it (fig.2). It means that the increasing of crystallization rate was connected with the presence in reaction mass of metakaoline being the centre of crystallization.

Apparently, the zeolite «m» crystals origins have been formed around the metakaoline. After this process octahedric groups $[\text{AlO}_6]$ in layers turn into tetraedric units $[\text{AlO}_4]$:



Coupling with $(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_4$ tetraedrs in glass these structural units form around the cations of thermal solution the silica – alumina – oxygen skeleton: $[(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_4 + (\text{Al}, \text{Si})_2\text{O}_7]$. The schematic picture of this process is given at figure 3.

Namely these discrete chains form eight numerated rings. In this case Si^{4+} ions were substituted in tetraedrs by Al^{3+} ions statistically files of discrete diortogroups Si_2O_7 convert into chain of $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ (fig.3.). Diortogroups in this simplest metasilicate chains couple and form batisite chain:



It is to be noted that abovementioned chain was found in batisite mineral. «Pure» batisite chain contains only silica tetraedrs and the period of repetition along the chain axis equal to two diortogroups. The four numerated rings $[(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{12}]$ have been formed from this association. By coupling with side oxygen atoms these four numerated rings form eight numerated rings which connect with each other via four numerated rings of silica – alumina – oxygen tetraedrs and form the frameworks of zeolite «m» (fig.3). Hydrated sodium cations are situated into the pores of balk. Elementary cell contains

16 sodium ions and 128 tetraedric units $(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_4$.

The structural features of proposed hypothetical framework, X Ray – data practically realized zeolite «m» and kinetic regularities of its crystallization, preservation of geometric forms of samples allow us to elucidate the mechanism of whole crystallization process of the zeolite under consideration.

Scheme (fig.3) allows us to express an opinion about the mechanism of zeolite crystallization. Apparently, crystallization of zeolite from investigated reaction mass proceeds in consequence of regrouping of structural elements of reaction mass solid phase on the boundary of solid phase – solution.

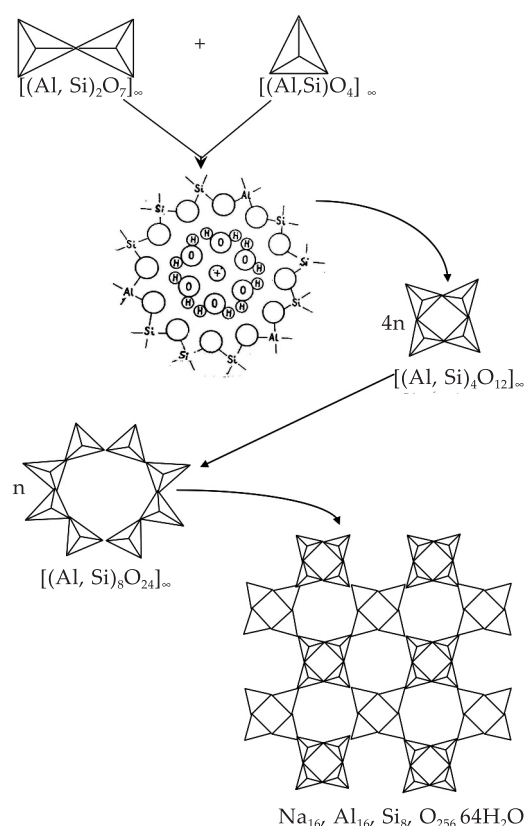


Fig.3. Schematic picture of zeolite «m» crystallization mechanism

It should be noted that after crystallization the forms of initial samples have been preserved i.e. they have the tablet forms. In other words, crystallization proceeds in solid phase by diffusion of hydrated cations inside. In the proposed scheme of mechanism hydrated cation acts as pattern in consequence of regulation of aluminosilicate grating. This mechanism has been testified by series of observations and date on investigation of zeolite crystallization.

References

1. Bell R.G., Foster M.D., Simperler A., Klinowski J. Characterisation and evaluation of hypothetical zeolite frameworks Volume 154, Studies in Surface Science and Catalysis, Part B, 2004, P. 1222-1229
2. A.Simperler, Martin D.Foster, Olaf D.Friedrichs, Robert G. Bell and Jacek Klinowski. Hypothetical binodal zeolitic frameworks, Acta Crystallographica Section B Structural Science July 2005 61(Pt 3):263-79
3. J.L.S.Perez, M.Haranczyk, N.E.R.Zimmermann. High-throughput assessment of hypothetical zeolite materials for their synthesizability and industrial deployability Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials. 2019. 234(7-8). 437-450
4. Ganbarov D.M., Amirov S.T. Strukturnaya himiya ceolitov. Baku_ Elm_ 2001_ 240 s.
5. Ganbarov D.M., Ragimov N.G., Gasimov V.A., Alieva Sh.A i dr. Sintez i issledovanie novogo strukturnogo tipa / Neorganicheskie materialy. 1981. t. 17. №6. s. 1018_1021

Практическая реализация гипотетической структуры цеолита «m»

С.Б.Алиева¹, Г.М.Алиева²

¹НИПИ «Нефтегаз», SOCAR, Баку, Азербайджан;

²Институт катализа и неорганической химии им.М.Ф.Нагиева
НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан

Реферат

Приведен новый вариант практической реализации цеолита «m» из смеси метакаолина и обсидиана. Формирование исходных образцов-таблеток производилось методом сухого прессования. Синтез осуществлен методом гидротермальной кристаллизации в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при 150 °C. Образцы кристаллизовали в среде NaOH. Проведено исследование кинетики и выяснение механизма кристаллизации цеолита «m». Фазовый и химический состав продуктов кристаллизации определен методами рентгенофазового, термографического и рентгеноспектрального.

Ключевые слова: цеолита «m»; гипотетическая структура; гидротермальный синтез, кинетика.

«m» seolitinin hipotetik quruluşunun praktiki reallaşdırılması

S.B.Əliyeva¹, Q.M.Əliyeva²

¹«Neftqazəlmətdəqiqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Bakı, Azərbaycan;

²Azərbaycan MEA M.F.Nağıyev adına Kataliz və
Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu, Bakı, Azərbaycan

Xülasə

Metakaolin və obsidian qarışığından «m» seolitinin praktik olaraq reallaşdırılmasının yeni üsulu verilmişdir. İlk nümunələr-tabletlər quru pressləmə üsulu ilə hazırlanmışdır. Seolitinin sintezi $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ sistemdə 150 °C temperaturda hidrotermal kristallaşma metodu ilə aparılmışdır. Nümunələr qələvi mühitdə kristallaşdırılmışdır. «m» seolitinin kristallaşma kinetikasi və kristallaşma mexanizminin tədqiqi verilmişdir. Kristallaşma məhsullarının faza və kimyəvi tərkibi rentgenfaza, termografik və rentgenspektral analiz üsulları ilə tədqiq edilmişdir.

Açar sözlər: «m» seoliti; hipotetik quruluş; hidrotermal sintez; kinetika.

Caspian Corrosion Control

journal home page: <http://ccc-az.com>

POLİ-N-VİNİLPİRROLİDONUN Cu(II), Co(II) VƏ Ni(II) İONLARI İLƏ METAL-GEL BİOKOMPLEKSLƏRİNİN ALINMASI VƏ ONLARA TRİPSİNİN İMMOBİLİZASIYASININ TƏDQIQI

Ş.Z.Tapdıqov

«Neftqazelmütədqiqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Bakı, Azərbaycan

Obtaining of Metal-Gel Biocomplexes with Cu (Ii), Co (Ii) and Ni (Ii) Ions of Poly-N-Vinylpyrrolidone and Study of Immobilization of Thrips to Them

Sh.Z.Tapdıqov

«OilGasScientificResearchProject» Institute, SOCAR, Baku, Azerbaijan

Abstract

Metal gel complexes of Cu (II), Co (II) and Ni (II) ions of hydrogels obtained by construction of poly-N-vinylpyrrolidone (PVPr) with N, N-methylene bisacrylamide (MBAA) with average molecular weight of 10 kDa and 40 kDa were synthesized. The capacity of the obtained biologically important complexes for metal ions was determined to be 3.3-3.6 mg/g. Immobilization of trypsin in polymer-metal complexes was carried out, and for thrips of metal gel complexes, the capacity was increased by 7-8 times, the degree of immobilization by 2 times, and the specific activity of the enzyme from 38 to 92 ED/mg. It was found that triple polymer-metal-trypsin systems have greater communication resistance than polymer-trypsin binary systems, which is due to the binding of trypsin to the polymer network by metal ions. In addition, the structure of the obtained complexes was identified by IR-Fourier and UV spectroscopic methods.

Keywords:

Poly-n-vinylpyrrolidone;
Biocomplex;
Trypsin;
Immobilization.

Giriş

Son illərdə makromolekulyar kimyada müasir və perspektiv istiqamətlərdən bioloji aktiv birləşmələrin (BAB) daşınması üçün hidrogellərin alınması xüsusi yer tutur. BAB-in polimer daşıyıcılara immobilizə olunması onların formokoloji xüsusiyyətlərini yaxşılaşdırır, təsir müddətini və aktivliyini artırır, toksikliyi azaldır və hətta saxlanılma zamanı stabilliyini yüksəldir, zədələnmiş orqanlara təsir qüvvəsini çoxaldır. Fermentlərin bu tip immobilizasiyası metodun sadəliyi və son məhsulun xüsusiyyətlərinə görə digərlərindən xeyli üstünlüklərə malikdir [1].

Etilendiamin, diietilentriamin liqandları saxlayan heteroməsaməli polistirolun Co(II), Ni(II), Cu(II) və Fe(II) ionları ilə komplekslərinə pensillinamidihidrolazı fermentinin immobilizasiya olunması prosesi öyrənilmiş [2], müəyyən edilmişdir ki, metal ionu immobilizə olunan fermentin miqdarını artırmaqla bərabər onun stabilliyinə də müsbət təsir göstərir. Digər bir işdə [3] xitozan-silikagel makroməsaməli gel ilə Cu(II) ionun kompleksinə tripsinin

immobilizasiyası tədqiq edilmiş, bir həftə ərzində 4 °C-də tripsinin 80% aktivliyinin saxlanılması müəyyən olunmuşdur.

Qlutaraldehyd ilə modifikasiya olunmuş silikagel və seolit üzərinə tripsinin immobilizasiyası aparılmışdır [4]. Immobilizasiyadan sonra fermentin miqdarı ilkin matrisalar ilə müqayisə olunmuşdur. Göstərilmişdir ki, sərbəst silikagel və seolit üzərinə immobilizasiya olunan tripsinin miqdarı uyğun olaraq 17.2 və 11.5 mq/qır təşkil edir. Qlutaraldehyd ilə modifikasiya olunmuş silikageldə isə immobilizasiya olunan fermentin miqdarı uyğun olaraq 39.1 və 36.4 mq/qır təşkil edir [5].

PVPr-nu və təbii polisaxarid olan albalı mənşəli arabinoqalaktan N-vinilpirrolidonu calaq etməklə alınan calaq sopolimeri MBAA ilə tikməklə geləmələgətirmə xassəsinə malik hidrogellər sintez olunmuşdur [6]. Alınan nümunələrə tripsinin immobilizasiyası aparılmış, müəyyən olunmuşdur ki, tripsinin daşınması üçün arabinoqalaktan daha əlverişlidir. Arabinoqalaktan əsaslı daşıyıcıya immobilizə olunan tripsinin miqdarı 1.2 mq/qır təşkil edir. pH 8-də immobilizə olunan tripsinin 40 saat ərzində məhlula ayrılması ~98% təşkil edir.

Bu sahədə çoxlu sayda elmi-tədqiqat işlərinin

E-mail: shamo.chem.az@gmail.com

aparılmasına baxmayaraq hələ də BAB-in daşınması üçün yeni növ polimer hidrogellərin sintez olunması aktual problem kimi qalmaqdadır. Bu məqsədlə tədqiqat işində aşağı molekulyar kütləli PVPr əsasında alınan hidrogellərin Co(II), Ni(II) və Cu(II) komplekslərinə tripsinin immobilizasiyası tədqiq olunmuşdur. İmmobilizasiya olunan fermentin pH-ın təsirindən məhlula ayrılması, fermentin təsir müddətinin artırılması, bununla yanaşı alınan komplekslərin quruluşu İQ-Furye və UB spektroskopik üsullarla öyrənilmişdir.

Təcrübi hissə

İşdə orta molekulyar kütləsi (M_n) 10 və 40 kDa olan PVPr məlum metodika [8] üzrə sintez olunmuşdur. M_n viskozimetrik üsulla təyin olunmuşdur (həlləddici H_2O , $t=20\text{ }^{\circ}C$). Tikici reagent kimi klassifikasiyası «kimyəvi təmiz» (k.t) olan MBAA (Sigma) götürülmüşdür. PVPr-nun MBAD vasitəsi ilə tikilməsi civə-kvars lampasından (PRK-4) mənbə kimi istifadə etməklə 8 saat müddətində 35-40 $^{\circ}C$ -də ultrabənövşəyi şüa təsiri ilə aparılmışdır.

Mühitin turşuluğunu sabit saxlamaq üçün standart titrli fiksantlardan istifadə olunmuşdur: 0.05 M $KH_2C_4O_3 \times 2H_2O$ (pH 1.68), 0.01 N HCl (pH 2), $KC_4H_5O_6$ (pH 4.01), 1 N CH_3COOH və 1N NaOH (pH 6.7) H_3BO_3 və 0.1 N HCl (pH 8.27 və 7.4), H_3BO_3 və 0.1 N NaOH (pH 9.4, 10.5 və 11). Mühitin pH-ı WATER QUALITY Cheeker V-10 cihazı ilə (Japan) ölçülmüşdür.

Alınmış PVPr əsaslı hidrogellərin Co(II), Ni(II) və Cu(II) ionları ilə komplekslərinin alınması və sorbsiya tutumlarının müəyyən edilməsi [9] işində tədqiq olunmuşdur.

Tripsin (Biofarma) Ukraniya istehsalıdır. Məhlulda tripsinin qatılığı Specord UV-VIS cihazında (Carl Zeiss) 280 nm-də standart qatılıqlı tripsin məhlullarının (tripsinin molyar işıq udma əmsalı $E_{1\%}^{1cm}=14$) optiki sıxlıqları təyin olunmuş, dərəcəli qrafik qurulmuşdur (şəkl.1). Fermentin küvetdə qatılığı $C=1.1 \times 10^{-6}$ M təşkil

edir. Tripsinin molekulyar çəkisi 21.000-dir. 224 amin turşu qalıqlarından ibarətdir. 6 disulfid körpüsü var. Katalitik aktivliyi pH 7.8 və 8.0-dir. Aktiv mərkəzləri Serin-195, Qistidin-97, Aspargin-102-dir. Sorbsiya hissəsi Aspargin 189-dur. Turş mühitdə davamlıdır. Suda yaxşı həll olur [7].

Fermentin immobilizasiyası aşağıdakı metodikaya uyğun aparılmışdır. Belə ki, hidrogel nümunələri sabit çəkiyə qədər qurudulmuş, xırdalanmış, ələkdən keçirilmiş, immobilizasiya üçün 0.02 mm fraksiyadan istifadə edilmişdir. 0.1 qr hidrogel və onların metal-polimer nümunələrinin üzərinə 5 ml tripsinin 0,001 N HCl məhlulu əlavə edilib, otaq temperaturunda, 24 saat müddətində qarışdırılmaqla aparılmışdır. Fermentin daşıyıcıya immobilizə olunan miqdarı M (mq) və M_f (mq/qr) aşağıdakı ifadələrə əsasən təyin olunur:

$$M = (C_0 - C_t) \times V_i ; \quad M_f = \frac{(C_0 - C_t)}{g} \times V_i$$

Burada:

C_0 – ferment məhlulunun ilkin qatılığı, mq/l;

C_t – immobilizasiyadan sonra məhlulda fermentin tarazlıq qatılığı, mq/l;

V_i – immobilizasiya gedən məhlulun həcmi, ml;

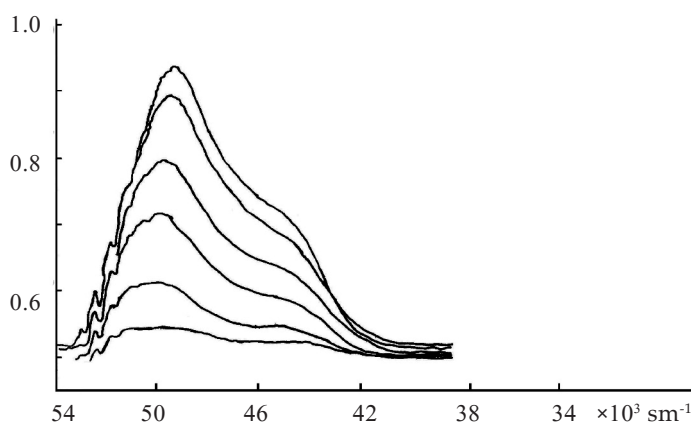
g – daşıyıcının kütləsi, qr

İmmobilizə olunmuş tripsinin pH-ın təsirindən məhlula ayrılmasını öyrənmək üçün ferment immobilizə olunmuş nümunələr, həcmi 20 ml olan şüşə qaba tökülmüş və üzərinə 5 ml bufer məhlulu əlavə edilmiş, 24 saat ərzində məhlula keçən tripsinin optiki sıxlığını ölçməklə qatılığının dəyişməsi tədqiq olunmuşdur.

Daşıyıcıya fermentin immobilizə olunma dərəcəsi R (%) və mühitin pH-nın təsirindən məhlula ayrılmanın miqdarı D (%) aşağıdakı ifadələrə əsasən hesablanılır:

$$R = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 ; \quad D = \frac{C_t \times V_i}{10 \times M_{\max}}$$

$M_{\max}$ – hər bir daşıyıcıya immobilizə olunan fermentin maksimum miqdarı, mq.



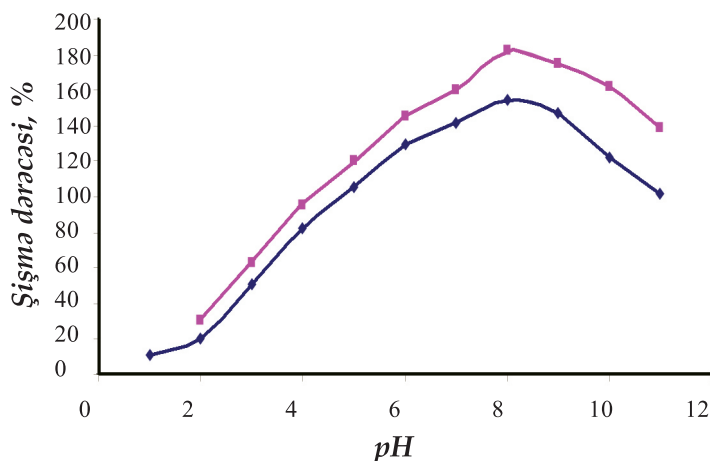
C_{tripsin} mq/l	A, Optiki sıxlıq
40	0.870
32	0.780
24	0.587
18	0.440
8	0.220
4	0.090
2	0.041
1	0.020

Şəkil 1. Standart qatılıqlı tripsin məhlullarının UB spektri və onların uyğun optiki sıxlıqlarının qiyməti

Alınan hidrogellərin və polimer-Me(II)-ferment komplekslərinin quruluşu $1000-4000\text{ sm}^{-1}$ oblastda İQ-Furye (Varian) və UB spektroskopik üsullarla identifikasiya edilmişdir.

Nəticələr və onların müzakirəsi

Hidrogellərə immobilizə olunan BAB-nin daşıyıcıdan hansı sürətlə ayrılması qarşıya qoyulan əsas məsələlərdən biridir. Həmçinin BAB-in ayrılma sürətini tənzimləmək üçün bir sıra şərtlərin məs. hidrogelin şişmə dərəcəsini, mühitin pH-nı, temperaturu və yaxud kimyəvi tərkibi dəyişməklə BAB-nin ayrılma sürətini tənzimləmək olar. Bu baxımdan tədqiq olunan işdə PVPr-nun həm homopolimerinə, həm də PVPr-Me(II) komplekslərinə tripsinin immobilizasiya edilməsi üçün orta molekul kütləsi $M_n=10$ və 40 kDa olan PVPr-nun 10% MBAA ilə tikilməsindən alınan hidrogellərin şişmə dərəcəsinin pH-dan asılılığı öyrənilmiş və nəticələr şəkil 2-də verilmişdir.



Şəkil 2. PVPr əsaslı hidrogelin şişmə dərəcəsinin pH-dan asılılığı, $\blacklozenge$ - $M_n = 10\text{ kDa}$; $\blacksquare$ - $M_n = 40\text{ kDa}$

Orta molekul kütləsi 40 kDa olan PVPr-nun metalkomplekslərinə tripsinin immobilizasiyasına aid bəzi parametrlərin ətraflı qiymətləri cədvəl 1-də göstərilmişdir.

Cədvəl 1-dən göründüyü kimi PVPr əsaslı hidrogelin metal ionları ilə kompleksləri, tərkiblərində metal ionlarının miqdarının az olması ilə seçilir. Bu miqdar, Cu(II), Co(II) və

Ni(II) ionlarının bioloji vacib mikroelement kimi tibbi tətbiqində əlverişlidir. Hər üç metal ionunun vasitəsilə immobilizə olunan tripsinin miqdarının tərkibində metal ionları olmayan hidrogel ilə müqayisədə artması müşahidə olunur. Mis ionunun iştirakı ilə hidrogelin tutumunun və immobilizə dərəcəsinin digər metal ionları ilə müqayisədə artması baş verir. Bu metal ionunun təbiəti, ion radiusu və elektron konfigurasiyası ilə əlaqədardır. Məsələn, mis ionlarının iştirakı ilə tripsinin immobilizə dərəcəsi eyni miqdar hidrogel ilə müqayisədə 50% artıq olur. Metal ionlarının iştirakı immobilizə olunan tripsinin aktivliyinin və aktivliyinin saxlanılma dərəcəsinin də artması baş verir. PVPr əsaslı gellərə tripsinin immobilizə olunması makromolekulun karbonil qrupunun oksigen atomu ilə ferment makromolekulundakı peptid qrupları ilə, həmçinin zülal makromolekulunda olan sərbəst amin qrupları arasında qarşılıqlı təsir nəticəsində hidrogen rabitəsinin yaranması

hesabına baş verir. Metal ionlarının immobilizasiyada rolu immobilizə dərəcəsinə artırmaqla bərabər, metalgel-tripsin kompleksinin davamlılığının artmasına səbəb olur [10]. Bu da öz növbəsində daşıyıcıdakı fermentin qeyd olunan göstəricilərinin yüksəlməsinə gətirib çıxarır. Məlumdur ki, qanda Cu(II)-n qatılığı 0.001 mq/l , Co(II)-n gündəlik qəbulu $7-15\text{ mq}$ və Ni(II)-nin orqanizmdə miqdarı $5-13.5\text{ mq}$ təşkil edir. Bu həmçinin Co(II), Ni(II) və Cu(II) ionlarının bioloji vacib mikroelement kimi də tibbdə istifadəsində əlverişlidir. Tədqiq olunmuşdur ki, hər üç metal ionu vasitəsilə immobilizə olunan tripsinin miqdarının artması ilk növbədə metal ionlarının iştirakı ilə əlaqədardır. Gel ilə ferment makromolekulu arasında körpü rolunu oynayan metal ionu ferment ilə daha güclü elektrostatik qarşılıqlı təsirdə olur. Müəyyən olunmuşdur ki, zaman fermentin immobilizə olunmasının az bir hissəsi metal ionlarının iştirakı olmadan, daha çox hissəsi isə metal ionlarının vasitəsi ilə baş verir.

Nəticələrə əsasən hər iki gelə immobilizə olunan tripsinin miqdarı uyğun olaraq 0.2 və 0.45 mq/q təşkil edir (cədv.2) və tripsinin immobilizə olunması üçün doyma tarazlığı təqribən 580 dəqiqədən sonra

Cədvəl 1

PVPr4T əsaslı daşıyıcının metal ionlarına görə xarakteristikası və immobilizə olunmuş tripsinin miqdarı göstəriciləri. $C_{0\text{tripsin}} = 40\text{ mq/l}$, $V_i = 5\text{ ml}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $t = 24\text{ saat}$

Metal ionu	Me(II), mmol/q	Me(II), %-lə	C_p tripsin, mq/l	ΔC , tripsin, mq/l	M_p , mq	M_i , mq/q	i_p , %
Cu (II)	0.58	0.37	22.00	18.0	0.360	3.60	72.35
Co (II)	0.52	0.30	23.50	16.5	0.330	3.30	66.70
Ni (II)	0.54	0.35	22.80	17.2	0.344	3.44	68.80

Cədvəl 2

Təbii və sintetik əsaslı hidrogellər, eləcə də PVPr-nun orta molekul kütləsinin və metal ionunu təbiətinin tripsinin immobilizə olunma miqdarına təsirinin nəticələri*

Daşıyıcı-hidrogel	Fermentin miqdarı, mq/q	İmmobilizə dərəcəsi, %	İOTSA, ED/mq	S, %	Nisbi aktivlik, %
PVPr 10 kDa, 10% MBAA	0.20	10.00	38	5.24	9.44
PVPr 40 kDa, 10% MBAA	0.45	22.50	51	7.42	11.68
PVPr 40 kDa, 10%(t)-Cu(II)	3.60	72.35	92	12.8	20.60
PVPr 40 kDa, 10%(t)-Co(II)	3.30	66.70	76	9.40	15.36
PVPr 40 kDa, 10%(t)-Ni(II)	3.44	68.80	85	10.60	17.58

* – reaksiya müddəti 24 saat, sərbəst tripsinin aktivliyi 5.50 ED/mq

baş verir. Başqa sözlə polimerin orta molekul kütləsi artdıqca immobilizə olunan tripsinin miqdarı da artır. Bu makromolekul zəncirinin uzunluğunun və tikilmiş polimerdəki məsələlərin ölçülərinin böyüməsi ilə əlaqədardır [11].

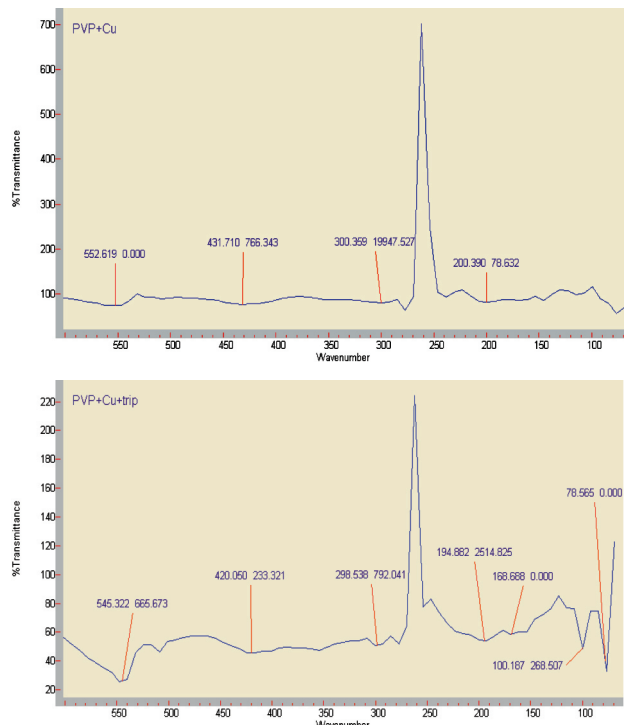
Təbii və sintetik əsaslı gellərə və poli-N-vinilpirrolidonun metal gelkomplekslərinə immobilizə olunmuş tripsinin bəzi göstəriciləri eksperimental olaraq müəyyən edilmiş və təcrübi nəticələr 2-ci cədvəldə verilmişdir.

Burada, İOTSA-immobilizə olunmuş tripsinin spesifik aktivliyi, S-aktivliyinin saxlanılma dərəcəsidir. Cədvəl 2-dən göründüyü kimi orta molekul kütləsinin kiçik olduğu gel nümunələrində immobilizə olunan fermentin miqdarında yaxın qiymətlər müşahidə olunur. Bu onu göstərir ki, eyni bir homopolimerdən istifadə etdikdə orta molekul kütləsinin yaxın qiymətləri fermentin immobilizasiya göstəricilərində kəskin fərq yaratmır. Lakin cüzi də olsa onun bioloji aktivliyinə təsir edir. Lakin orta molekul kütləsi 40 kDa olan PVPr əsaslı metal-gel komplekslərdə isə immobilizə olunan fermentin miqdarı, aktivliyi və davamlılığı metal ionu olmayan gel ilə müqayisədə dəfələrlə artır. Başqa sözlə metal ionu fermentin immobilizə dərəcəsini artırmaqla yanaşı onun bioloji aktivliyinin də yüksəlməsinə səbəb olur ki, bu da bu da gel tərkibində fermentin metal ionu ilə davamlı əlaqədə olmasının təzahürüdür [12].

Hər 3 metal ionun vasitəsilə immobilizasiya olunan tripsinin miqdarının artması müşahidə olunub. Məlumdur ki, PVPr-nun pirrolidon həlqəsindəki $>C=O$ qrupu sulu məhlulda $C=O \cdots (H_2O)_n$ formasında 1655 və 1625 sm^{-1} oblastında max udma verir. PVPr-nun Me(II) ionları ilə kompleksi $[CuCl_2 \cdot 2L]_n$ quruluşunda 1670 sm^{-1} oblastına sürüşmə verir [13], yəni koordinasiya karbonil qrupu iştirak edir. Pirrolidon həlqəsindəki üçlü N atomunun spektrində isə heç bir dəyişiklik baş vermir. Amin turşu qalıqlarından ibarət olan tripsinin 189-cu aspargin turşusundakı $-NH_2$ qrupu immobilizasiyada iştirak edir. Koordinasion immobilizasiyanın kiçik bir hissəsi isə tripsin

makromolekulunun lokal oblastlarında yaranan yük artıqlığının metal ionları ilə əlavə koordinasiyasının yaranması hesabına baş verir. Bu zaman məsələ mis ionu 2-li koordinasiya halından 6-lı koordinasiya halına keçir. Nəticədə fermentin metal ionu ilə qarşılıqlı təsirinin qüvvətlənməsi baş verir. Bunu model olaraq PVP-Cu(II) kompleksinə tripsin immobilizə olunmuş sistemdə İQ spektroskopiyaya ilə öyrənilmişdir. PVP-Cu(II) kompleksinə uyğun zolağın 1670 sm^{-1} oblastından yenidən sərbəst hidrogel üçün xarakterik olan zolağa – 1655 sm^{-1} keçməsilə spektrdə baş verən dəyişikliklər bunun aydın izahını verir [14].

Tripsinin PVPr əsaslı hidrogelə immobilizasiyanı daha ətraflı öyrənmək üçün nümunələrin 50-600 sm^{-1} oblastında İQ-Furye spektrləri çəkilmişdir (şəkl.3). PVPr əsaslı



Şəkil 3. PVP-Cu(II) kompleksinin və PVP-Cu(II)-Tripsin üçlü kompleksin 600-50 sm^{-1} oblastında İQ Furiye spektri

hidrogelin İQ-Furye spektrində aşağıdakı udma zolaqları müşahidə olunur: 3415, 2955, 2130, 1655, 1291, 931, 648, 576 sm^{-1} . Onun Cu(II) ilə kompleksində isə 3419, 2132, 1659, 941, 658 sm^{-1} zolaqları müəyyən olunur. Tripsinin immobilizasiyasından sonra isə spektrin xarakterik zolaqlarındakı dəyişikliklər belədir: 3410, 2137, 1655, 1228, 1020, 651, 573 sm^{-1} .

PVPr-nin Cu(II) ilə kompleksində 553, 431, 300, 200 sm^{-1} udma zolaqları müşahidə olunur. Ferment makromolekulu ilə əmələ gələn kompleksdə isə yuxarıdakı udma zolaqlarında qısa dalğa oblastına sürüşmə baş verir: 545, 420, 298, 194 sm^{-1} . Üçlü kompleksdə 168, 100 və 78 sm^{-1} oblastlarında yeni udma zolaqları əmələ gəlir [15].

Kompleksəmələgəlməni həmçinin PVPr-nun müxtəlif pH-larda, model olaraq PVPr-nun sulu məhlulunda Cu(II), Co(II), Ni(II) komplekslərinin və onların tripsin ilə üçlü komplekslərinin UB spektrlərinin tədqiqində öyrənilmişdir. Komplekslərin və müqayisə üçün PVPr-nun müxtəlif pH-larda λ_{max} -nın qiymətləri cədvəl 3-də verilmişdir.

UB spektroskopik tədqiqatın nəticələrindən görünür ki, PVPr-nun müxtəlif pH-larda maksimum dalğa uzunluqları müəyyən sürüşmələrlə xarakterizə olunur. Bu polimerdəki karbonil qrupu ətrafında istər su molekullarının, istərsədə bufer sistemi əmələ gətirən molekulların hidrogen rabitəsi və ya elektrostatik qarşılıqlı təsir qüvvələri hesabına müxtəlif assosiatlar şəklində kompleks əmələgətirməsi ilə əlaqədardır. Müəyyən olunmuşdur ki, PVPr-nin metal ionları ilə komplekslərinin əmələgəlməsi pikin intensivliyinin (udulmanın)

azalması – hipoxrom və böyük dalğa uzunluğu tərəfə sürüşmə - batoxrom effektlə müşahidə olunur. Metal-polimer komplekslərin tripsin ilə komplekslərinin əmələgəlməsi zamanı isə udulmanın artması – hiperxrom və qısa dalğa uzunluğu tərəfə sürüşmə - hipsoxrom effektlə müşahidə olunur. Digər tərəfdən spektrdən aydın görünür ki, kompleksəmələgəlmə 4200 – 3400 sm^{-1} aralığında, λ -nın 240-300 nm oblastında da baş verir [16].

Məlumdur ki, fermentlərin immobilizasiyasından sonra əsas məqsəd onların müəyyən şəraitdə daşıyıcıdan ayrılmasının tədqiqidir. Bu faktorlar arasında önəmli olan mühitin turşuluğudur. Çünki insan orqanizmdə və yaxud istənilən biokatalitik, fermentativ reaksiya pH-ın konkret qiymətində baş verir. Bu baxımdan PVPr əsaslı hidrogel və onun metal komplekslərinə immobilizasiya olunmuş tripsinin pH-ın müxtəlif göstəricilərində yenidən məhlula ayrılmasının nəticələri öyrənilmiş və nəticələr cədvəl 4-də verilmişdir.

Müəyyən olunmuşdur ki, metalpolimer komplekslərə immobilizə olunmuş tripsinin məhlula ayrılmasına pH-ın təsiri, metal olmayan daşıyıcı ilə müqayisə etdikdə tamamilə fərqlidir. Göründüyü kimi orta molekul kütləsi 10 və 40 kDa olan PVPr əsaslı hidrogellərdən tripsinin ayrılması pH artıqca artır. Buna səbəb pH artıqca hidrogelin şişmə dərəcəsinin artmasıdır. Nəticədə hidrogelin məsamələrinə zəif absorbsiya olunan tripsinin daşıyıcı ilə qarşılıqlı təsiri zəifləyir. Qeyd edək ki, bu tip fiziki immobilizasiyalar hidrogen rabitəsi, səth qüvvələri, Vander-Vaals, hidrofob və zəif elektrostatik qarşılıqlı təsir hesabına baş verir. Bu sistemdə tripsinin immobilizasiyası

Cədvəl 3

PVPr, onun müxtəlif pH-larda, metal ionları və tripsin ilə komplekslərinin λ_{max} -ın qiymətləri. L küvet=1 sm, $C_{\text{PVPr}} = 1.2 \times 10^{-4}$ qr/l, $C_{\text{Me(II)}} \approx 0.6$ mM, $C_{\text{tripsin}} = 1.1 \times 10^{-6}$ M

Nümunələr	λ_{max} nm	Nümunələr	λ_{max} nm	Nümunələr	λ_{max} nm
PVPr	205.5	Tripsin	204	PVPr-Co(II)	206.2
PVPr-pH 1.68	207	PVPr-Trp-pH 6.7	205	PVPr-Co(II)-Trp-pH3.56	206
PVPr-pH 3.56	205.3	PVPr-Trp-pH 7.4	205.5	PVPr-Co(II)-Trp-pH4.01	205
PVPr-pH 4.01	206.7	PVPr-Trp-pH 8.2	205.5	PVPr-Co(II)-Trp-pH5.5	208
PVPr-pH 5.5	206	PVPr-Trp-pH 9.4	205.7	PVPr-Co(II)-Trp-pH6.7	207
PVPr-pH 6.7	205.6	PVPr-Trp-pH 10.5	205.5	PVPr-Co(II)-Trp-pH7.4	206
PVPr-pH 7.4	206.7	PVPr-Trp-pH 11	205.8	PVPr-Co(II)-Trp-pH8.2	207
PVPr-pH 8.2	205.4	PVPr-Cu(II)	207	PVPr-Ni(II)	207
PVPr-pH 9.4	205.3	PVPr-Cu(II)-Trp-pH3.566	206.5	PVPr-Ni(II)-Trp-pH3.56	206.3
PVPr-pH 10.5	205.3	PVPr-Cu(II)-Trp-pH4.01	205.6	PVPr-Ni(II)-Trp-pH4.01	205
PVPr-pH 11	205	PVPr-Cu(II)-Trp-pH5.5	207.8	PVPr-Ni(II)-Trp-pH5.5	204.6
PVPr-Trp-pH 3.56	207.7	PVPr-Cu(II)-Trp-pH6.7	206.7	PVPr-Ni(II)-Trp-pH6.7	205
PVPr-Trp-pH 4.01	206.7	PVPr-Cu(II)-Trp-pH7.4	206	PVPr-Ni(II)-Trp-pH7.4	205.3
PVPr-Trp-pH 5.5	204.8	PVPr-Cu(II)-Trp-pH8.2	206.6	PVPr-Ni(II)-Trp-pH8.2	205.7

Cədvəl 4

PVP əsaslı daşıyıcılara immobilizə olunmuş tripsinin məhlula ayrılmasının pH-dan asılılıq nəticələri. $V_{\text{bufer}}=5 \text{ ml}$, $m_{\text{daşıyıcı+tripsin}}=0.1 \text{ qr}$, $T=293 \text{ K}$, $t=24 \text{ saat}$

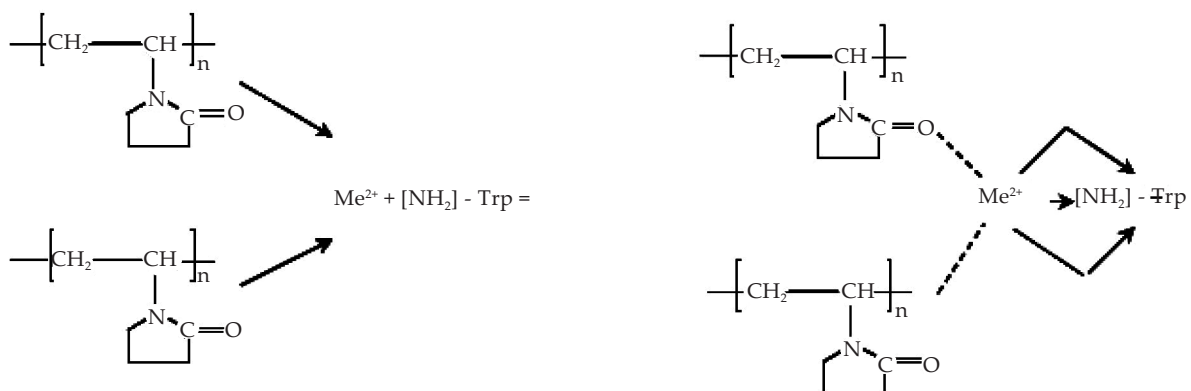
pH	PVPPr $M_n=10 \text{ kDa}$			PVPPr $M_n=40 \text{ kDa}$			PVPPr-Cu(II) $M_n=40 \text{ kDa}$			PVPPr-Co(II) $M_n=40 \text{ kDa}$			PVPPr-Ni(II) $M_n=40 \text{ kDa}$		
	C_t , mq/l	m , mq	D , %	C_t , mq/l	m , mq	D , %	C_t , mq/l	m , mq	D , %	C_t , mq/l	m , mq	D , %	C_t , mq/l	m , mq	D , %
1	0.41	0.002	10.25	1.80	0.009	20.00	14.6	0.290	80.55	14.70	0.294	89.09	14.40	0.288	83.72
2	0.67	0.0034	16.75	2.60	0.013	28.89	14.2	0.284	78.89	13.80	0.276	83.64	12.60	0.252	73.26
3	0.80	0.004	20.00	3.70	0.0185	41.12	14.0	0.280	77.78	13.50	0.270	81.82	11.50	0.230	66.75
4	1.00	0.005	25.00	4.20	0.021	46.67	12.0	0.240	66.67	11.00	0.220	66.67	8.60	0.172	50.00
5	1.20	0.006	30.00	4.40	0.022	48.89	9.50	0.190	52.78	8.25	0.165	50.0	6.70	0.134	38.95
6	2.00	0.01	50.00	6.00	0.030	66.67	6.50	0.130	36.12	6.00	0.120	36.36	4.50	0.09	26.16
7	3.20	0.016	80.00	7.00	0.035	77.78	4.00	0.08	22.23	3.50	0.07	21.21	3.00	0.06	17.44
8	3.80	0.019	95.00	8.40	0.042	93.34	2.50	0.05	13.89	2.00	0.04	12.12	2.25	0.045	13.08
9	1.80	0.009	45.00	7.60	0.038	84.45	1.00	0.02	5.56	1.00	0.02	6.06	1.05	0.021	6.10

hidrogen rabitəsi və elektrostatik qüvvələrin təsirlə gedir. pH-ın artması nəticəsində Tripsin- $[\text{NH}_3]^+\text{Cl}^-$ formasında olan azotun müsbətliyinin mühitin OH^- ionları ilə neytrallaşması baş verir. Nəticədə tripsinin yüksüzləşməsi və elektrostatik qarşılıqlı təsirin azalması baş verir. Tripsinin immobilizasiyası onun yüklənmiş formasında baş verdiyindən, yük neytrallaşdıqdan sonra artıq rabitə zəifləyir. Nəticədə tripsin daşıyıcıdan ayrılır.

Metal ionu olan daşıyıcılardan tripsinin ayrılmasına pH-ın təsiri isə tam əksinədir. Görünür ki, pH artıqca tripsinin ayrılma %-i aşağı düşür. pH-ın aşağı qiymətlərində tripsinin daşıyıcıdan 80-90% ayrılmasının səbəbi metal ionlarının desorbsiyası ilə əlaqədardır. pH-ın 7-8 qiymətlərində metal ionları ilə PVPPr-nun kompleksi dayanıqlıq sabitinin daha yüksək qiyməti ilə xarakterizə olunduğundan üçlü kompleks də stabil olur. Bu bir daha metal ionlarının kompleksməgəlmədə körpü rolunu

oynağını sübut edir. Metal ionunun iştirakı ilə immobilizasiyanın sxemini aşağıdakı kimi təsvir etmək olar və ədəbiyyat materialları ilə üst-üstə düşür [13].

Beləliklə tikilmiş PVPPr hidrogelinə və onun Cu(II), Co(II) və Ni(II) komplekslərinə immobilizə olunmuş tripsin sərbəst tripsinə nisbətən daha davamlıdır. Metal-polimer əsaslı daşıyıcılara immobilizə olunan tripsinin pH-ın 6-8 qiymətlərində davamlı kompleks əmələgətirməsi onun heterogen sistemlərdə, biofermentativ reaksiyalarda tətbiqinə əsas yaradır. Çünki tripsin makromolekulunun hidrolizdə iştirak etməyən funksional qrupu ilə immobilizasiyası aparılır, aktiv mərkəzlər isə sərbəstdir. Bu formada fermenti uzun müddət fermentativ katalizdə zülalların hidrolizi üçün işlətmək olar. PVPPr əsaslı olduqda isə aşağı pH-larda tripsinin sürətlə məhlula ayrılması onun təsir müddətini azaltmaqla yanaşı, makromolekulun dağılmasına səbəb olur.



Литература

1. В.В.Коршак, М.И.Штильман. Полимеры в процессах иммобилизации и модификации природных соединений. М.: Наука, 1984, 34 с.
2. И.А.Ямсков, М.В.Буданов, В.А.Даванков. // Биоорганическая Химия. Том 6. №9. 1980. с.1404-1409.
3. Jianmin Wu, Mingming Luan, Jiayin Zhao // International Journal of Biological Macromolecules, Volume 39, Issues 4-5, November 2006, pages 185-191
4. Ф.П.Сидельковская. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М.: Наука. 1970. 73. 93-94.с
5. Ş.Z.Tapdıqov, N.A.Zeynalov, N.Y.Melnikova, İ.D.Əhmədov, Z.M.Əliyeva. //Azərbaycan Kimya Jurnalı, №1, 2010,
6. Л.И.Валуев, Т.А.Валуева, Н.А.Платэ и др. // Успехи биологической химии, т.43, 2003, с:308-309
7. C.Rocha, L.Ducso, M.P.Gonçalves, J.A.Teixeira //2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering, ENPROMER, Costa Verde RJ, Brazil, 2005
8. N.A.Zeynalov, Ş.Z.Tapdıqov, İ.D.Əhmədov və başq. // Azərb. Kimya Jurnalı, 2-2009, s 39-44
9. Nagano R., Nakasone T., Yamada K., M.Hirata //J. Nippon Kagakkai Koen Yokoshu, Vol.76, №.1, page. 609,(1999)
10. Reynaldo V., Alex F., Roberto C., Pedro D. O., Maria L. V. //Supramolecular Chemistry, Volume 17, Issue 5 July 2005 , pages 387 - 391
11. Березин И.В., Клячко Н.Л., Левашов А.В. и др. Иммобилизованные ферменты. - М.: Высшая школа. 1987. -159 с.
12. Ş.Z.Tapdıqov// AMEA Aspirantların Elmi Konfransının Materialları, Bakı, iyun 2009, s.188-190
13. А.Д.Помогайло. «Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы» М.Наука, 1988, с.260-263
14. Ш.З.Тапдыгов, Н.А.Зейналов, И.Д.Ахмедов и др.// XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии. 15-19 июня 2009 года. Тезисы Докладов. Санкт-Петербург.с.598
15. Тривен М. «Иммобилизованные ферменты». - М.: Мир. 1983. -213с.
16. Кирш Ю.Э. «Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды». М.: Наука, 1998.

References

1. V.V.Korshak, M.I.Shtilman. Polimeri v processah immobilizacii i modifikacii prirodnih soedinenii. M. : Nauka. 1984. 34 s.
2. I.A.Yamakov, M.V.Budanov, V.A.Davankov // Bioorganicheskaya Himiya. Tom 6. №9. 1980. s.1404-1409.
3. Jianmin Wu, Mingming Luan, Jiayin Zhao // International Journal of Biological Macromolecules, Volume 39, Issues 4-5, November 2006, pages 185-191
4. F.P.Sidelkovskaya. Himiya N_vinilpirrolidona i ego polimerov. M.: Nauka.1970. 73. 93-94.s
5. Sh. Z. Tapdıqov, N.A.Zeynalov, N.Y.Melnikova, İ.D.Ahmadov, Z.M.Aliyeva //Azərbaycan Kimya Jurnalı, №1, 2010,
6. L.I.Valuev, T.A.Valueva, N.A.Plate i dr //Uspehi biologicheskoi himii. t.43.2003. s.308_309.
7. C.Rocha, L.Ducso, M.P.Goncalves, J.A.Teixeira //2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering, ENPROMER, Costa Verde RJ, Brazil, 2005
8. N.A.Zeynalov, Sh.Z.Tapdıqov, İ.D.Ahmadov və başq // Azerb. Kimya Jurnalı, 2-2009, s. 39-44.
9. Nagano R., Nakasone T., Yamada K., M.Hirata //J. Nippon Kagakkai Koen Yokoshu, Vol.76, №.1, page.609,(1999)
10. Reynaldo V., Alex F., Roberto C., Pedro D. O., Maria L. V. //Supramolecular Chemistry, Volume 17, Issue 5 July 2005 , pages 387 - 391
11. Berezin I.V., Klyachko N.L., Levashov A.V. i dr. Immobilizovannie fermenti. M._ Visshaya shkola. 1987. 159 s.
12. Sh.Z.Tapdıqov // AMEA Aspirantların Elmi Konfransının Materialları, Bakı, iyun 2009, s.188-190
13. A.D.Pomogailo. «Polimernie immobilizovannie metallokompleksnie katalizatori» M.Nauka: 1988. s.260_263
14. Sh.Z.Tapdigov, N.A.Zeynalov, İ.D.Ahmedov i dr // HHIV Mejdunarodnaya Chugaevskaya konferenciya po koordinacionnoi himii. 15-19 iyunya 2009 goda. Tezisi Dokladov. Sankt_Peterburg. s.598.
15. Triven M. «Immobilizovannie fermenti». M.: Mir.1983. 213s.
16. Kirsh Yu.E. «Poli_N_vinilpirrolidon i drugie poli-N-vinilamidi». M.: Nauka. 1998.

Получение металло-гелевых биоконплексов с ионами Cu (II), Co (II) и Ni (II) поли-п-винилпирролидона и исследование иммобилизации трипсина

Ш.З.Тандыгов

НИПИ «Нефтегаз», SOCAR, Баку, Азербайджан

Реферат

Металлогелевые комплексы ионов Cu (II), Co (II) и Ni (II) гидрогелей, полученных путем конструирования поли-N-винилпирролидона (PVPr) с N, N -метиленисакриламидом (МБАА) со средней молекулярной массой 10 кДа и 40 кДа. Емкость полученных биологически важных комплексов по ионам металлов составила 3.3-3.6 мг/г. Проведена иммобилизация трипсина в комплексах полимер-металл, а для трипсов металло-гель комплексов емкость увеличена в 7-8 раз, степень иммобилизации в 2 раза, а удельная активность фермента с 38 до 92 ЕД./мг. Было обнаружено, что тройные системы полимер-металл-трипсин обладают большей устойчивостью к связи, чем двойные системы полимер-трипсин, что обусловлено связыванием трипсина с полимерной сеткой ионами металлов. Кроме того, структура полученных комплексов идентифицирована методами ИК-Фурье и УФ-спектроскопии.

Ключевые слова: поли-п-винилпирролидон; биоконплекс; трипсин; иммобилизация.

Poli-n-vinilpirrolidonun Cu(II), Co(II) və Ni(II) ionları ilə metal-gel biokomplekslərinin alınması və onlara tripsinin immobilizasiyasının tədqiqi

Ş.Z.Tapdıqov

«Neftqazelmətdiqatlayihə» İnstitutu, SOCAR,
Bakı, Azərbaycan

Xülasə

Orta molekul kütləsi 10 kDa və 40 kDa olan poli-N-vinilpirrolidonun (PVPr) N, N-metilenbisakrilamidlə (MBAA) tikilməsindən alınan hidrogellərin Cu(II), Co(II) və Ni(II) ionları metal gelkompleksləri sintez edilmişdir. Alınmış bioloji vacib komplekslərin metal ionlarına görə tutumları 3.3-3.6 mq/qr olması müəyyən edilmişdir. Polimer-metal komplekslərinə tripsinin immobilizə olunması aparılmış və metal gelkomplekslərin tripsinə görə tutumun 7-8 dəfə, immobilizə dərəcəsinin 2 dəfəyə, enzimin spesifik aktivliyinin isə 38-dən 92 ED/mq-a qədər artması müşahidə olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, polimer-metal-tripsin üçlü sistemləri, polimer-tripsin ikili sistemlər ilə müqayisədə onların rabitə davamlılığı böyükdür, bu isə tripsinin polimer toruna metal ionları hesabına birləşməsi ilə izah olunur. Bununla yanaşı alınan komplekslərin quruluşu İQ-Furye və UB spektroskopik üsullarla identifikasiya edilmişdir.

Açar sözlər: poli-n-vinilpirrolidon; biokompleks; tripsin; immobilizasiya.

MÜƏLLİFLƏR ÜÇÜN

1. Jurnal korroziya, kimya texnologiyası, materialşünaslıq və s aktual problemləri haqqında məqalələr dərc edir.
2. Əvvəllər dərc olunmamış məqalələr qəbul olunur. Yalnız konkret eksperimental, nəzəri və s. kimi nəticələri olan məsələlər müzakirə olunur.
3. Məqalələr redaksiyaya elektron formada göndəriləlidir. Müəssisədə yerinə yetirilən işlərin nəticələrini əhatə edən məqalələr müəssisə rəhbərliyi tərəfindən imzalanmış məktub ilə müşayiət olunmalıdır.
4. Məqalə Microsoft Word for Windows, şrift ölçüsü 12 pt, Times New Roman şrift ilə bir interval məsafə ilə A4 formatında çap olunmalıdır. Məqalənin mətni (.doc) və qrafiki materiallar ayrı-ayrı fayllarla redaksiyanın elektron ünvanına da göndəriləlidir. Məqalə mətninin çərçivə ölçüləri: soldan – 2.0 sm, sağdan – 2.0 sm, yuxarıdan – 3.0 sm, aşağıdan – 3.0 sm.
5. Səhifənin ortası ilə məqalənin adı, onun altında müəlliflərin inisialları və fəmiliaları, fəmiliaların altında məqaləni təqdim edən institutun (müəssisənin və s.) tam adı, elektron ünvanı verilməlidir (bir interval boş saxlamaqla). Sonra xırda şriftlə (11 pt) əsas mətnədən bir interval sonra annotasiya, bir interval sonra açar sözlər verilməlidir.
6. Məqalə giriş hissəni (əsaslandırma), işin məqsədini, eksperimentin təsvirini, nəticələri, onların müzakirəsini və xülasəni əhatə etməlidir. GİRİŞ, EKSPERİMENTAL HİSSƏ (EKSPERİMENTİN METODİKASI), NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ başlıqları olmalıdır.
7. Məqalənin ardınca ƏDƏBİYYAT SİYAHISI verilməlidir. Sonra müəlliflərin inisialları, fəmiliaları və müvafiq dillərdə annotasiya verilməlidir. Hər annotasiyadan sonra müvafiq dildə açar sözlər verilməlidir.
8. Riyazi və kimyəvi formullar mötərizədə ərəb rəqəmləri ilə, kimyəvi birləşmələr isə rum rəqəmləri ilə nömrələnir. Yalnız mətnədə istinad verilən formullar nömrələnir.
9. Riyazi formullar kompüterdə kimyəvi formullar Chem Draw proqramı ilə kiçik və böyük hərflərin aydın fərqlənməsi şərti ilə yığılmalıdır. İndekslər və dəyərlər aid olduqları simvolları ciddi surətdə yuxarıda, ya da aşağıda yazılmalıdır. Yunan əlifbası ilə işarələr simvol cədvəlindən qoyulmalıdır.
10. Mətnədə bir kimyəvi birləşmənin adı bir dəfədən çox xatırlırsa, birinci dəfə onun tam adı və mötərizədə qısaldılmış adı, daha sonra isə mötərizəsiz yalnız qısa adı göstəriləlidir.
11. Fiziki ölçü vahidləri q/m²·saat, kkal/mol, kq m-2saat-1 və s. kimi verilməlidir.
12. Kimyəvi birləşmələrin (alkil – Alk, aril – Ar, heterosikl – Het, Halogen – Hal və s.) və fiziki-kimyəvi analiz metodlarının (NMR – nüvə-mağnit rezonansı, MQX – maye-qaz xromatografiyası və s.) işarələnməsi üçün standart ixtisarlardan istifadə etmək olar.
13. Müəllif tərəfindən qəbul olunmuş qeyri-standart işarələr və ixtisarlər özü tərəfindən ilk işlənmə zamanı izah olunmalıdırlar.
14. Qrafiki materiallar .jpg formatında, excel və digər qrafiki proqramlarla hazırlanmışsa originalı verilməlidir. Şəkillərdəki işarələr və ölçülər mətnə və şəkilləlti yazılara uyğun olmalıdır.
15. Cədvəllərin adı cədvəlin çərçivəsinə qədər çap olunur.

GUID FOR AUTHORS

1. The journal prints articles on current problems of corrosion, chemical technology, materials science, etc. Articles are accepted in English only.
2. Accepted work, not published previously. Only those questions on which there are concrete experimental, theoretical, etc. results should be discussed.
3. The article must be submitted in electronic form. The article describing the results of the work carried out in the institution should have a covering letter from the head of this institution.
4. The main text of the article, tables and figure captions must be provided in Microsoft Word for Windows format. When typing, use Times New Roman font with a size of 12 pt, spacing 1, margins on the left – 2.0 cm, on the right – 2.0 cm, on the top – 3.0 cm, on the bottom – 3.0 cm.
5. In the middle of the sheet are the name of the article, under it the initials and the names of the authors, under the names of the full name of the institution (organization, etc.) that submitted the article, the email address. Then a brief summary of small type (11 pt), then keywords.
6. The article should contain the introductory part (justification), the purpose of the work, a description of the experiment, the results and conclusion. INTRODUCTION, EXPERIENCE AND MENTAL PART (EXPERIMENTAL TECHNIQUE), RESULTS AND THEIR DISCUSSION are divided into headings.
7. Following the article: LIST OF LITERATURE. Then – the initials, the names of the authors and a brief summary in the respective languages. Behind them are keywords.
8. Mathematical and chemical formulas are numbered in Arabic numerals in parentheses, chemical compounds – Roman. Only formulas referenced in the text are numbered.
9. Mathematical formulas should be typed on a computer using Microsoft equation 3, chemical formulas should be Chem Draw with a clear distinction between small and large letters. Indices and degrees must be written strictly below, or above the characters to which they relate. Characters with the Greek alphabet are put from the symbol table.
10. If a chemical compound is mentioned more than once in the text, its first name is given for the first time, its name is given next in brackets, then only the symbol without brackets is given.
11. Dimensions of physical quantities are expressed as: g/m² · hour, kcal / mol, kg m – 2 h – 1, etc.
12. Conventional standard abbreviations can be used to denote chemical compounds (alkyl – Alk, aryl – Ar, heterocycle – Het, halogen – Hal, etc.) and physico-chemical methods of analysis (NMR – nuclear magnetic resonance, GLC – gas-liquid chromatography, etc.).
13. Non-standard designations and abbreviations accepted by the authors are explained in the text at their first mention.
14. Graphic materials are provided in .jpg format or in the original, if done with the help of excel programs or other graphic ones.
15. The name of the table is printed in continuous text from the beginning of the table frame.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. Журнал печатает статьи по актуальным проблемам коррозии, химической технологии, материаловедении и т.д. Статьи принимают-ся только на английском языке
2. Принимаются работы, не публиковавшиеся ранее. Обсуждаться должны только те вопросы, по которым имеются конкретные экспери-ментальные, теоретические и т.д. результаты .
3. Статья должна быть представлена в электронной форме. Статья, излагающая результаты работы проведенной в учреждении, должна иметь сопроводительное письмо руководителя этого учреждения.
4. Основной текст статьи, таблицы и подписанные подписи необходимо предоставлять в формате Microsoft Word for Windows. При на-боре следует использовать шрифт Times New Roman с размером 12 пт, интервал 1, поля слева – 2.0 см, справа – 2.0 см, сверху – 3.0 см, снизу – 3.0 см.
5. В середине листа приводятся название статьи, под ним инициалы и фамилии авторов, под фамилиями полное название института (пред-приятия и т.д.), представившего статью, электронный адрес. Далее краткая аннотация мелким шрифтом (11 pt), затем ключевые слова.
6. Статья должна содержать вводную часть (обоснование), цель работы, описание эксперимента, результаты и заключение. ВВЕДЕНИЕ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ (МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА), РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ выделяются заголовками.
7. Следом за статьей: СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ. Затем – инициалы, фамилии авторов и краткая аннотация на соответствующих языках. За ними – ключевые слова.
8. Математические и химические формулы нумеруются арабскими цифрами в круглых скобках, химические соединения – римскими. Ну-меруются только формулы, на которые имеются ссылки в тексте.
9. Математические формулы должны быть набраны на компьютере с помощью Microsoft equation 3, химические формулы – Chem Draw с ясным различием малых и больших букв. Индексы и степени должны быть написаны строго ниже, либо выше символов, к которым они относятся. Знаки с греческим алфавитом ставятся из таблицы символов.
10. В случае упоминания в тексте химического соединения более одного раза при первом упоминании приводится его полное название, рядом в скобках дается обозначение, далее приводится только обозначение без скобок.
11. Размерности физических величин выражаются в виде: г/м²·час, ккал/моль и т.д.
12. Общепринятые стандартные сокращения можно использовать для обозначения химических соединений (алкил – Alk, арил – Ar, гете-роцикл – Het, галоген – Hal и т.п.) и физико-химических методов анализа (ЯМР – ядерно-магнитный резонанс, ГЖХ – газо-жидкостная хроматография и т.д.).
13. Нестандартные, принятые авторами обозначения и сокращения, поясняются в тексте при первом их упоминании.
14. Графические материалы предоставляются в формате .jpg или же в оригинале, если выполнены с помощью программ excel или других графических.
15. Название таблицы печатается сплошным текстом от начала рамки таблицы

Qeydlər üçün

Для заметок

For notes

