

R.Ə. CƏFƏROVA

**FİZİKİ-KİMYƏVİ TƏDQIQAT
METODLARI: ELEKTRON
SPEKTROSKOPİYASININ NƏZƏRİ
ƏSASLARI VƏ ONUN TƏTBİQİ
METODLARI**

Bakı – 2021

AMEA akad. Y.H.Məmmədəliyev adına
Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun 01.06.2021-ci il tarixli
9 sayılı qərarına əsasən çap olunur

Elmi redaktor: *k.e.d., professor*
M.M. Abbasov

Texniki redaktor: **N.M. Abbasova**

Korrektor: **H.C. Mehrəliyeva**

R.Ə. Cəfərova. Fiziki-kimyəvi tədqiqat metodları: elektron spektroskopiyasının nəzəri əsasları və onun tətbiqi metodları. Tədris-metodiki vəsait. Bakı, “Elm”, 2021, – 296 s.

ISBN 978-9952-495-57-4

Maddələrin srukturunu, struktur-qrup tərkiblərini, fiziki-kimyəvi və spektral-lüminessent xassələrini və uyğun gələn bir sıra parametrlərini (temperatur, təzyiq, özlülük, stabillik, aromatiklik dərəcəsi, izooktan ədədi və s.) bilmədən, radioaktiv şüaların, istilik, ultrasəs və s. kimi xarici təsirlərin səbəbindən onların strukturunda baş verən dəyişiklikləri tədqiq edib, öyrənmədən bu birləşmələrdən elm və sənayedə (neftkimya, neft emalı, əczaçılıq, aviasiya və s.) istifadə edilməsi qeyri-mümkündür. Hal-hazırda kimyəvi birləşmələrin və onlarda gedən kimyəvi və fiziki proseslərin analizi və tədqiqi müasir yüksəkəhəssaslıqlı fiziki-kimyəvi metodların, o cümlədən də, optiki spektroskopiya metodlarının, burada istifadə edilən yeni təkmilləşdirilmiş metodikaların tətbiqinə əsaslanır. Bu sahədə dünyanın aparıcı universitetlərində və digər elmi təşkilatlarında yüksək səviyyəli kadrların hazırlanmasına ciddi diqqət yetirilir.

Təqdim edilən kitab (monoqrafiya) kimya, kimya-texnologiya, fizika fakültəsinin tələbələri, magistrələr, doktorantlar, spektroskopiya sahəsində çalışan mütəxəssislər üçün nəzərdə tutulmuşdur.

655(07) – 2021

© R.Ə.Cəfərova, 2021

Ön söz

Elmin bir çox sahələrinin (kimya, fizika, biologiya, geologiya və s.) müasir inkişaf mərhələsində aparılan tədqiqat işlərinin ayrılmaz hissəsi olan spektroskopiya elm sahəsinin köməyiylə birləşmələrin quruluşlarının və xarakteristikalarının öyrənilib müəyyənləşdirilməsi kimyəvi və fiziki metodlardan kompleks şəkildə istifadə edilməsini tələb edir. Belə ki, elmlə məşğul olan (tələbə, magistr, doktorant və s.) və bu sahədə bir sıra sənaye sahələrində (neftkimya, neft emalı, əczaçılıq, aviasiya və s.) çalışan mütəxəssislər fiziki metodların üstünlüklərini, bu metodlarla aparılan tədqiqatların nəzəri və praktiki baxımdan fiziki və kimyəvi əsaslarını başa düşməli, keyfiyyətli nəticələrin alınması üçün fiziki cihazları düzgün seçməli, uyğun metodikalardan istifadə edərək, alınan nəticələri araşdırmalı və yerinə yetirdikləri problemlərin həllinə tətbiq etməlidirlər.

Üzvi və qeyri-üzvi kimya məsələlərinin həllində fiziki metodların rolu getdikcə artır, bu metodlar, nəinki, tədqiqatlara sərf olunan zamanı azaldır, həm də birləşmələrin quruluşu və xarakteristikaları haqqında prinsipial olaraq yeni məlumatlar verir.

Kimyəvi birləşmələrin tədqiqində fiziki metodlar sırasında ən geniş istifadə edilən və tədqiqatların aparılmasının yüksək sürətliyini təmin edən spektral metodlardır, onlar sadə və dəqiq olmaları ilə fərqlənirlər. Optiki tədqiqat metodlarının daha bir üstünlüyü də bu metodların köməyiylə sahə şəraitində ekspress-analizlərin müxtəlif variantlarının reallaşdırılması, hətta, işləyən avadanlıqda on-line monitorinqin təşkil edilməsinin mümkün olmasıdır.

Bu kitab elektron spektroskopiyasına həsr edildiyindən, materialların seçilib hazırlanmasında elektron spektroskopiyanın nəzəri əsaslarına, apparatura haqqındakı məlumatlara, bu sahədə istifadə edilən nəzəri və tətbiqi metodların təhlilinə ətraflı diqqət yetirilmişdir. Verilən materialın həcmi, təhlili, UB- spektrlərin araşdırılması, təqdim edilən hesablama metodikaları, müxtəlif spektral və fiziki-kimyəvi xarakteristikalara aid parametrlərin hesablanma qaydaları elektron spektroskopiyası sahəsində çalışan mütəxəssislər üçün də dəyərli məlumatlardır.

Qısaldılmış sözlərin siyahısı

- UB – spektroskopiya – ultrabənövşəyi spektroskopiya
İQ – spektroskopiya – infraqırmızı spektroskopiya
NMR – nüvə maqnit rezonansı
PMR – paramaqnit rezonans
EPR – elektron paramaqnit rezonansı
FES – fotoelektron spektroskopiyası
NQR – nüvə qamma rezonansı
NKR – nüvə kvadrupol rezonansı
DTA – differensial termiki analiz
FET - fotoelektron toplayıcı
UQD – ultraqısa dalğa
QD – qısa dalğa
OD – orta dalğa
UD – ultradalğa
MO – molekulyar orbital
AO – atom orbitalı
ASMO – aşağı sərbəst MO
YTMO – yuxarı tutulmuş MO
YMO – yüklü MO
BMO – boş MO
İP – ionlaşma potensialı
İP(D)- donorun ionlaşma potensialı
AK – aromatik karbohidrogenlər
AQK – aromatik qrup karbohidrogenlər
PAK – politsiklik aromatik karbohidrogenlər
PAK*- həyəcanlanmış PAK
KHS – karbohidrogen sistemləri
KS - kombinasiyon səpilmə
TDPƏS – tam daxili pozulmanın əksətdirilmə
spektroskopiyası
ATR – attenuated total reflection
EHM – elektron hesablama maşınları
EFS – elektron fenomenoloji spektroskopiya

FKX – fiziki-kimyəvi xassələr
QSPR – Quantitative Structure- Property Relationship
İSD – inteqral spektroskopik deskriptorlar
İOG – inteqral ossilyator gücü
EH – elektron həssaslığı
İMU – inteqral molyar udma
ONEKR – orbitala nəzarət edilə bilən kimyəvi reaksiyalar
VP – vanadium porfirin
NP – nikel porfirin
ГОСТ – государственный стандарт
n – PBPCl: n-polibenzolpiridinxlorid
KSN – kristallik sahə nəzəriyyəsi
LSN – liqand sahə nəzəriyyəsi
KSE – kristallik sahə enerjisi
YDUZ- yükün daşınmasına aid udma zolaqları

GİRİŞ

Spektroskopiyanın meydana çıxmasını 1966-cı ilə aid etmək olar, belə ki, bu ildə İ.Nyuton ilk dəfə olaraq günəş işığının spektrini vermişdir. Spektroskopiyanın sonrakı inkişafı 19-cu əsrin əvvəllərində Günəşin spektrində udma xəttlərinin (fraunhofer xəttləri) aşkar edilməsi, buraxma və udma spektrlərinin arasında əlaqənin müəyyənləşdirilməsi (Q.P.Kirxhof və R.Buzen, 1859-cu il) [1] və bunların əsasında spektral analizin inkişaf etməsi ilə əlaqədardır. Bu zaman, həmçinin, ilk dəfə olaraq astronomik obyektlərin də - günəşin, ulduzların, dumanlığın tərkibini müəyyən etmək mümkün olmuşdur. 19-cu əsrin axırı və 20-ci əsrin əvvəllərində spektroskopiyanın təcrübi bir elm kimi inkişafı davam etdirilmiş, atom və molekulların optiki spektrləri haqqında olduqca çox material toplanmış, spektral xəttlərin və zolaqların yerləşməsindəki qanunauyğunluqlar müəyyən edilmişdir. 1913-cü ildə N.Bor bu qanunauyğunluqları kvant nəzəriyyəsinin əsasında izah etmişdir [2-5]: bu nəzəriyyəyə əsasən elektromaqnit şüalanma spektrləri Bor postulatına uyğun olaraq yalnız sistemlərin enerji səviyyələrinin arasında kvant keçidləri olduqda yaranır. Sonra spektroskopiya **kvant mexanikası** və **kvant elektrodinamikasının** yaranmasında böyük rol oynamışdır ki, bunlar müasir spektroskopiyanın nəzəri bazasını təşkil edir.

Fiziki metodların üzvi kimya məsələlərinin həllində rolu getdikcə artır, bu metodlar, nəinki, tədqiqat üçün lazım olan müddətin azaldılmasına səbəb olur, o, həmçinin, birləşmələrin strukturu, struktur-qrup tərkibi və onlara xas olan xarakteristikalar haqqında prinsiplial olaraq yeni məlumatlar verir.

Fiziki metodlar sırasında spektral metodlar, xüsusilə də, öz yüksəkhəssaslılığına, nisbətən geniş spektral diapazona malik olmasına, ekspresliyinə, eyni zamanda böyük miqdarda nümunələrin analiz edilməsinə, müxtəlif aqreqat hallarına malik olan nümunələrin eyni bir spektral cihazda tədqiq edilməsinə və s. imkan verir və onlar kimyəvi birləşmələrin strukturlarını öyrənməklə ya-

naşı, strukturda xarici təsirlərin (istilik, təzyiq, müxtəlif növ şüalar və s.) səbəbindən baş verən çevrilmələrinin öyrənilməsində xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Hal-hazırda spektral metodların digər metodlarla kombinə edilməsi (məsələn, İQ-spektrofotometrin istilik cihazları- TG, DTA ilə və həmçinin mikroskopla və s.) kimyəvi birləşmələrin dərinədən öyrənilməsinə imkan yaradır. Bu tip metodların kompüter sisteminə qoşulması, həm də, tədqiqatların aparılması prosesində xüsusi proqramlardan istifadə etməyə imkan verir.

Spektral metodlar sırasında UB-spektroskopiya (elektron spektroskopiya) metodu üzvi birləşmələrin, həmçinin, neft və neft məhsullarının strukturlarında və struktur-qrup tərkiblərində xarici təsirlərin (ışıq, temperatur, təzyiq və s.) səbəbindən baş verən dəyişikliklərin öyrənilməsi, bir sıra ekoloji problemlərin (neftlə çirklənmiş torpaq və su hövzələrinin təmizlənməsi) həll edilməsi, neftkimya, neft emalı, maşınqayırma, əczaçılıq, aviasiya və s. sənaye sahələrində tətbiq edilmək üçün xüsusi birləşmələrin alınması və sintezi, sənayenin asan və ucuz başa gələn xammal ehtiyatı ilə təmin edilməsi sahəsində aparılan tədqiqatlar zamanı mühüm yerlərdən birini tutur [6,7].

UB-spektral metodu tibbi, bioloji, fiziki tədqiqatların aparılmasında, həmçinin, kimya, mikrobiologiya, əczaçılıq və digər sənaye sahələrində texnoloji proseslərin gedişində və hazır məhsulların yoxlanılmasında tətbiq oluna bilər.

UB-spektroskopiya metodunun 150-ildən artıq bir müddətdə istifadə edilməsinə baxmayaraq, o öz aktuallığını itirməyib. Hal-hazırda kimyəvi birləşmələrin və kimyəvi birləşmə sistemlərinin elektron spektrlərinin nəzəri əsaslarına və onların təhlil edilib, araşdırılmasına aid bir sıra kitablar dərc olunmuşdur [12, 14, 16, 17, 20, 23, 51, 54].

FƏSİL I

ELEKTRON SPEKTROSKOPIYANIN NƏZƏRİ ƏSASLARI

1.1. Elektromaqnit şüaları və onların xarakteristikaları

Elektromaqnit şüaları birləşmələrlə (maddələrlə) qarşılıqlı təsirdə olaraq onların molekulyar strukturunu, struktur-qrup tərkibini atom və molekulyar səviyyədə öyrənməyə və xarici təsirlərdən (ışıq, temperatur, təzyiq, səs və s.) bu birləşmələrin strukturunda baş verən çevrilmələri araşdırmağa imkan verir [1-6].

Məlumdur ki, işıq - enerji formasıdır. O ikili təbiətə (dalğa və korpuskulyar) malikdir. Dalğa nəzəriyyəsinə əsasən işıq radio-dalğaların görünən və ultrabənövşəyi (UB), infraqırmızı (İQ) və rentgen şüalarını, həmçinin, γ -şüalarını saxlayan elektromaqnit şüalanmasıdır. Işığın vakuumda yayılma sürətinin istənilən dalğa uzunluğunda elektromaqnit dalğasının yayılma sürəti ilə eyni olması onun elektromaqnit təbiətli olduğunu göstərir. Mühitdə hər iki sürət dalğa uzunluğundan asılıdır. Işıq şüasının dalğası aşağıdakı parametrlərlə: amplituda A - dalğanın orta vəziyyətdə şaquli maksimal meyli; dalğa uzunluğu λ - qonşu maksimumlar arasındakı məsafə; dalğa tezliyi ν - vahid zamandakı dalğaların sayı və ya vahid zamanda fəzada fiksə olunmuş nöqtələrin arasından keçən tam dalğaların sayı və c sürət parametri ilə xarakterizə olunur, c sürət parametri dalğa uzunluğu ilə düz mütənasibdir.

Fotokimyada dalğa uzunluğu ilə yanaşı çox zaman dalğa ədədindən ν' istifadə edilir

$$\nu' = \frac{1}{\lambda} = \left(\frac{1}{c}\right)\nu \quad (1.1)$$

ν' - 1sm uzunluğa düşən işıq şüası dalğalarının sayıdır, ölçü vahidi sm^{-1} -dir.

Dalğa ədədi tezliklə düz mütənasibdir. Xüsusi qurğuların (spektral monoxromatorlar) köməyilə müəyyən dalğa uzunluğuna malik olan (məsələn, $\lambda=200$ nm, $\lambda=500$ nm, $\lambda=625$ nm və s.) şüa almaq olar. Dalğa uzunluqları eyni olan kvantların (məsələn, $\lambda_n=310$ nm, $n= 1,2,3,\dots$) enerjisi bir-birinə bərabərdir.

Elektromaqnit şüasının digər xarakteristikası onun intensivliyidir.

Geyd etmək lazımdır ki, işığın yalnız dalğa xassəsinin olması nəzərə alınarsa, məhz bu istənilən bir maddənin tam öyrənilməsinə və həmçinin, bizim müəyyən obyektləri görməyimizi məhdudlaşdırar. İstənilən dalğa uzunluğunda, yalnız, o obyektləri görmək (şəklini yaratmaq) olar ki, onların ölçüsü bu dalğa uzunluğundan böyük olsun. Görünən işığın (dalğa uzunluğu təqribən $4 \cdot 10^{-7}$ – dən $7 \cdot 10^{-7}$ m-ə kimi) vasitəsilə ölçüsü təxminən 10^{-9} m olan atomları görmək mümkün deyildir.

Lakin alimlərin qarşısında duran əsas məsələ vizual müşahidələr aparmadan atom və molekulyar səviyyədə obyektlərin (kimyəvi birləşmələrin və s.) öyrənilməsidir. Bizim atom və molekulların şəkillərini çəkmə bilməməyimizə baxmayaraq, işığın köməyi ilə kimyəvi birləşmələrin daxili strukturlarının öyrənilməsi mümkündür ki, bu tədqiqatlar işığın korpuskulyar nəzəriyyəsinə əsaslanır.

1.1.1. Elektromaqnit şüa enerjisi

Kvant nəzəriyyəsinə görə işığa arasıkəsilməz dalğalardan ibarət olan bir şey kimi baxmaq olmaz. O diskret hissələr və ya hissəciklərlə yayılır [7-10]. Bu hissəciklər **fotonlar** və ya **kvantlar** adlanır. Beləliklə, işıq müxtəlif dalğa uzunluqlu və ya müxtəlif enerjili fotonlar seli (kvantları) olan elektromaqnit şüalanmasını göstərir. Işıq kvantlarının enerjisi

$$E = h\nu = hc/\lambda \text{ -dir.} \quad (1.2)$$

h -Plank sabiti olub, $6,62 \cdot 10^{-27}$ erq·s və ya $6,62 \cdot 10^{-34}$ C/s-dir.

Keçid enerjisini kalori, Coul (1 kal = 4,19 C) və ya elektronvoltla ifadə etmək olar, bu kəmiyyətlər dalğa uzunluğu və ya dalğa ədədindən aşağıdakı kimi asılıdır:

$\lambda(\text{nm}) = 10^7/\lambda (\text{sm}^{-1}) = 28,591/E (\text{kcal/mol}) = 1239,8/E (\text{eV})$
və ya $E (\text{kcal/mol}) = 23.0609E (\text{eV}) = 0,02859 \nu(\text{sm}^{-1}) = 28591 \lambda(\text{nm})$

Kimyada hesablamalar adətən 1 mol maddəyə görə aparılır (1mol-da $6,026 \cdot 10^3$ molekul var). Fotokimyada enerji vahidi kimi $6,02 \cdot 10^3$ kvanta bərabər enerji vahidindən istifadə edilir. Bu vahid Eynşteyn adlanır. 1 mol kvantın enerjisi E (kC/mol)-la aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$E=12 \cdot 10^7/\lambda \quad (1.3)$$

Kimyəvi reaksiyaların aktivləşmə enerjisi 42-420 kC/mol həddindədir. Məhz belə enerjini UB- və IQ-spektral sahələrdəki elektronlar daşıyır. Lakin İQ-şüalar fotokimyəvi analiz üçün xüsusi əhəmiyyət kəsb etmir, belə ki, 80 kC-dan az aktivləşmə enerjisi olduqda reaksiyalar termiki aktivləşmənin nəticəsində otaq temperaturunda qaranlıqda gedə bilər. Kimyəvi rabitələrin əksəriyyətinin enerjisi 170 kC/mol-dan böyükdür. Belə rabitələri yaradan elektronların həyəcənlanması üçün udulan şüanın dalğa uzunluğu 800 nm-dən az olmalıdır. Bu şüalanma görünən və ultrabənövşəyi spektral sahələrə düşür. Göstərilən spektral sahələr aşağıdakı kimi bölünür: görünən-800 -400nm, yaxın (400-320nm), orta (320-275nm), uzaq (275-185nm) və vakuum (<185nm) ultrabənövşəyi spektral sahələr.

Qeyd edək ki, göstərilən sonuncu spektral sahədə havanın udma zolağı olduğundan, vakuum spektrometrlərindən istifadə edilir və bu UB-oblast üçün “vakuum” terminini tətbiq edilir.

Cədvəl 1.1-də elektromaqnit dalğasının dalğa uzunluğu (və ya tezliyi) diapazonundan asılı olaraq elektromaqnit spektrinin müxtəlif spektral sahələri göstərilmişdir.

**Elektromaqnit spektrlərinin müxtəlif
spektral sahələri [11-12]**

Şüalanma	Dalğa uzunluğu, m	
γ -Şüa	$(0,003-0,3) \cdot 10^{-10} (10^{-11} - 10^{-8} \text{ sm})$	
Rentgen	$(0,3-100) \cdot 10^{-10} (10^{-8} - 10^{-6} \text{ sm})$	
Uzaq ultrabənövşəyi	$(100-185) \cdot 10^{-10}$	$10^{-6} - 10^{-4}$ sm
Ultrabənövşəyi	$(185-400) \cdot 10^{-9}$	
Görünən	$(400-760) \cdot 10^{-9}$	
Yaxın infraqırmızı	$(0,76-2,5) \cdot 10^{-6}$	$10^{-4} - 10^{-2}$ sm
İnfraqırmızı	$(2,5-25) \cdot 10^{-6}$	
Uzaq infraqırmızı	$(25-500) \cdot 10^{-6}$	
Mikrodalğa	$(0,5-7,0) \cdot 10^{-3} (10^{-1} - 10 \text{ sm})$	
Radarlı	$(7,0-100) \cdot 10^{-3}$	
İfratyüksək tezlikli	0,1-10	
Ultrayüksək tezlikli	10-100	
Radiodalğalar	100-10000	

Göründüyü kimi, fotonların enerjiləri arasındakı fərq olduqca böyükdür. Məhz bu enerji fotonun maddə ilə qarşılıqlı təsirinin nəticəsində alınan effektləri formalaşdırır.

Mikrodalğalı şüaların ($\sim 10^{-3}$ eV) udulması molekulun fırlanma enerjisinin dəyişməsinə səbəb olur. Radiotezlikli fotonlar elektron tərəfindən onun spininin dönməsinin nəticəsində udulurlar. Belə ki, radiotezlikli oblastda şüanın udulmasının nəticəsində nüvə və elektronların energetik halı dəyişir ki, bu onların elektrik və maqnit xassələri ilə əlaqədardır. Bu effektdən nüvə maqnit rezonansı (NMR)-, nüvə kvadrupol rezonansı (NKR)-, elektron paramaqnit rezonansı (EPR) spektroskopiyası və maqnit rezonansı terapiyasında istifadə edilir.

Radiodalğalar molekulda hərəkətli və sərbəst elektronların rəqsi enerjilərinin dəyişməsinə səbəb olur.

Radiotezlikli fotonlar çox kiçik enerjiyə malik olduqlarından onların ətraf ələmə təsiri nəzərə alınmayacaq dərəcədə kiçikdir. Bu tip fotonların atmosferdə mövcud olmasının təhlükəsi yoxdur. Belə ki, bu fotonların onları udan atomlara verdiyi enerji, təqribən, sifira bərabərdir.

Valent elektronlarının enerjisinin dəyişməsi UB-və İQ- spektral sahələrdə təsir edən şüa enerjisinin ($10^2 - 10$ eV) hesabınadır.

Valent elektronlarının həyəcanlanması üçün yüzlərlə kC enerji tələb olunur. Buna uyğun tezliklər görünən və UB-spektral sahədə yerləşir (100 – 800 nm). Belə enerjinin udulması nəticəsində eyni zamanda rəqsi və fırlanma hallarında da dəyişikliklər baş verir.

Beləliklə, elektron udma spektrləri $\sim 10^5 \text{ sm}^{-1}$ -dən (100nm) $\sim 10^2 \text{ sm}^{-1}$ -ə (300 mkm) kimi bir spektral sahəni əhatə edir ki, bu spektral sahə UB- (100 ÷ 400 nm), görünən (400 ÷ 800 nm) və İQ- (800 ÷ 300 mkm) spektral sahələrə bölünür.

**Elektromaqnit şüalanması spektri
(LASPI University of Colorado, Boulder)**

10^{-6} nm		Qamma şüalanma		
10^{-5} nm				
10^{-4} nm				
10^{-3} nm				
10^{-2} nm				
10^{-1} nm	$1A^0$	Rentgen şüalanması		
1 nm				bənövşəyi
10 nm				bənöv.+ göy
100 nm		Ultrabənövşəyi şüa		Göy
10^3 nm	1 mkm			Yaşıl
		Görünən		
10 mkm		Yaxın infraqırmızı şüa oblasti		Sarı
100mkm				
		Uzaq infraqırmızı şüa oblasti		Narıncı
10^3 mkm	1 mm	şüa oblasti		Qırmızı
10 mm	1 sm	Mikrodalğalar		
10 sm				
100 sm	1 m			
10 m				
100 m				
10^3 m	1 km			
10 km				
100 km				
1 Mm				
10 Mm				
100 Mm				

Şəkil 1.1. Elektromaqnit şüalanmasının dalğa uzunluğu diapazonu

İnfraqırmızı şüanın udulması ($\sim 10^{-1}$ eV) molekulun rəqsi səviyyələrinin dəyişməsinə gətirir.

Molekula kiçik enerjilərlə (yüzlərlə coul tərtibində) təsir etdikdə o həyəcanlanmış fırlanma səviyyəsinə keçir, bu halda rəqsi və elektron hallarda dəyişiklik olmur. Belə enerjiyə şüalanmanın (udulma) baş verdiyi 1.0 – 0.1 mm dalğa uzunluğu və ya $10 - 100 \text{ sm}^{-1}$ tezliyi (dalğa ədədi) uyğun gəlir. Beləliklə, yalnız fırlanma spektrinin olduğu oblast uzaq İQ- spektral sahəsidir.

2.5 – 100 mkm spektral sahədə ($100 - 4000 \text{ sm}^{-1}$ tezlik sahəsi) elektromaqnit şüa enerjisinin təsirinin nəticəsində rəqsi keçidlərin həyəcanlanması baş verir. Rəqsi hallarla birlikdə fırlanma halları da həyəcanlandığından, təmiz rəqsi spektr deyil, rəqsi-fırlanma spektri alınır. O görünən spektral sahəyə daha yaxın olan İQ-spektral sahəsində yerləşir.

UB- və İQ- şüaların udulması zamanı xarici valent elektronların keçidi maddədə fotokimyəvi reaksiyaların getməsinə şərait yaranır.

İQ- fotonların enerjisi maddələri isitmək üçün kifayət etdiyindən, bunun əsasında əla İQ- isidicilərin yaradılması mümkündür. UB-fotonların da kimyəvi rabitələrin qırılması üçün kifayət qədər enerjisi vardır ki, onlar günəş yanığına və ya genetik zədələnməyə səbəb ola bilərlər.

γ - şüanın ($\sim 10^7$ eV) udulması nüvənin energetik halında dəyişikliyə səbəb olur. Rentgen şüalarının malik olduğu olduqca böyük enerjinin ($\sim 10^5$ eV) nəticəsində, hətta, birləşmənin strukturunda olan ən möhkəm kimyəvi rabitələr qırılır, bu zaman atomun daxili elektronlarının energetik halının dəyişməsi baş verir, bu kifayət qədər molekulyar dağılmalara səbəb olur. Bu səbəbdən tibbdə rentgen şüalarından olduqca az miqdarda, səliqəli bir şəkildə istifadə olunmalıdır.

Maddə tərəfindən γ - və rentgen şüalarının böyük enerjili kvantları udulduqdan sonra nüvə reaksiyaları baş verərək daxili təbəqələrdə elektron keçidlərinə səbəb olur. Bu proseslər fotokimyayın əsasını təşkil edir.

Hal-hazırda üzvi birləşmələrin tədqiq edilməsi üçün UB-, İQ-, NMR- spektroskopiya metodlarından başqa, kütlə- spektrometriya metodu da geniş tətbiq edilir. Bu sonuncu metod elektron zərbəsinin nəticəsində birləşmələrdə baş verən dəyişikliklərə əsaslanır.

Cədvəl 1.2

UB-, görünən- və İQ-şüalanma xarakteristikaları

Spektral sahə	λ ,nm	$\nu \cdot 10^{14}$,Hs	$E \cdot 10^{-3}$, C/Eynşteyn
Ultrabənövşəyi tam vakuum uzaq orta yaxın	40-400 <185 185-275 275-320 320-400	75-7,5 >16 16-11 11-9,4 9,4-7,5	$(3,02-0,3) \cdot 10^3$ >650 650-435 435-375 375-300 < 300
Görünən tam bənövşəyi göy yaşıl-ğöy göy-yaşıl yaşıl sarı-yaşıl sarı narıncı qırmızı	400-760 400-450 450-480 480-490 490-500 500-560 560-575 575-590 590-625 625-760	7,5-4,0 7,5-6,7 6,7-6,3 6,3-6,1 6,1-6,0 6,0-5,4 5,4-5,2 5,2-5,1 5,1-4,8 4,8-4,0	300-160 300-267,7 267,7-251,8 251,8-243,9 243,9-239,7 239,7-215,8 215,8-207,8 207,8-203,6 203,6-191,9 191,9-159,6
İnfraqırmızı: yaxın əsas uzaq	760-2500 2500-25000 25000- 500000	4,0-1,2 1,2-0,2 0,12-0,006	159,6-47,8 47,8-4,6 4,6-0,25

1.2. Işığın udulması qanunları

1.2.1. Buqer-Lambert qanunu

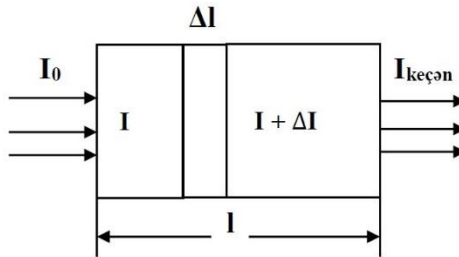
Işığın udulması qanunları monoxromatik şüa üçün doğrudur [12-15].

Birinci qanunun Lambertə aid olmasına baxmayaraq, 1729-cu ildə Buqer tərəfindən formalaşdırılmışdır: udan maddə təbəqəsinin qalınlığı ilə ondan keçən şüanın intensivliyi arasındakı asılılığı göstərir [12,13].

Ekspərimental olaraq müəyyən edilmişdir ki, işıq şüası **nazik təbəqədən** keçdikdə onun intensivliyin qiyməti bu təbəqənin Δl qalınlığına mütənasib olaraq ΔI qədər dəyişir (şək. 1.2) və

$$\Delta I = -k I \Delta l \quad (1.4)$$

kimi ifadə olunur. Burada k – mütənasiblik əmsəlidir, “-“ işarəsi şüa təbəqədən keçdikdən sonra onun intensivliyinin azaldığını göstərir.



Şəkil 1.2. Udan maddədən işığın keçməsi

(1.4) ifadəsini differensial tənlik şəklində yazsaq:

$$dI = -k I dl \quad (1.5)$$

alarıq. Bu tənliyin həlli aşağıdakı kimidir:

$$dI/I = -kdl \quad (1.6)$$

$$\ln I = -kl + \ln C \quad (1.7)$$

$$I = Ce^{-kl} \quad (1.8)$$

olur.

Əgər şüanı udan təbəqənin qalınlığını $l = 0$ götürsək, (bəzi hallarda l qalınlıq işarəsinin əvəzinə d -işarəsi də götürülür) onda $I = I_0$ olar. Nəticədə işığın udma qanununu alınır ki, bu qanun l qalınlıqlı maddə təbəqəsindən keçən I şüa intensivliyi ilə həmin təbəqəyə düşən I_0 intensivliyini əlaqələndirir:

$$I = I_0 e^{-kl} \quad (1.9)$$

burada I_0 – nümunəyə düşən monoxromatik şüanın intensivliyi;

I - keçən şüanın intensivliyi;

l – udan təbəqənin qalınlığı;

k – maddənin individual xarakteristikası olub, ayrı-ayrı dalğa uzunluqlarında udma koeffisiyentini göstərir.

(1.9) ifadəsi **Buqer-Lambert qanunu** kimi məlumdur [12].

(1.9) ifadəsi belə də yazılır:

$$D = \lg I_0/I = kcl \quad (1.10)$$

Burada maddənin udma xassəsi tam olaraq k qiyməti ilə təyin edilir, maddənin ən vacib **optiki** xarakteristikalarından biri olan k -nın ölçü vahidi metrin (m^{-1}) və ya santimetrin tərs qiymətidir (sm^{-1}). k udma koeffisiyentinin qiyməti düşən şüanın dalğa uzunluğundan λ asılıdır. Bu asılılıq $k(\lambda)$ və ya $k(v)$ kimi ifadə olunur və hər bir kimyəvi birləşmə üçün individual olan **udma spektrini** verir.

Optiki sıxlıqla (D) konsentrasiyanın (c) arasındakı xətti asılılığın mövcudluğu monoxromatik şüanın olması şərtinin yerinə yetirilməsini və məhlulda maddənin strukturunda çevrilmə proseslərinin getməməsini göstərir (assosiasiya və dissosiasiya prosesləri). Deməli tədqiq edilən maddə məhlullarının yuxarıda göstərilən qanuna tabe olub-olmadığını eksperimental olaraq yoxlamaq üçün verilmiş dalğa uzunluğunda optiki sıxlığın

konsentrasiyadan asılılığını yoxlamaq lazımdır: $D = f(c)$ asılılığının xətti olması qanunun pozulmadığını, qeyri-xəttiliyi isə qanunun pozulduğunu göstərir.

Dalğa uzunluğundan asılı olaraq hər bir maddənin yalnız öz udma koeffisiyentinin k olması eyni bir şüanın maddələr tərəfindən müxtəlif cür udulduğunu göstərir.

Molyar ekstinksiya əmsalı (ϵ), küvetin qalınlığı (l) və udma (D) məlum olduqda Lambert-Ber qanunundan istifadə etməklə xromofor maddənin qatılığını (c) hesablamaq olar .

1.2.2. Buqer-Lambert-Ber qanunu

İkinci qanun: Bu qanun 1862-ci ildə Ber tərəfindən formallaşdırılmışdır və məhluldan keçən şüanın intensivliyi ilə udan maddənin konsentrasiyası arasındakı asılılığı ifadə edir: paralel monoxromatik işıq şüası dəsti udan maddənin məhlulundan keçdikdə:

$$I = I_0 e^{-k_1 c l}, \quad D = \lg I_0/I = k c l \quad (1.11)$$

olur: burada $k = 0.4343k_1$; k və k_1 – tədqiq edilən maddəni xarakterizə edən udma əmsallarıdır.

Əgər maddənin qatılığı mol/l-lə, nümunə təbəqəsinin qalınlığı sm-lə ifadə olunarsa, onda udma əmsalı molyar udma əmsalı (və ya molyar ekstinksiya) adlanır və ϵ kimi işarələnir və (1.11)-də bunu nəzərə alsaq

$$D = \epsilon c l \quad (1.12)$$

olar.

Məhlullar üçün Ber qanunu kiçik qatılıqlarda “ c ” düzgündür: məhlulun udma əmsalı şüanı udan maddənin konsentrasiyası ilə düz mütənəsbdir:

$$k = \alpha c \quad (1.13)$$

burada α – maddənin xüsusi udma əmsalıdır (hesablamalarda vahid qatılığa düşən udma əmsalıdır). Qatılığın ölçü vahidi mol/l və ya q/l qəbul edildiyindən, α , uyğun olaraq, l/m-mol və ya l/q·sm-dir. Beləliklə, məhlullar üçün işığın udma qanunu belə bir şəkil alır:

$$I = I_0 e^{-\alpha c l} \quad (1.14)$$

(1.14) ifadəsi **Buqer-Lambert-Ber** qanunu adı ilə tanınır.

Vahid zamanda monoxromatik şüanın udma intensivliyi Buqer-Lambert-Ber qanunu ilə təyin edilir və (1.14) ifadəsini belə də yazmaq olar:

$$\lg I_0/I = k l \quad (1.15)$$

I_0 -düşən işığın intensivliyi (kvant c^{-1}); I - nümunə məhlulundan və ya təbəqəsindən keçən işığın intensivliyi; l -udan nümunə təbəqəsinin qalınlığı (sm); k - udan maddənin təbiətindən asılı olan sabitdir (Bunzen sabiti). Lambert və Ber qanunlarını birləşdirən (1.15) ifadəsi kimyəvi birləşmələrin spektral tədqiqində tətbiq olunur. Asan olmaq üçün çox vaxt məhlulun optiki sıxlığı kimi D və ya A işarələrindən (ölçüsüz kəmiyyət) istifadə edilir. Məsələn, tutaq ki, hər hansı bir maddə (benzol, naftalin, indan, pentan və s.) qalınlığı $l=0,5\text{sm}$ olan küvetdə spektral analiz edilərsə və uyğun gələn həlledicidə onun qatılığı 0,005%, optiki sıxlığı $D=1,1$ -sə, onda udma əmsalını k belə hesablamaq olar:

$$k = D / c \cdot l = 1.1 / 0,005 \cdot 0,5 = 1,1 / 0,0025 = 440 \quad (1.16)$$

Tənlik (1.8)-də k -nın yerinə ϵc (ϵ - molyar ekstinksiya əmsalıdır) götürüldükdə və şüaudan təbəqənin qalınlığı $l=1\text{sm}$, tədqiq edilən məhlulun qatılığı $c = 1\text{mol/l}$ olarsa, ekstinksiya əmsalı qalınlığı 1sm olan küvetdə 1mol/l qatılıqlı məhlulun udmasını xarakterizə edir. Molyar ekstinksiya əmsalı kimyəvi maddənin əsas xarakteristikalarından biri olub, verilmiş dalğa uzunluğunda işığın

nə dərəcədə intensivliklə udulduğunu göstərir. Molyar ekstinksiya əmsalının ölçü vahidləri bunlardır: $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; $\text{M}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$ və ya $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$.

Bu əmsal verilmiş dalğa uzunluğunda verilmiş maddə üçün sabit kəmiyyətdir. ϵ -nin böyük qiymətlərində onun loqarifmindən istifadə edilməsi əlverişlidir.

(1.15) tənliyində k -nın ifadəsini yerinə qoysaq, verilmiş tezlik intervalında şəffaf həllecidəki maddə məhlulu üçün tənlik belə bir şəkil alar:

$$\lg I_0/I = \epsilon c l \quad (1.17)$$

Spektroskopiyada ϵ - əmsalının qiyməti verilmiş maddə tərəfindən udulan monoxromatik işığın intensivliyinin ölçüsü kimi qəbul edilir.

Bərk nümunələr üçün: $T = I / I_0 = e^{-k l} \quad (1.18)$

$$D = k l \lg e = 0,43 k l = k_1 l, \quad (1.19)$$

Mayelər üçün: $T = I / I_0 = e^{-\alpha c l} \quad (1.20)$

$$D = \alpha c l \cdot \lg e = 0,43 \alpha c l = \alpha_{1c} l \quad (1.21)$$

Göründüyü kimi, buraxma əmsalının T həm nümunə təbəqəsinin qalınlığından l , həm də həll edilmiş udan maddənin konsentrasiyasından “ c ” asılılığı eksponensial xarakter daşıyır. Nümunələrin optiki sıxlığının D onun parametrlərindən xətti asılı olması udma spektrlərinə görə tədqiq edilən maddələrin qatılıqlarının təyin edilməsi üçün olduqca əlverişli şərait yaradır.

Bundan başqa, (1.13) və (1.14) ifadələrindən göründüyü kimi, optiki sıxlığın şüanın dalğa uzunluğundan asılılığı k və ya α göstəricilərinin asılılığı kimidir: $D(\lambda) \sim k(\lambda) \sim \alpha(\lambda)$. Bu səbəbdən, $k(\lambda)$ və ya $\alpha(\lambda)$ asılılığı da nümunənin udma spektrini verir. Praktikada udma spektri kimi, adətən, optiki sıxlığın dalğa uzunluğundan asılılığından istifadə edilir.

Maddənin şüanı udması (D) və buraxması (T) arasında aşağıdakı asılılıq vardır:

$$D = \lg I_0 / I = -\lg T = \lg 100 / T\% \quad (1.22)$$

Müasir ikişüalı spektrofotometrlər udma və ya buraxma spektrlərini birbaşa yazmağa imkan verir. Udma spektrlərində ordinatda udma (və ya $\lg \varepsilon$) və ya buraxma (T), absiss oxunda isə dalğa uzunluğu (λ) qeyd olunur. Spektrofotometriyada, həmçinin, faizlə buraxma $T = 100 \cdot I / I_0$; faizlə udma $100 \cdot I_0 - I / I_0$; kəsr udmadan $I_0 - I / I_0$ istifadə edilir.

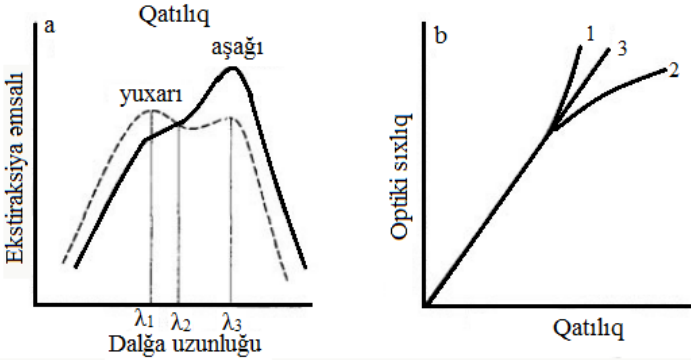
Praktikada verilmiş dalğa uzunluğunda maksimal optiki sıxlığın alınmasına səbəb olan qalınlıq və qatılıqdan istifadə edilir.

Göründüyü kimi, k sabitinə udan maddənin qatılığı daxil deyil. Qatılığın təsiri, yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi, başqa bir qanunda – Ber qanununda nəzərə alınır: işığın udulması işıq keçən maddə molekullarının sayı ilə mütənasibdir. Beləliklə, əgər udan maddə şəffaf həlledicidə tam həll olarsa, məhlulun udması onun molyar qatılığı ilə mütənasib olar.

1.2.2.1. Buqer-Lambert-Ber qanununun pozulması

Buqer-Lambert-Ber qanunundan kənara çıxmalar da mövcuddur: a) molekul müxtəlif tautomer formalarda ola bilər (məsələn, keto-enol tautometriya kimi); b) birləşmənin molekulları bir-biri ilə və ya həlledici molekulları ilə qarşılıqlı təsirdə ola bilər ki, bu zaman hidrogen rabitəsi yaranır.

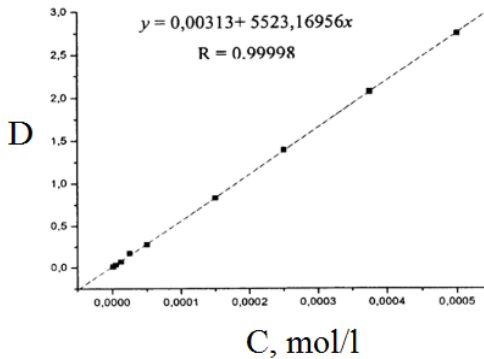
Bəzi hallarda maddənin qatılığının böyük olması ekstinksiya əmsalının onun qatılığından asılılığına səbəb olur, yəni ekstinksiya əmsalı (ε) qatılığın (c) funksiyası olur. Bu Ber qanunun pozulmasına gətirir. Bu hal yüksək qatılıqlarda işığın səpilməsinin və ya struktur dəyişikliklərinin (məsələn, dimerləşmə, aqreqasiya və ya kimyəvi dəyişikliklər) olmasının nəticəsində baş verə bilər.



Şəkil 1.3. Ber qanunundan müsbət və mənfi kənara çıxmalar

a- əsasən polimerləşmə nəticəsində maddənin qatılığının artması ilə əlaqədar olan spektral sürüşmədir. Qeyd edək ki, λ_2 dalğa uzunluğunda qatılığın dəyişməsi ilə molyar udma əmsali heç bir dəyişikliyə uğramır. Bu dalğa uzunluğu izobestik nöqtəyə uyğun gəlir; b - əyrisi Ber qanunundan kənara çıxmanı göstərir. λ_1 -də kənara çıxma müsbət (1), λ_3 -də isə mənfidir (2). İzobestik λ_2 nöqtəsində bu qanuna həmişə riayət olunur.

Bu səbəbdən, eksperimentə başlamazdan əvvəl kalibrəmə qrafikini qurmaqla bu qanunun yerinə yetirilib yeterilmədiyini yoxlamaq lazımdır.



Şəkil 1.4. Məhlulların optiki sıxlığının onların qatılığından asılılığının kalibrəmə qrafiki [14]

Buqer-Lambert-Ber qanununun pozulmasının qarşısının alınması üçün bir sıra addımlar atmaq olar. Məsələn, bunlardan biri əksperimental tapılmış $\varepsilon = f(c)$ asılılığının $c=0$ ekstrapolyasiyasıdır.

Hal-hazırda Buqer-Lambert-Ber qanununu ləngidilmiş şüalanmanın köməyi ilə təkmilləşdirməyə çalışırlar. Nəzəri olaraq göstərilmişdir ki, optomaye mühitdə şüalanmanın ləngidilməsi maddə ilə şüa arasında qarşılıqlı təsir gücünün artmasına səbəb olur. Təklif edilən bu konsepsiya udmanın ölçülməsi zamanı mövcud miniatür kimyəvi udma qəfəsləri üçün Buqer-Lambert-Ber qanununu təkmilləşdirməyə imkan verir.

UB- və görünən spektral sahələrdə çox vaxt dalğa uzunluğundan, infraqırmızı spektral sahədə isə dalğa ədəmindən istifadə edilir. Işığın dalğa nəzəriyyəsi fiziki optikada əksətmə və sınımanı, difraksiyanı, interferensiya və polyarlaşmanı yaxşı izah edir, lakin o fotoeffekti və maddə tərəfindən işığın udulması və buraxılması proseslərini izah edə bilmir.

Fotoeffekt Hers tərəfindən açılıb: qısdaldığı şüalar metal səthinə düşdükdə metaldan elektronlar qopur, bu elektronların sayı şüanın tezliyi ilə mütənasib olub, şüa intensivliyindən asılı deyil.

Dalğa nəzəriyyəsinə görə Komton hadisəsini də izah etmək olmaz. Bu effektdə görə monoxromatik rentgen şüası seli səpildikdə səpilmədən sonra alınan şüanın dalğa uzunluğu düşən şüanın dalğa uzunluğundan böyük olur.

Yuxarıda göstərilən hadisələr Plank işığın kvant nəzəriyyəsinə aşkar etdikdən sonra öz izahını tapmışdır.

1.2.3. Atomların enerji udması və buraxması. (Bor nəzəriyyəsi)

Bir çox maddələrin optik spektrləri artıq XIX əsrdə yaxşı öyrənilmiş və sistemləşdirilmişdir, lakin onların meydana çıxmasının fiziki təbiəti aydın deyildi.

İlk dəfə olaraq, atomların udma və buraxma spektrlərində müşahidə edilən faktların düzgün izahını XX əsrin əvvəlində Nils Bor vermişdir. O, atomların Rezerford tərəfindən irəli sürülmüş planetar modelinə və Plank tərəfindən müəyyən edilmiş işıq kvant nəzəriyyəsinə əsaslanaraq aşağıdakı fikirləri irəli sürmüşdür:

1. Elektronlar atomda yalnız müəyyən energetik səviyyələrdə $E_1, E_2, E_3 \dots E_n$ ola bilərlər ki, bu səviyyələr stasionardırlar, onlarda olan elektron enerji udub buraxa bilmir.

2. Elektron bir stasionar səviyyədən E_n digər stasionar səviyyəyə E_k keçdikdə o enerjini ya işıq kvantı şəklində buraxır (əgər $E_n > E_k$), ya da udur (əgər $E_n < E_k$), bu zaman $h\nu$ kvant enerjisi və şüalanma tezliyi ν aşağıdakı kimi təyin edilir (Bor şərti):

$$h\nu = |E_n - E_k| \quad (1.23)$$

3. Elektronun impuls momenti

$$mvr = n \cdot h/2\pi = n \cdot \hbar \quad (1.24)$$

ifadəsi ilə xarakterizə olunan hallar **stasionar hallar** adlanır : burada h – Plank sabiti; $\hbar = h/2\pi$; m , v və r , uyğun olaraq, elektronun kütləsi, sürəti və orbit radiusu;

$n = 1, 2, 3, 4, \dots$ - tam müsbət ədədlərdir.

Bor postulatı sadə atom – hidrogen atomu və hidrogenəbənzər ionlar (yalnız bir elektrona malik olanlar) üçün stasionar orbitlərin radiusunu və bu hallarda elektronun enerjisini hesablamağa və sonra onların buraxma və udma spektrləri haqqında nəticəyə gəlməyə imkan verir .

Bor nəzəriyyəsi ilk dəfə olaraq hidrogen atomu və hidrogenəbənzər ionların udma və buraxma spektrlərini düzgün izah edərək, atom və molekulyar səviyyədə baş verən hadisələri izah etmiş və bütün kvant mexanikasının sonrakı inkişafı üçün düzgün istiqamət göstərmişdir.

Beləliklə, müəyyən edilmişdir ki, atomlar tərəfindən elektromaqnit şüa kvantlarının buraxılması elektronların daha yüksək

enerji səviyyələrindən daha aşağı enerji səviyyələrinə, elektro- maqnit şüa kvantlarının udulması isə elektronların aşağı enerji səviyyələrindən daha yüksək enerji səviyyələrinə (şəraitə uyğun olaraq) keçidi zamanı baş verir [15].

Atomda elektronun enerjisi nüvənin yükündən Z_e və, uyğun olaraq, elementin sıra sayından Z asılı olduğundan, hər bir kimyəvi elementin və ya molekulun atomunun mümkün energetik halları toplusu individualdır. Buna görə də, atom və molekulların buraxma və udma spektrləri də individual olub, ancaq onların özlərinə məxsusdur. Bunun sayəsində buraxma və udma spektr- lərinə görə nümunələrin kimyəvi tərkibini təyin etmək olar. Spektral analizin praktiki tətbiqi əsasən əsasən bu nöqtəyi-nəzərə əsaslanır [16-21].

1.3. Seçmə qaydası

Optiki spektroskopiya optik spektrləri öyrənir. Atomların optik spektrləri, təbii ki, elektronların bir energetik səviyyədən digər energetik səviyyələrə keçidi ilə təyin edilir, belə keçidlər yalnız müəyyən enerji səviyyələri arasında mövcuddur və kvant mexanikasının xüsusi seçmə qaydası ilə müəyyən edilir. Seçmə qaydası özünü elektron spektrlərdə daha çox biruzə verir və yalnız bu qaydaya tabe olan elektron keçidləri udma zolaqlarını verə bilər, seçmə qaydası spektrdə udma zolağının intensivliyini təyin edir. Elektron udma spektrlərində (EUS) elektron keçidlə- rinin intensivliyi onlarla tərtib dəyişə bilər, yəni ekstinksiya əm- salı $\varepsilon 10^5 \div 10^{-5}$ ($\lg \varepsilon 5 \div -5$) intervalında dəyişə bilər. Qadağan olunmamış keçidlər spektrdə intensiv ($\lg \varepsilon > 3$), qadağan olunmuş keçidlər isə zəif ($\lg \varepsilon < 2$) udma zolağına malikdirlər. Qismən qadağan olunmamış və ya qadağan olunmuş keçidlərdə $\lg \varepsilon$ aralıq qiymət alır.

Elektron spektrləri üçün aşağıdakı **seçmə qaydaları** müəyyən edilmişdir:

1. **Simmetriyaya görə** seçmə qaydası: elə elektron keçidlərinə icazə verilir ki, bu keçidlər zamanı təmiz elektron keçidlərinin matrisa elementi dəyişir, bu öz növbəsində keçiddə iştirak edən MO (molekulyar orbit) simmetriyasından və dipol momenti operatorundan asılıdır. Bu qaydaya görə qadağan olunmamış keçidlər üçün həyəcanlanmış halın simmetriyası keçid momentinin komponentlərindən birinin simmetriyası ilə üst-üstə düşür. Belə ki, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ və $\pi \rightarrow \pi^*$ qadağan olunmamış, $n \rightarrow \sigma^*$ və $n \rightarrow \pi^*$ isə qadağan olunmuş keçidlərdir. Lakin simmetriya mərkəzinə malik olan molekullar üçün seçmə qaydası xüsusi yanaşmanı tələb edir: simmetriya mərkəzinə nisbətən müxtəlif simmetrik hallar arasındakı keçidlərə icazə verilir: $g \rightarrow u$ və $u \rightarrow g$, $g \rightarrow g$ və $u \rightarrow u$ keçidləri qadağan olunmuşdur.

2. **Lokal simmetriyaya görə** seçmə qaydası (sadələşdirilmiş, təqribi nəticələr): fəzada bir-birini örtən simmetrik orbitallar arasında keçidlərə icazə verilir (məsələn, buna misal olaraq, MO-ın dolmuş və boş elektron buludlarının paralel və ya buna yaxın olan $\pi \rightarrow \pi^*$ və $1\pi \rightarrow \pi^*$ keçidlərini göstərmək olar); əgər orbitallar ortoqonaldırlarsa, onların arasında keçidlər qadağandır (məsələn, buna C=O, C=S, C=N, NO qruplarına məxsus olan birləşmələrdəki $n \rightarrow \pi^*$ keçidlərini göstərə bilərik).

Simmetriyaya görə seçmə qaydası vibronik qarşılıqlı təsirin, kompleks birləşmələrin mərkəzi ionları üçün isə liqand sahəsinin təsirindən pozula bilər.

Spinə görə seçmə qaydası: energetik səviyyələr arasında spin kvant ədədi dəyişməz qalan ($\Delta S=0$) keçidlərə icazə verilir, yəni elektronun spini dəyişən keçidlər qadağandır. Üzvi molekulların əksəriyyətinin əsas halı (S_0) sinqlet haldır (bu halda bütün elektronlar cütləşmişdir), onun qadağan olunmamış keçidlərinə $S_0 \rightarrow S_1$, $S_0 \rightarrow S_2$ və s., qadağan olunmuş keçidlərinə isə sinqlet-triplet keçidlər ($S_0 \rightarrow T_1$) aiddir.

Spinə görə qadağan olunmuş keçidlərdə udma zolağının intensivliyi $lg\epsilon$ -nin $0 \div -5$ intervalında dəyişən qiymətləri ilə xarakterizə olunur. Lakin, ağır metal kompleksləri üçün spin-

orbital qarşılıqlı təsirin nəticəsində belə keçidlər zamanı lge ~2 qiymətini ala bilər [16]

3. **Həyəcanlanmış elektronların sayına görə** seçmə qaydası: birdən artıq elektronun həyəcanlanması baş verən keçidlər qadağandır. Yəni spektrdə birelektronlu keçidlər iki və daha çox elektronlu keçidlərə nisbətən olduqca intensivdirlər.

UB-spektrlərdə ən intensiv ($\epsilon \sim 10^4$) udma zolaqları yükün daşınması ilə əlaqədar olan zolaqlardır.

4. **Müxtəlif multipletliyə görə:** Müxtəlif multipletliyə malik halların arasında keçid qadağandır. Multipletlik elektronların ümumi spini ilə təyin edilir. Elektron spektroskopiyasında ancaq sinqlet (S) və triplet (T) hallardan bəhs edilir. Halı göstərən simvolun sol tərəfində yuxarıda multipletlik qeyd olunur: məsələn, $^1B_{2u}$, $^3B_{3u}$.

Multipletliyə görə seçmə qaydasına əsasən S→S keçidlərinə icazə verilir, S→T isə qadağan olunmuşdur (əsas hal həmişə sinqletdir).

Optiki keçidlər orbital kvant ədədi vahid qədər dəyişdikdə ($\Delta l = \pm 1$, l –orbital kvant ədədidir) və atomun elektron halının spini S dəyişməz qaldıqda ($\Delta S = 0$) baş verir. Lakin seçmə qaydasına görə qadağan olunmuş keçidlərin baş vermə ehtimalı qadağan olunmamış keçidlərin olması ehtimalından kifayət qədər (təqribən $10^4 - 10^6$ dəfə) azdır. Spektral xətlərin intensivliyi vahid zamandakı optiki keçidlərin miqdarı ilə, başqa sözlə, bu keçidlərin ehtimalı ilə düz mütənasib olduğundan, qadağan olunmamış keçidlərə uyğun spektral xətlərin intensivliyi qadağan olunmuş keçidlərə uyğun gələn spektral xətlərin intensivliyindən həmişə böyük olur.

Kvant mexanikasında seçmə qaydası və keçidlərin intensivliyi uyğun gələn energetik hallar arasındakı molekul keçidlərinin əsasında izah olunur və onların keçid ehtimalı ilə əlaqədardır. Keçid ehtimalı keçid momentinin kvadratı $/M^2$ ilə təyin edilir. Keçid momenti belə ifadə olunur:

$$M = \int \psi'^* \mu \psi' d\tau \quad (1.25)$$

burada ψ'^* və ψ'' -yuxarı və aşağı halların dalğa funksiyaları, μ – elektrik momenti operatoru, $d\tau$ – fəza faza elementidir (bunun barəsində aşağıda ətraflı məlumat verilir).

Qeyd edək ki, adları çəkilən seçmə qaydalarının verilməsində yalnız elektron dalğa funksiyasından istifadə edilmişdir, bu qaydaların irəli sürülməsi zamanı rəqsi və fırlanma dalğa funksiyaları, spin-orbital və spin-spin qarşılıqlı təsirlər nəzərə alınmamışdır. Real molekulların spektrlərində qadağan olunmuş keçidlərə aid udma zolaqları kiçik intensivliyə malik udma zolaqları kimi qeydə alınır ($f < 0.01$).

1.4. Molekulyar spektrlər

Molekulyar spektrlər – sərbəst və ya öz aralarında zəif rabitələrlə birləşmiş molekullara aid işığın buraxılma və udulması, həmçinin, işığın kombinasiyon səpilməsi prosesinə uyğun optiki spektrlərdir [17]. Bu tip spektrlər mürəkkəb struktura malikdirlər, onlar, adətən, işığın molekul tərəfindən udulması və buraxılması zamanı udma və buraxma spektrlərində qeydə alınan zolaqlar şəklindədir. Lakin işığın rekombinasiyon səpilməsinin nəticəsində UB-, görünən və yaxın İQ-spektral sahələrdə çox və ya az miqdarda ensiz zolaqlar yığımları müşahidə edilir. Molekulyar spektrlərin strukturları müxtəlif molekullar üçün fərqlidir, bu strukturlar molekulda atomların sayı artdıqca mürəkkəb bir xarakter alır. Olduqca mürəkkəb molekullar üçün ultrabənövşəyi spektr bir neçə enli bütöv zolaqdan ibarət olur, belə molekulların spektrləri birbirinə oxşardır.

Molekulyar spektrlər enerji səviyyələri arasındakı kvant keçidlərinin nəticəsində meydana çıxır. Əgər əsas və həcanlanmış səviyyələrin enerjilərini, uyğun olaraq, E_1 və E_2 ilə işarə etsək, onda

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (1.26)$$

burada hv-udulan fotonun səviyyələr arasında keçidi zamanı buraxdığı enerji, ν -tezlik, h isə Plank sabitidir. Kombinasiyon səpilmə zamanı hv-enerjisi molekula düşən və səpilən işıq fotonları enerjilərinin fərqinə bərabərdir. Molekulyar spektrlər xətti atom spektrlərinə nisbətən olduqca mürəkkəbdirlər ki, bu molekulda atomdakına nisbətən daxili hərəkətin daha mürəkkəb olması ilə xarakterizə olunur. Molekulda elektronların hərəkəti ilə yanaşı, tarazılıq vəziyyəti ətrafında nüvənin rəqsi hərəkəti (daxili və ətrafdakı elektronlarla birlikdə) və molekulun fırlanma hərəkəti də baş verir. Bu üç hərəkət növünə (elektron, rəqsi və fırlanma) üç tip spektr uyğun gəlir.

Kvantlana bilən bu növ hərəkətlər diskret məna kəsb edirlər və uyğun gələn kvant ədədləri ilə xarakterizə olunurlar. Atomların tarazılıq vəziyyətinə nisbətən onun nüvəsinin rəqsi hərəkəti və molekulun bütövlükdə onun kütlə mərkəzindən keçən ox ətrafında fırlanma hərəkəti də baş verə bilər:

$$E_{\text{mol.}} = E_{\text{el.hər.}} + E_{\text{rəqsi hər.}} + E_{\text{fir.}} \quad (1.27)$$

Qiymətləndirmə sırasında

$$E_{\text{el.hər.}} : E_{\text{rəqsi hər.}} : E_{\text{fir.}} = 1 : \sqrt{m/M} : mM_1 \quad (1.28)$$

Burada m –elektronun kütləsi, M –molekuldakı atom nüvələrinin kütlə sırasıdır, yəni $m/M \sim 10^{-3} - 10^{-5}$ -dir. Deməli, elektronun hərəkət enerjisi nüvənin rəqsi hərəkət enerjisindən, sonuncu isə molekulun fırlanma hərəkəti enerjisindən olduqca böyükdür, yəni aşağıdakı ifadəni yazmaq olar:

$$E_{\text{el.hər.}} \gg E_{\text{rəqsi hər.}} \gg E_{\text{fir.}} \quad (1.29)$$

Adətən $E_{\text{el.hər.}}$ bir neçə eV tərtibindədir (bir neçə yüz kC/mol), $E_{\text{rəqsi hər.}} \sim 10^{-2} - 10^{-1}$ eV; $E_{\text{fir.}} \sim 10^{-5} - 10^{-3}$ –dür.

Molekulun enerji səviyyələri sistemi (1.29) -a uyğun olaraq bir-birindən uzaqda yerləşən elektron səviyyələri toplusundan ibarətdir ($E_{\text{rəqsi hər.}} = E_{\text{fir.}} = 0$ olduğu halda $E_{\text{el.hər.}}$ müxtəlif qiymətlər alır); ($E_{\text{el.hər.}} \text{ və } E_{\text{fir.}} = 0$ qiymətlərində $E_{\text{rəqsi hər.}}$ müxtəlif qiymətləri olur).

Enerjinin verilmiş elektron səviyyəsinin ən vacib xarakteristikalarından biri kvant ədədinin (ι) qiymətidir ki, o molekulda olan bütün elektronların tam spin momentinin mütləq qiymətini xarakterizə edir. Qaydaya görə, kimyəvi stabil molekullar cüt sayda elektronlara malikdir və əsas elektron səviyyəsi üçün kvant ədədinin tipik qiyməti $\iota = 0$, həyəcanlanmış hallar üçün isə $\iota > 1$ -dir. Molekulda qarşılıqlı təsirin olmasının nəticəsində $\chi = 2\iota + 1 = 3$ sayda yarım səviyyə yarana bilər. Lakin, qaydaya görə, sərbəst radikallar tək sayda elektronlara malikdirlər, onlar üçün $\iota = 1/2, 3/2, \dots$ və həm əsas, həm də həyəcanlanmış səviyyələr üçün $\iota = 1/2$ -dir (qoşa səviyyələr $\chi = 2$ sayda yarım səviyyələrə parçalanırlar).

Simmetriya oxu (sonsuz tərtibli) bütün atomlarının nüvəsindən keçən ikiatomlu və xətti üçatomlu molekullar üçün elektron səviyyələri kvant ədədinin λ – qiyməti ilə xarakterizə olunur, bu qiymətlər molekulun oxu üzrə bütün elektronların tam orbital momentinin proyeksiyasının tam qiymətini təyin edir. $\lambda = 0, 1, 2, \dots$ səviyyələri, uyğun olaraq, $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ ilə işarə olunur, χ -nın qiyməti isə solda yuxarıda göstərilir (məsələn, $^3\Sigma, ^2\Pi, \dots$). Simmetriya mərkəzinə malik olan molekullar (məsələn, CO_2 və C_6H_6) üçün bütün elektron səviyyələri g və u işarələri ilə göstərilən cüt və tək səviyyələrə bölünür, bu bölünmənin xarakteri molekulun simmetriya mərkəzində dönməsi zamanı onun dalğa funksiyasının işarəsinin saxlanılıb- saxlanılmamasından asılıdır.

Elektronların hərəkət enerjisi n və ι kvant ədədləri ilə, rəqsi və fırlanma hərəkətləri isə, uyğun olaraq, v və j kvant ədədləri ilə xarakterizə olunur.

Rəqsi və kiçik fırlanma yarım səviyyələrinin olması hər bir elektron halının yanında rəqsi-fırlanma hallarından ibarət bütöv zonanın əmələ gəlməsinə səbəb olur, həm də, adi şəraitlərdə bu nəticədə molekulun enerji səviyyələrinin strukturu atomun energetik səviyyələr strukturuna nisbətən kifayət qədər mürəkkəbləşmiş olur. Hər bir elektron halının ($n = 1, 2, 3, \dots$) özünün rəqsi zonalarının aşağı yarım səviyyələri daha yaxşı “dolmuşdur”.

Rəqsi enerji səviyyələrini ($E_{\text{rəqsi hər.}}$ -in qiyməti) təxminən harmonik hesab edilən rəqsi hərəkətin kvantlanması yolu ilə tapmaq olar. Sadə ikiatomlu molekul halında (nüvələrarası məsafənin r dəyişməsinə uyğun gələn bir sərbəst rəqsi dərəcə) ona harmonik *ossilyator* kimi baxılır; onun kvantlanması bir-birindən bərabər məsafədə yerləşən enerji səviyyələrini verir:

$$E_{\text{кoл}} = h\nu_e (\nu + 1/2), \quad (1.30)$$

burada ν_e – molekulun harmonik rəqslərinin əsas tezliyi, $\nu = 0, 1, 2, \dots$ qiymətlərinə bərabər olan rəqsi kvant ədədidir.

N ($N \geq 3$)- atomdan təşkil olunmuş və f rəqsi sərbəstlik dərəcəsinə (xətti və qeyri-xətti molekullar üçün, uyğun olaraq, $f = 3N-5$ və $f = 3N-6$) malik olan çoxatomlu molekulların hər bir elektron halı üçün ν_i ($i = 1, 2, 3, \dots, f$) tezlikli $f_{i,n}$ normal rəqs tezlikləri toplusu alınır və mürəkkəb rəqsi səviyyələr sistemi belə bir tənliklə ifadə olunur:

$$E_{\text{кoл}} = \sum h\nu_i (\nu_i + 1/2), \quad (1.31)$$

Burada $\nu_i = 0, 1, 2, \dots$ – uyğun gələn rəqsi kvant ədədləridir.

Əsas elektron halında normal rəqs tezlikləri toplusu molekulun ən vacib xarakteristikalarından biri olub, onun kimyəvi quruluşundan asılıdır. Müəyyən normal rəqsdə molekulun bütün atomları və ya onların bir hissəsi iştirak edir; bu zaman atomlar eyni bir tezliklə ν_i harmonik rəqsi başa vururlar, lakin bu zaman

rəqsin formasını təyin edən amplitudlar müxtəlif olur. Normal rəqsləri formalarına görə valent (bu rəqs zamanı rabitə xətlərinin uzunluğu dəyişir) və deformasiya (kimyəvi rabitələrin arasındakı bucaq – valent bucağı dəyişir) rəqslərinə bölünür. Aşağı simmetriyaya malik olan molekullar (2-ci tərtibdən yuxarı simmetriya oxuna malik deyillər) üçün müxtəlif tezlikli rəqslərin sayı 2-dir və bütün rəqslər stabil olub, eyni tezliklidir, daha böyük simmetriyalı molekullar isə yeni əmələ gələn, iki və üçqat həyəcanlı rəqslərə malikdirlər (tezlik parametri üzrə iki və ya üç rəqs üst-üstə düşür). Məsələn, qeyri-xətti üçatomlu H_2O molekulu üçün $f = 3$ -dür, bu molekul üçün üç həyəcanlanmamış, stabil rəqsin (iki valent və bir deformasiya) olması mümkündür. Daha çox simmetrikiyə malik olan xətti üçatomlu CO_2 molekulu üçün $f = 4$ -dür, bu molekul iki həyəcanlanmamış, stabil rəqsə (valent) və bir ikiqat həyəcanlı (deformasiya) rəqsinə malikdir. Yüksəksimmetrikli müstəvi C_6H_6 molekulu üçün $f = 20$ alınır – eyni tezliyə malik, stabil və 10 ikiqat həyəcanlanmış rəqs; bunlardan 14 rəqs molekul müstəvisində (8 valent və 6 deformasiya) və 6-sı bu müstəviyə perpendikulyar olaraq (qeyri-müstəvi deformasiya rəqsləri) baş verir. Daha da böyük simmetriyalı tetraedrik molekul CH_4 üçün $f = 9$ -dur, bu rəqslərdən biri həyəcanlanmamış, stabil (valent), biri ikiqat həyəcanlı (deformasiya) və ikisi üçqat həyəcanlı (bir valent və bir deformasiya) rəqslərdir.

Molekula müəyyən inersiya momentinə malik olan bərk cisim kimi baxmaqla, enerjinin fırlanma səviyyələrini fırlanma hərəkətinin kvantlanması yolu ilə tapmaq olar.

Sadə halda ikiatomlu və ya xətti çoxatomlu molekul üçün fırlanma enerjisi belə təyin olunur:

$$E_{\text{fir.}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{M^2}{I} \quad (1.32)$$

burada I – molekulun oxuna perpendikulyar oxa nisbətən molekulun inersiya momenti, M isə hərəkət miqdarının fırlanma momentidir. Kvantlanma qaydasına uyğun olaraq

$$M^2 = \frac{h^2}{4\pi^2} J(J+1) \quad (1.33)$$

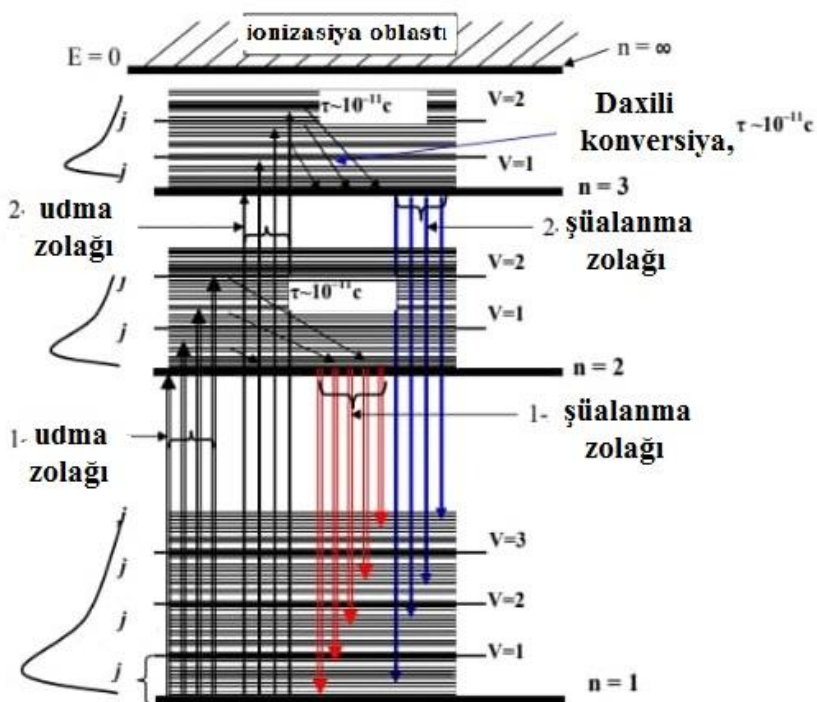
burada fırlanma kvant ədədi $J = 0, 1, 2, \dots$ -dir və, uyğun olaraq, E_{fir} üçün belə bir tənlik alınır :

$$E_{\text{fir}} = \frac{h^2}{4\pi^2 I} J(J+1) = hBJ(J+1) \quad (1.34)$$

$$B = \frac{h^2}{4\pi^2 I}$$

fırlanma sabiti olub, enerji səviyyələri arasındakı məsafənin miqyasını təyin edir, göstərilən məsafə nüvənin kütləsi və nüvələrarası məsafə böyüdükcə azalır. Şəkil 1.5-də hər bir elektron-rəqsi səviyyə üçün fırlanma səviyyələri göstərilmişdir.

Molekulun aşağı energetik səviyyələrdən yuxarı səviyyələrə keçidi molekul tərəfindən enerjinin udulması, yuxarı səviyyələrdən aşağı səviyyələrə keçidi isə elektromaqnit dalğalarının buraxılması ilə baş verir.



Şək.1.5. Molekulun energetik səviyyələr diaqramı

Molekulun elektron hallarının toplusu onun elektron buludunun xüsusiyyətləri ilə müəyyən olunur. Prinsipcə $E_{el.hər.}$ qiymətini kvant kimyası metodları ilə hesablamaq olar, lakin bu məsələ, yalnız, təxmini metodların köməyiylə nisbətən sadə molekullar üçün həll edilə bilər. Molekulun elektron səviyyələri (elektron enerji səviyyələrinin yerləşməsi və onların xarakteristikaları) haqqında lazımi məlumatı onun kimyəvi strukturunu öyrənməklə əldə etmək olar.

1.4.1. Udma və buraxma spektrlərinin əmələ gəlmə sxemi

Udma adətən əsas halın ən aşağı, daha çox dolmuş yarım-səviyyələrindən bütöv zonanı yaradan yuxarı elektron səviyyələrinin istənilən rəqsi-fırlanma yarım-səviyyələrinə keçidi zamanı olur, bu səbəbdən molekulların udma spektrlərində atomlarda olduğu kimi ayrı-ayrı xəttlər deyil, geniş spektral udma zolaqları müşahidə olunur.

Birinci udma zolağı əsas səviyyədən 1-ci həyəcanlanmış elektron halının müxtəlif rəqsi-fırlanma yarım-səviyyələrinə keçidlərə uyğun gəlir. İkinci udma zolağı əsas səviyyədən 2-ci həyəcanlanmış elektron halının müxtəlif rəqsi-fırlanma yarım-səviyyələrinə keçidlərə uyğun gəlir və s. (şək.1.5).

Molekul həyəcanlanmış rəqsi-fırlanma səviyyələrində uzun müddət qala bilmir və o 10^{-11} - 10^{-12} saniyyə müddətində bu elektron halının energetik baxımdan daha əlverişli olan ən aşağı rəqsi-fırlanma yarım-səviyyələrinə şüalanmadan keçidlər edir ki, bu hadisə **daxili konversiya** hadisəsi adlanır.

Daxili konversiya nəticəsində **elektromaqnit kvantlarının buraxılması** həyəcanlanmış halların **ən aşağı** yarım-səviyyələrindən aşağı (başlıca olaraq, əsas hal) elektron hallarının istənilən yarım-səviyyəsinə keçid zamanı baş verir. Nəticədə **buraxma zolaqları** (lüminessensiya) əmələ gəlir - birinci, ikinci və s., onların tezliyi udma zolaqlarının tezliyi ilə üst-üstə düşür. Udma zolaqlarının maksimumlarına nisbətən uyğun gələn lüminessensiya zolaqlarının maksimumları **az tezliklər istiqamətində (daha uzun-dalğalı spektral sahəyə doğru)** sürüşmüş olur – molekulyar spektrlərin bu qanunauyğunluğu **Stoks qaydası** adı ilə məlumdur.

1.4.2. Molekulyar spektrlərin növləri

Molekulun enerji səviyyələri arasında müxtəlif növ keçidlərin olması müxtəlif tip molekulyar spektrlərin yaranmasına səbəb olur. (1.26) və (1.27) ifadələrinə uyğun olaraq

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \Delta E_{\text{elek.hər.}} + \Delta E_{\text{rəq.}} + \Delta E_{\text{fir.hər.}} \quad (1.35)$$

burada $\Delta E_{\text{elek.hər.}}$, $\Delta E_{\text{rəq.}}$ və $\Delta E_{\text{fir.hər.}}$ – elektron, rəqsi və fırlanma enerjilərinin dəyişməsi aşağıdakı şərtə tabe olur:

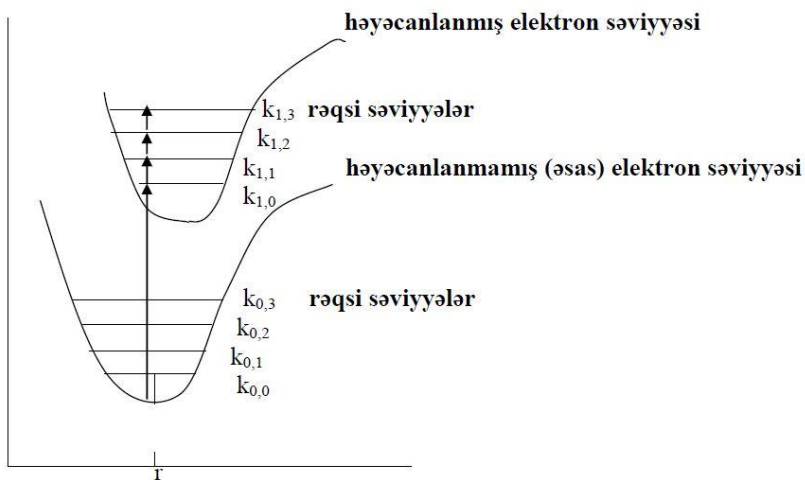
$$\Delta E_{\text{elek.hər.}} \gg \Delta E_{\text{rəq.}} \gg \Delta E_{\text{fir.hər.}} \quad (1.36)$$

Səviyyələr arasındakı məsafənin tərtibi (1.29) şərtini ödəyən $E_{\text{elek.hər.}}$, $E_{\text{rəq.}}$ və $E_{\text{fir.hər.}}$ enerjilərindəki kimidir.

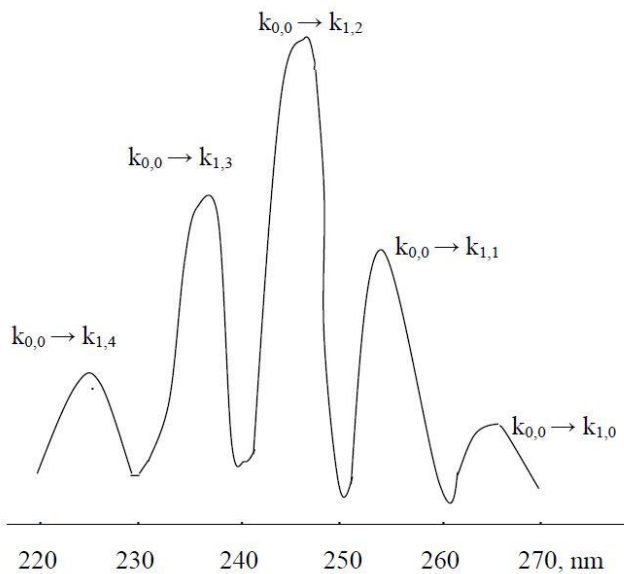
$\Delta E_{\text{elek.hər.}} \neq 0$ olduqda molekulyar spektr görünən və UB-spektral sahələrdə meydana çıxır. Adətən, $\Delta E_{\text{elek.hər.}} \neq 0$ halında $\Delta E_{\text{rəq.}} \neq 0$ və $\Delta E_{\text{fir.hər.}} \neq 0$; verilmiş $\Delta E_{\text{elek.hər.}}$ olduğu zaman müxtəlif $\Delta E_{\text{rəq.}}$ –yə müxtəlif rəqsi zolaqlar, verilmiş $\Delta E_{\text{elek.hər.}}$ və $\Delta E_{\text{rəq.}}$ enerji fərqləri olduğu halda isə müxtəlif $\Delta E_{\text{elek.hər.}}$ müxtəlif fırlanma xəttləri uyğun gəlir və sonuncu halda xarakterik zolaqlı struktur yaranır.

$\Delta E_{\text{elek.hər.}}$ verilmiş qiymətində ($\nu_{\text{elek.hər.}} = \Delta E_{\text{elek.hər.}}/h$ tezlikli təmiz elektron keçidinə uyğun gələn) spektrdəki bütün zolaqlar zolaqlar sistemini əmələ gətirir; keçidlərin nisbi ehtimallarından asılı olaraq ayrı-ayrı zolaqların intensivliyi müxtəlifdir (keçid ehtimalları kvantmexaniki metodlarla təxmini hesablanıla bilər). Mürəkkəb molekullar üçün göstərilən zolaqlar sistemində zolaqlar bir-birini örtərək bir neçə geniş zolağı və ya bütöv bir zolağı əmələ gətirə bilər. Üzvi birləşmələrdə xarakterik diskret zolaqlar onların donmuş məhlullarında müşahidə edilir (Şpolski effekti).

Aşağıda energetik diaqramda elektron keçidləri və onlara uyğun gələn udma zolaqları verilmişdir:



r - nüvələrarası məsafədir.



Şəkil 1.6. Elektron, rəqsi keçidlər və onlara uyğun udma zolaqları

$\Delta E_{\text{elek.hər.}} = 0$, a $\Delta E_{\text{rəq.}} \neq 0$ olduqda molekulyar spektrlər yaxın (bir neçə mkm-ə kimi) və orta (bir neçə on mkm) İQ-spektral sahəsində, adətən, udma və ya buraxma zolaqları şəklində, həmçinin, işığın kombinasiyon səpilməsi zamanı müşahidə edilir. Qaydaya görə, eyni zamanda $\Delta E_{\text{fir.hər.}} \neq 0$ və verilmiş $E_{\text{rəq.}}$ -də ayrı-ayrı fırlanma xəttlərinə parçalanan rəqsi zolaqlar alınır. Molekulyar spektrlərdə ən intensiv zolaqlar $\Delta \nu = \nu_2 - \nu_1 = 1$ olduqda ($\Delta \nu_k = \nu_{2k} - \nu_{1k} = 0$, $k \neq i$ olduqda çoxatomlu molekul üçün — $\Delta \nu_i = \nu_{2i} - \nu_{1i} = 1$) alınır.

Bu **seçmə qaydaları** yalnız harmonik rəqslər üçün ciddi yerinə yetirilir (digər keçidlərin mövcud olmasına qadağa qoyulmuşdur); anharmonik rəqslərə aid $\Delta \nu > 1$ (obertonlar) olan udma zolaqları meydana çıxır ki, onların intensivliyi, adətən, azdır və $\Delta \nu$ böyüdükcə azalır.

$\Delta E_{\text{elek.hər.}} = 0$ və $\Delta E_{\text{rəq.}} = 0$ şərti ödənildikdə təmiz fırlanma rəqslərinə uyğun molekulyar spektr alınır. Bu spektrlər uzaq (yüzlərlə mkm) İQ-spektral sahəsində, xüsusən də, mikrodalğa oblastında, həmçinin, kombinasiyon səpilmədə udma zamanı müşahidə edilir. İkiatomlu və xətti çoxatomlu molekul (həmçinin, kifayət qədər simmetrik qeyri-xətti çoxatomlu molekul) olduğu halda, tezlik şkalasında bu xətlər udma spektrlərində aralarında interval $\Delta \nu = 2B$ və kombinasiyon səpilmə spektrlərində aralarında interval $\Delta \nu = 4B$ olmaqla bir-birinə nisbətən bərabər məsafədə yerləşirlər.

Molekulların spektrlərində ayrı-ayrı xətlərin tezliyi də, həmçinin, Bor postulatına görə təyin olunur:

$$\nu = (E_{\text{mol.2}} - E_{\text{mol.1}}) / h = \Delta E_{\text{el.}} + \Delta E_{\text{rəqs.}} + \Delta E_{\text{fir.}} / h \quad (1.37)$$

UB-, görünən və ya yaxın İQ- spektral sahələrdə keçidlərin enerjisi 1000 – 120 kC/mol (240-30 kkal/mol) olduğundan, belə enerjilərin udulması, həm də, rəqsi və fırlanma hallarının dəyişməsinə gətirir. Deməli, molekul bir energetik səviyyədən digərinə keçdikdə hər üç enerji növü dəyişir. Belə spektrlər **elektron- rəqsi-fırlanma spektrləri** və ya sadəcə olaraq, **elektron** (bu enerji

ən böyük olduğundan) **spektrlər** adlanır, bu spektrlərdə udma zolaqlarının və xəttlərin yeri molekul və atomların müxtəlif elektron halları arasındakı enerji fərqləri ilə müəyyən olunur. Bu UB-spektral sahədə neytral, bir və ikiqat ionlaşmış atomların rezonans xəttləri, həmçinin, dəfələrlə ionlaşaraq həyəcanlanmış atomların spektral xəttləri yerləşir. Əksər yarımkeçirici maddələrin elektronlarının valent zonadan keçirici zonaya birbaşa keçidi ilə əlaqədar olan udma zolaqları yaxın UB- spektral sahədə yerləşir.

Bəzi birləşmələrin durulaşdırılmış məhlullarında və buxar halında elektron keçidlərinə uyğun gələn zolaqlar rəqsi və fırlanma strukturlarına malikdirlər, bu həyəcanlanmış elektron halında rəqsi və fırlanma enerjilərində dəyişikliyin olduğunu göstərir.

Elektron spektrlərindən **tədqiq edilən maddələrin strukturlarının öyrənilməsində, kimyəvi reaksiyaların kinetikasının tədqiqində**, həmçinin, optiki sıxlığı ölçməklə **həll olmuş maddənin konsentrasiyasının hesablanması** istifadə olunur.

Elektromaqnit şüaları maddədən keçərsə, onların bir hissəsi udulur, udulma müxtəlif tezliklərdə (dalğa uzunluqlarında) və miqdarlarda baş verir. **Maddənin udma əmsalının şüanın tezliyi və ya dalğa uzunluğundan asılılığına bu maddənin udma spektri (absorbsiya spektri) deyilir.** Udma spektrləri makromolekulun xassələri və onun digər molekullarla qarşılıqlı təsiri haqqında məlumat almağa imkan verir. Çünki, spektrlərdə udma zolaqlarının forması, yeri, maksimumların intensivliyi və s. şüaüdan molekulun ətrafındakı zərrəciklərlə, mühitlə (təzyiq, temperatur, şüa və s.) qarşılıqlı təsirdən asılıdır.

Bununla yanaşı, hər hansı bir maddə müəyyən şəraitdə elektromaqnit şüasını buraxa bildiyindən, o özünün müəyyən buraxma spektrinə malikdir. **Maddənin elektromaqnit şüa intensivliyinin tezlik və ya dalğa uzunluğundan asılılığı bu maddənin buraxma spektri (emissiya spektri) adlanır.**

Elektron buraxma spektrləri, həm də, lüminessensiya spektrləridir.

UB-spektral sahədə, həm də, molekulun elektron-rəqsi zolaqları yerləşir.

Molekulun **rəqsi-fırlanma spektrləri** (sadəcə olaraq, **rəqsi** spektrlər) yalnız **udmada** müşahidə olunur, bu zaman elektronun hərəkət enerjisi dəyişməz qalır, yəni $\Delta E_{el.} = 0$ olur, lakin **əsas** elektron halı hüdudunda molekulun rəqsi və fırlanma enerjiləri dəyişir. Bu spektrlər infraqırmızı spektral sahədə yerləşir və onlar bir-biri ilə örtülən udma zolaqları şəklindədir.

Rəqsi strukturlar yalnız aşağı temperaturalarda meydana çıxır; adı şəraitlərdə o diffuz, yəni qeyri-hamar spektrin yaranmasına səbəb olur ki, bundan kimyəvi analiz və tədqiqatlarda (molekulun elektron halının öyrənilməsində, əvəzedicilərin aromatik birləşmələrin kimyəvi xassələrinə təsirinin tədqiqində, kimyəvi rabitələrin növünün müəyyənləşdirilməsində və s.) geniş istifadə edilir. Bu tədqiqatların əsasını spektrdə qeydə alınan UB-udma zolaqlarının müəyyən keçidlərə aid olması təşkil edir. Adətən “UB- spektroskopiya” termini altında, məhz, spektroskopiyanın bu oblastı başa düşülür.

Hər bir maddənin buraxma və udma spektri, yalnız, maddənin özünə aiddir və onun “pasportudur”. Bu səbəbdən də maddə və ya maddələr qarışıqlarının buraxma və ya udma spektrlərini yazmaqla, həmin maddənin tərkibini, strukturunu və qarışıqdakı komponentlərin miqdarını təyin etmək olar, yəni keyfiyyət və kəmiyyət baxımdan spektral analizi yerinə yetirmək mümkündür.

Rəqsi spektrlər molekulun valent rabitələrinin enerjisi, molekullararası qarşılıqlı təsir enerjisi, molekulun strukturundakı uyğunluq və dəyişikliklər haqqında məlumat verdiyindən, onlardan molekulların spektral tədqiqində istifadə edilir.

Ultrabənövşəyi, görünən və infraqırmızı diapazondakı spektrlər **optik spektrlər** adlanır. Atom və molekulların spektrləri onların energetik hallarını (əlaqə enerjiləri) əks etdirir, bu səbəbdən maddələrin optik spektrləri atom və molekullarda kimyəvi rabitələrin dəyişməsinə, o cümlədən də, molekula təsir edən xarici amillərə (ışığa, elektrik və maqnit sahələrinin təsirinə və s.) qarşı olduqca həssasdırlar.

Molekulun **fırlanma spektrləri** eyni bir elektron – rəqsi halın fırlanma yarım səviyyələri arasındakı keçidlər zamanı əmələ gəlir, belə ki, əgər $\Delta E_{el.} = 0$, $\Delta E_{rəqs.} = 0$ və $\Delta E_{rəqs.} \neq 0$ isə bu spektrlər, yalnız, radi diapazonda müşahidə oluna bilər.

Qeyd etmək lazımdır ki, üzvi birləşmələrin tədqiqi üçün praktiki olaraq 195 ÷ 1000 nm spektral sahədən istifadə edilir.

1.4.3. Molekulyar səviyyələr arasındakı keçidlər və onların təsnifatı

Üzvi birləşmələrdə UB- və görünən spektral sahələrdə şüanın udulması bir və çoxsaylı rabitələrin valent elektronlarının (σ - və π - elektronlar) və tək heteroatom cütlərinin elektron (n -elektronlar) keçidləri ilə əlaqədardır [22, 23].

UB-spektral sahədə atomların valent elektronlarının energetik səviyyələrinin arasındakı keçidlərin enerjisi 120-1198 kC/mol (1.77 – 6.2 eV)-dur. Bu enerji $\lambda = 100-800$ nm və ya $\nu = 16000 – 50000$ sm^{-1} uyğun gəlir.

UB-şüanın təsiri altında valent elektronları $h\nu$ fotonunu udaraq əsas səviyyədən həyəcanlanma səviyyələrinə keçir. Bu zaman molekul elektronun həyəcanlanmasının nəticəsində daha yuxarıda yerləşən rəqsi səviyyələrə keçid edir. UB –və görünən spektral sahələrdə energetik səviyyələr arasındakı enerji fərqi $\Delta E = 30-300$ kkal/mol arasında dəyişir. Bu enerjiyə rəqsi və fırlanma keçidlərinin (qaz fazalarda) malik olduqları 0,1-15 kkal/mol enerji də əlavə oluna bilər. Göstərilən enerji o qədər kiçikdir ki, o maye maddələrdə molekullararası güclü qarşılıqlı təsirin hesabına yaranan enerjinin və ya əsas maddənin molekulu ilə həlledicinin molekulu arasındakı qarşılıqlı təsir enerjisinin qiymətinə nəzərən nəzərə alınmaya bilər. Bu səbəbdən elektron udma spektrləri hamar əyrilər şəklində qeydə alınır və elektron –rəqsi keçidlərlə əlaqədardır (şək.1.6). Qeyd etmək lazımdır ki, elektron səviyyələri arasında keçid zamanı spin kvant ədədi sabit qalır (qadağan olunmayan keçidlər), yəni keçidlər eyni multipletliyə (sinqlet-sinqlet və ya triplet-triplet) malik olan səviyyələrin arasında baş

verir. Elektron keçidi prosesində elektronun spini dəyişməz qalır və bu keçid $\sim 10^{-16}$ saniyədə baş verir. **Frank-Kondon prinsipinə** görə belə sürətli elektron keçidi ($\sim 10^{-16}$ san) olduğu zaman nüvələrarası məsafə (atomların vəziyyəti) dəyişmir (rabitələrin rəqətmə müddəti $\sim 10^{-13}$ saniyədir) [24].

Əgər “kondon” yaxınlaşması üzrə optik keçidlər simmetriyaya görə qadağan olunmuşsa, onda udma və lüminesensiya zolaqlarının güzgü simmetriyası pozulmuş olur. Lakin ədəbiyyatda verilən anlayışlara görə elektron-rəqsi zolaqların forması üçün analitik ifadələrə rast gəlmək olmur.

Qeyd etmək lazımdır ki, elektron həyəcanlanmasının nəticəsində molekulun ən yüksək elektron səviyyəsindəki enerjisi onun **ionlaşma** enerjisidir. Bu enerji elektronu atomdan tam uzaqlaşdırmaq üçün kifayət edir. Digər tərəfdən, elektronun yerləşdiyi səviyyələrin sayı məhdud olduğundan, onun udduğu və verdiyi enerjinin miqdarı da məhduddur.

UB- və görünən şüaların udulması zamanı energetik səviyələr arasında baş verən elektron keçidləri molekulyar orbitallar nöqtəyi-nəzərindən və ya halların simmetriyasına uyğun olaraq təsnif edilə bilər. Belə ki, elektron keçidləri $\pi \rightarrow \pi^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ kimi işarələnilir (Kaş təsnifatı). Əsas orbitallardan uyğun gələn həyəcanlandırıcı orbitallara keçidlər $N \rightarrow V$ ($\pi \rightarrow \pi^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$), rabitə yaratmayan orbitallardan uyğun gələn həyəcanlandırıcı orbitallara keçidlər isə $N \rightarrow Q$ ($n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$) kimi işarələnilir (Malliken təsnifatı) [25].

Energetik halın simmetriyasının təyin edilməsi üçün hər bir orbitalın dalğa funksiyasının simmetriyasını bilmək lazımdır. Molekulun simmetriya elementlərinə görə dalğa funksiyasının çevrilməsinə baxıldıqda qrup nəzəriyyəsinə əsasən verilmiş MO-nun simmetriyanın hansı tipinə aid olmasını müəyyən etmək olar.

Hər bir molekulyar orbitalın əsas halında iki elektron olur, o həmişə tam simmetrikdir. Həyəcanlanma zamanı elektron əsas halın orbitallarının birindən hər-hansı bir həyəcanlanmış hal orbitalına keçid edir. Bu orbitalların simmetriyasını bilməklə həyəcanlanmış halın simmetriyasını təyin etmək olar.

Halların hansı növ simmetriyaya malik olduğunu bilmək üçün aşağıdakı işarələrdən istifadə edilir:

A – oxa nisbətən simmetriya;

B – oxa nisbətən antisimmetriya;

G – simmetriya mərkəzinə nisbətən simmetriya;

U – simmetriya mərkəzinə nisbətən antisimmetriya.

Məsələn, benzolun əsas halının simmetriyası A_{1g} , həyəcanlanmış hallarından birinin simmetriyası isə B_{2u} –dur; onda həyəcanlanmış hala keçid $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ kimidir.

Əgər iki və ya daha çox hallar eyni enerjiyə malikdirsə, onlar belə işarələnilir: E- ikiqat həyəcanlanmanı, T- üçqat həyəcanlanmanı göstərir.

Elektron spektrlərində udma zolaqları dalğa uzunluğu və intensivliklə xarakterizə olunur. Udma zolaqlarının yeri keçidlərin baş verdiyi hallar arasındakı enerji fərqi ilə müəyyən olunur və udma zolağı maksimumundakı maksimal dalğa uzunluğu $\lambda_{maks.}$ kimi yazıla bilər. Beləliklə, elektron spektrlərində udma zolağının yerini bilməklə, yalnız, iki halın nisbi enerjisini qiymətləndirmək olar. Molekul daxili və molekullararası qarşılıqlı təsirin nəticəsində udma zolaqlarının sürüşməsi əsas və həyəcanlanmış halların arasında enerji dəyişməsinin nəticəsində baş verir. Bu sürüşmə bir halın və ya hər iki halın enerjisinin dəyişməsi səbəbindən ola bilər. Əgər əsas və həyəcanlanmış halların enerjisi dəyişdiyi zaman hallar arasındakı enerji fərqi dəyişməz qalarsa, bu zaman spektrdə uyğun gələn udma maksimumunun yeri dəyişmir. Lakin göstərilən halda molekulda elektron buludunun paylanması ciddi dəyişikliklər ola bilər.

Udma zolağının maksimal dalğa uzunluğu nöqtəsində intensivlik molyar udma koeffisiyentinin ($\epsilon_{maks.}$ və ya $lg \epsilon_{maks.}$) qiyməti ilə xarakterizə olunur. Malliken udma zolağının intensivliyinin təyin edilməsi üçün ossilyator gücü (f) anlayışını irəli sürüb, bu güc aşağıdakı kimi təyin olunur:

$$f_{mn} = 4,315 \cdot 10^{-9} \int \epsilon \nu \quad (1.38)$$

burada $f_{\text{əd}v}$ – udma zolağının altındakı sahə ilə ölçülən inteqral intensivlikdir.

Ossilyatorun gücü aşağıdakı formulla hesablanır:

$$f_{\text{mn}} = \frac{8\pi^2 mc}{3h} \nu M_{\text{mn}}^2 \quad (1.39)$$

Burada M_{mn} – elektron keçidi zamanı dipol momentinin dəyişməsinə xarakterizə edən keçid momentidir; m - elektronun kütləsi; c - işığın sürəti; h -Plank sabitidir.

Keçid momentinin ilkin və son halların dalğa funksiyaları ilə əlaqəsi belədir:

$$M_{\text{mn}} = \int \psi_m M \psi_n d\tau \quad (1.40)$$

Burada ψ_m – ilkin halın dalğa funksiyası; ψ_n - son halın dalğa funksiyası; M – keçid operatorudur.

İnteqrallaşma çoxölçülü fəza həcminin bütün dəyişən elementləri üzrə yerinə yetirilir.

Keçid momenti M_{mn} x , y və z koordinatları üzrə tərkib hissələrinə ayrıla bilər, onda üç inteqrala baxılır: $\int \psi_m M_x \psi_n d\tau$, $\int \psi_m M_y \psi_n d\tau$ və $\int \psi_m M_z \psi_n d\tau$.

Bu inteqrallardan hər hansı biri sıfıra bərabər olmazsa, onda $f_{\text{mn}} \neq 0$ və keçid qadağan olunmamışdır. Qadağan olunmamış keçidlərə uyğun udma zolaqları üçün $f_{\text{mn}} = 1 - 0.1$ və $\lg \epsilon \geq 4$ -dür. Əgər bütün inteqrallar sıfıra bərabərdirsə, onda $f_{\text{mn}} = 0$ olur və keçid qadağan olunandır.

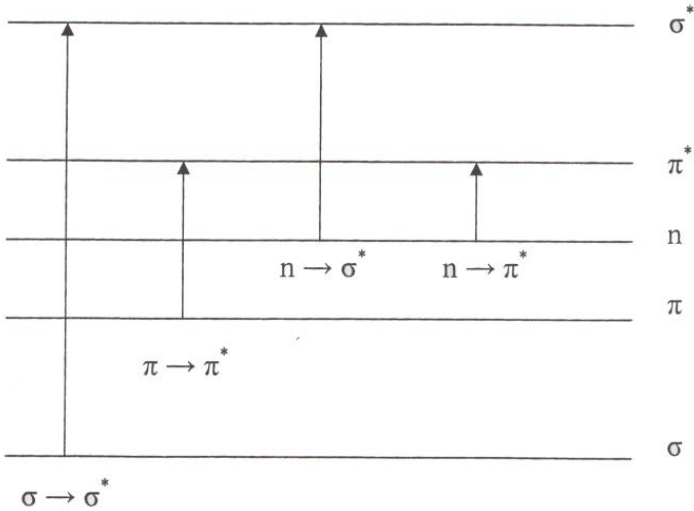
1.5. Elektron keçid səviyyələrinin təsnifatı

Kimyəvi birləşmələrin quruluşları və xassələri haqqında lazımi məlumatları atom, molekul və əmələ gələn makroskopik sistemlərin enerji səviyyələri və bu səviyyələrin arasındakı

keçidlərin spektroskopiya metodları ilə tədqiqi və öyrənilməsi verir.

Bildiyimiz kimi, molekulun əsas halında σ -, π - və n -orbitallar, qaydaya görə, elektronlarla tutulmuşdur, σ^* - və π^* -molekulyar orbitallar isə boşdur. Məhz buna görə də, elektro-maqnit şüalarının udulmasının nəticəsində elektronların tutulmuş orbitallardan boş orbitallara keçidi baş verir. Qeyd etmək lazımdır ki, bir çox üzvi birləşmə molekullarında UB-şüaların udulması seçici xarakter daşıyır, belə ki, elə işıq kvantları udulur ki, onların enerjisi əsas və həyəcanlanmış hallar arasındakı enerji fərqi (ΔE) bərabər olsun [26-29]. Bu fərq nə qədər az olarsa, işıq bir o qədər uzundalğalı spektral sahədə udular.

Şək. 1.7-də molekulun enerji səviyyələri və onların arasında mümkün ola bilən keçidlər göstərilmişdir.

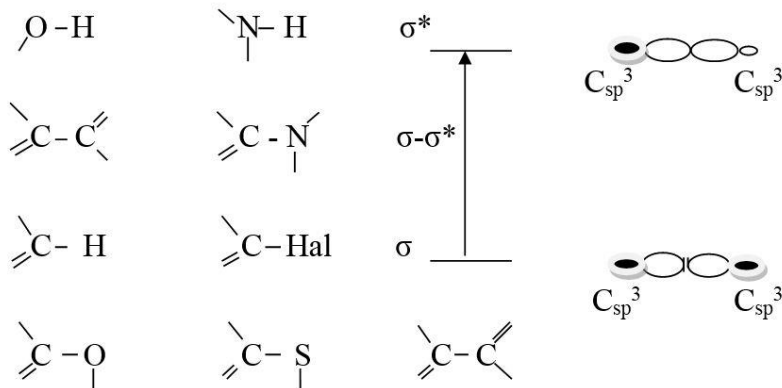


Şəkil 1.7. Molekulların enerji səviyyələri və onların arasında mümkün ola bilən keçidlər

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ keçidlər

Göründüyü kimi, ən çox enerjini $\sigma \rightarrow \sigma^*$ keçidlər tələb edir. Üzvi birləşmələrin əsas siniflərindən biri olan alkan və tsikloalkanlar n və π -elektronlara malik olmadıqlarından onlarda yeganə mümkün olan elektron keçidi $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -dir. Belə karbohidrogenlərdə σ, σ^* - keçid səviyyələri yalnız σ elektronlarla əmələ gələn sadə σ -rabitələrini saxlayır.

Bu tip keçidlərə aid aşağıdakı rabitələri misal göstərmək olar:



Şəkil 1.8. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ - keçidləri

Bu keçidlərin ekstinksiya əmsalı $\epsilon (\sigma \rightarrow \sigma^*) \sim 10^2 \div 10^3$ - ə bərabərdir və onlara yalnız ionlaşma potensialı böyük olan maddələrdə - doymuş karbohidrogenlərdə (alkan və tsikloalkanlar) rast gəlmək olur: alkanlar üçün ionlaşma potensialı $\geq 9\text{ev}$ -dur.

Alkan və tsikloalkan məhlullarının elektron spektrləri yaxın UB- və görünən spektral sahələrdə şəffafdır, yəni onlar göstərilən spektral sahələrdə spektr vermirlər. Alkan və tsikloalkanlara aid udma zolaqları vakuum UB- spektral sahəsində ($\lambda < 200\text{nm}$)

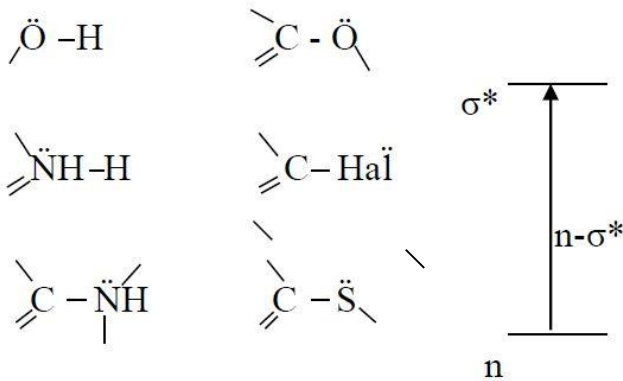
yerləşir. Belə karbohidrogenlərə misal olaraq metan (CH_4 , $\lambda_{\text{maks.}} = 122 \text{ nm}$), etan ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$, $\lambda_{\text{maks.}} = 135 \text{ nm}$) karbohidrogenlərini göstərə bilirik [30]. Gərgin tsikloparafinlərin udma maksimumları bir qədər uzundalğalı spektral sahəyə doğru sürüşmüş olur, məsələn, tsiklopropan $\lambda_{\text{maks.}} = 190 \text{ nm}$ -də, kuban isə təxminən 300 nm -də udma maksimumuna malikdir ki, bu da uyğun gələn həlqələrin bir qədər doymamış olması ilə əlaqədardır. Məsələn, tsiklopropan (C_3H_6 , $\lambda_{\text{maks.}} = 190 \text{ nm}$) və onun törəmələrində üçüzlü həlqənin bir qədər doymamış olması onların udma zolaqlarının maksimumunun azenerjili spektral sahəyə doğru sürüşməsinə səbəb olur.

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ keçidlər vakuum UB- spektral sahəsində yerləşdiyindən, bu kimyəvi maddələrdən bir sıra üzvi birləşmələrin, o cümlədən də, neft və neft məhsullarının struktur-qrup tərkiblərinin elektron spektroskopiyanın köməyiylə tədqiqi zamanı etalon maddə - həlledici kimi istifadə olunur. Vakuum UB-spektral sahəsi, həmçinin, qadağan olunmuş zonasının qiyməti böyük olan dielektriklərin tədqiqi zamanı əvəzolunmazdır. Lakin, qeyd etmək lazımdır ki, vakuum UB-spektral sahəsində işləmək olduqca çətinidir, belə ki, burada havanın komponentləri-oksigen və azot udulur. Bu səbəbdən göstərilən spektral sahədə işləmək üçün xüsusi vakuum kamerasından istifadə edilir ki, o laboratoriya praktikasını çətinləşdirir. Bu səbəbdən $\sigma \rightarrow \sigma^*$ keçidlərindən, adətən, maddələrin analizi üçün istifadə edilmir.

$n \rightarrow \sigma^*$ -keçidlər

Bu tip keçidi olan birləşmələr σ - rabitələrlə qonşu olub, bölünməmiş elektron cütünə malik heteroatomlu birləşmələrdir:

n – səviyyələr rabitə yaratmaqda iştirak etməyən cütləşməmiş elektronlara aid olub, kimyəvi rabitələrin yaranmasında iştirak etmirlər: O:, N:, S:, Hal: və s.



Şəkil 1.9. $n \rightarrow \sigma^*$ -keçidləri

$n \rightarrow \sigma^*$ - keçidləri $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -keçidlərinə nisbətən az enerji tələb edir və bu növ keçidlərə uyğun udma zolaqlarının əksəriyyətinin maksimal dalğa uzunluğu 150-250 nm dalğa uzunluğu diapazonunda yerləşir və onların udma intensivliyi $\epsilon (n \rightarrow \sigma^*) \sim 10^2 \div 10^3$ qiyməti ilə xarakterizə olunur. Qaydaya görə $n \rightarrow \sigma^*$ -keçidlərinin udma zolaqları olduqca geniş olub, yayılmış vəziyyətdə qeydə alınır. Bölünməmiş elektron cütü olan heteroatomlu doymuş birləşmələrin spektrlərində daha uzundalğalı $n \rightarrow \sigma^*$ -keçidinə malik olan udma zolağı meydana çıxır.

Bölünməmiş elektron cütü hərəkət etdikdə $n \rightarrow \sigma^*$ -keçidinin enerjisi azalır. Bu tipdə keçidə malik olan maddələrə misal olaraq spirtləri, tiolları, halogenalkanları, sadə efirləri, aminləri, aldehidləri, ketonları, mürəkkəb efirləri və s. göstərmək olar.

Aşağıda cədvəl 1.3-də heteroatom saxlayan bəzi birləşmələrə aid $n \rightarrow \sigma^*$ -keçidinə uyğun zolaqların udma maksimumlarının qiymətləri verilmişdir.

Cədvəl 1.3**Heteroatom saxlayan sadə doymuş birləşmələrin udma maksimumları**

Birləşmələr	$\lambda, \text{nm} (\lg \epsilon), \sigma \rightarrow \sigma^*$	$\lambda, \text{nm} (\lg \epsilon), n \rightarrow \sigma^*$
CH ₃ OH	150	183 (2,18)
(CH ₃) ₂ O	150	184 (3,0)
C ₂ H ₅ SH	192 (3,9)	225 (2,2)
(CH ₃) ₂ S	210 (2,0)	229 (2,2)
R-S-S-R	200	250 (2,5)
CH ₃ NH ₂	173	213 (2,3)
(C ₂ H ₅) ₃ N	199	227 (2,90)
CH ₃ Cl	150	173 (2,30)
CH ₃ Br	-	204 (2,30)
CH ₃ I	150-210	258 (3,50)

Cədvəl 1.4**Müxtəlif birləşmələrdə $n \rightarrow \sigma^*$ -keçidlərinin xarakteristikaları**

Birləşmə	$\lambda_{\text{maks.}}, \text{nm}$	$\epsilon, \text{l/mol} \cdot \text{sm}$	Həlləddici
1	2	3	4
Su	167	1480	-
Metanol	177	200	heksan
Etanol	182	320	-
Dimetil efiri	184	2500	qaz fazası
Dietil efiri	188	1990	heksan
	176	4010	
Tetrahidrofuran	190	~600	heksan
	172	~3000	
NH ₃	152	5000	qaz fazası
	199	5600	
Trimetilamin	199	3950	heksan
	227	900	
Dietilamin	193	2500	heksan
Trietilamin	199	4000	heksan
Xlormetan	173	~200	eksan
Brommetan	204	264	heksan
Yodmetan	257	378	heksan
Flüormetan	132	-	heksan

1	2	3	4
n-C ₃ H ₇ Br	208	300	heksan
Formaldehid	175	18200	izopentan
Asetaldehid	181	10000	heksan
Aseton	190	1050	tsikloheksan
Tiodipropilketon	215	5100	heksan
Tiokamfora	214	4200	heksan
CH ₃ CS-OC ₂ H ₅	241	2400	heksan
[(CH ₃) ₂ N] ₂ CS	242	10000	heksan
Dimetilsulfid	210	1000	heksan
H ₃ C-S-CH ₃	229	140	
CH ₃ SH	195	1800	qaz fazası
	235	180	
C ₂ H ₅ -S-C ₂ H ₅	194	4500	qaz fazası
	225	1800	
C ₂ H ₅ -S-S-C ₂ H ₅	194	5500	heksan
	250	380	
Etilmerkaptan	193	1350	-
C ₂ H ₅ -SH	225	160	

$\pi \rightarrow \pi^*$ -keçidlər yuxarıda adları çəkilən keçidlərə nisbətən daha az enerji tələb edir və bu keçidlər atomlar arasında rabitə sayının iki və ya daha çox olduğu (C=C, C=N, C=O, C≡C, C≡N, N=O, N=N və s.) birləşmələrə aiddir. Bu keçidlər doymamış üzvi birləşmələrin – alkenlər, alkinlər, dienlər, arenlər, aldehidlər, ketonlar, fenollar, azo- və nitrotörəmələr və s.-in spektrlərində müşahidə olunur [31-33]. Göstərilən birləşmələrdə udma zolaqlarına uyğun gələn keçidlər π -elektronların həyəcanlanmış π^* -səviyyəsinə keçməsi ilə əlaqədardır. Bu tip keçidlər yüksək intensivliyə ($\lg \epsilon \sim 3-4$) malikdir.

Cədvəl 1.5

Sadə xromoforlarda $\pi \rightarrow \pi^*$ elektron keçidlərinin xarakteristikaları

Xromofor	$\lambda_{\text{maks.}}, \text{nm}$	$\lg \epsilon$
C=C	173-195	3.9-4.1
C=O	155-187	3.0-4.4
C=N	~ 190	2.0-3.0
C=N	100-180	-
N=O	200	~ 3.7

$\pi \rightarrow \pi^*$ - elektron keçidlərinin hesabına udmanın baş verdiyi sadə xromoforların nümunələri cədvəl 1.6-da göstərilmişdir.

Cədvəl 1.6

Xromoforlarda elektron keçidləri

Xromofor	Keçidin növü	$\lambda_{\text{maks.}}$ nm	$\log(\epsilon)$
nitriillər	$n \rightarrow \pi^*$	160	<1.0
alkinlər	$\pi \rightarrow \pi^*$	170	3.0
alkenlər	$\pi \rightarrow \pi^*$	175	3.0
spirtlər	$n \rightarrow \sigma^*$	180	2.5
sadə efirlər	$n \rightarrow \sigma^*$	180	3.5
ketonlar	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	3.0
	$n \rightarrow \pi^*$	280	1.5
aldehidlər	$\pi \rightarrow \pi^*$	190	2.0
	$n \rightarrow \pi^*$	290	1.0
aminlər	$n \rightarrow \sigma^*$	190	3.5
turşular	$n \rightarrow \pi^*$	205	1.5
mürəkkəb efirlər	$n \rightarrow \pi^*$	205	1.5
amidlər	$n \rightarrow \pi^*$	210	1.5
tiospirtlər	$n \rightarrow \pi^*$	210	3.0
nitrobirləşmələr	$n \rightarrow \pi^*$	271	< 1.0
azobirləşmələr	$n \rightarrow \pi^*$	340	< 1.0

$\pi \rightarrow \pi^*$ -elektron keçidləri UB- və görünən spektral sahələrdə udma zolağı maksimumlarına malik olan doymamış üzvi birləşmələr üçün xarakterikdir. Əgər üzvi birləşmələrdə ikiqat rabitələr birqat rabitələrlə bir-birindən izolə edilmişsə, onda onlar bir-biri ilə qarşılıqlı təsirə girmirlər və özlərini müstəqil aparırlar. Bu zaman $\pi \rightarrow \pi^*$ -keçidləri uzaq UB spektral sahəyə düşür (180-230 nm).

Konyuqə olmayan sistemlərdə enerjinin qiymətinə görə $\pi \rightarrow \pi^*$ elektron keçidləri $n \rightarrow \sigma^*$ -keçidilərinə yaxındır, bu səbəbdən onların udma maksimumları, əsasən, vakkum UB-spektral sahəsində qeydə alınır.

Cədvəl 1.7

Müxtəlif birləşmələrdə $\pi \rightarrow \pi^*$ elektron keçidlərinin xarakteristikaları

Birləşmə	$\lambda_{\text{maks.}}$, nm	$\lg \epsilon$	Həlləddici
Etilen	162	10000	heptan
Propilen	173	11000	heksan
Sis-buten-2	175	11000	heksan
Trans-buten-2	177	10000	heksan
Heksen-1	180	12500	heptan
Heksen-2	183	12500	heptan
Okten-3	184	10000	heptan
Tsikloheksen	182	7500	heksan
2-Metilpenten-2	192	10000	heptan
2,3-Dimetilbuten-2	196	10500	heptan
1,2-Dimetilsikloheksen	194	9000	tsikloheksan
Asetilen	173	9000	heksan
Propin	187	10000	heksan
Asetonitril	129	-	heksan
Nitrometan	210	5000	heksan

Elektron spektroskopiyası üçün iki- və üçqat rabitələri olan konyuqəli molekulların $\pi \rightarrow \pi^*$ elektron keçidləri xüsusi əhəmiyyətə malikdir. Belə molekullarda konyuqə zəncirinin uzunluğu artdıqca π -rabitələrinin enerjisi azalır və bu getdikcə daha çox nəzərə çarpan dərəcədə olur. Bu halda $\pi \rightarrow \pi^*$ elektron keçidləri, hətta, görünən və infraqırmızı spektral sahələrdə qeydə alın bilər. Bu vaxt π -səviyyəsi yuxarı qalxır, π və π^* -səviyyələri arasında məsafə kiçilir, deməli $\pi \rightarrow \pi^*$ -keçidinin enerjisi azalır. Göstərilən halda $\pi \rightarrow \pi^*$ -keçidini həyəcandırmaq üçün daha az enerji (daha böyük dalğa uzunluqlu kvantlar) tələb olunur. Bu sistemlərdə bəzən $\pi \rightarrow \pi^*$ -keçidlər incə rəqsi strukturlara malik olur (qeyri-polyar həlləddici və ya qaz fazası). Qeyd etmək lazımdır ki, konyuqə sistemlərdə konyuqə olunmamış sistemlərə nisbətən udma zolaqlarının intensivliyi olduqca böyükdür (K-zolaqları, $\lg \epsilon > 4$) və konyuqə zənciri böyüdükcə ekstinksiya əmsalı böyüyür (cədv.1.8).

Cədvəl 1.8

Konyuqə xromoforları saxlayan birləşmələrdə $\pi \rightarrow \pi^*$ -keçidlərinin xarakteristikaları

Birləşmə	$\lambda_{maks.}$, nm	ϵ , l/mol sm	Həllədicisi	
1	2	3	4	
Dienlər				
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	218	23000	Tsikloheksan	
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	223	25000	Etanol	
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	242	26000	Etanol	
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_2\text{CH}_3$	227	24000	Tsikloheksan	
Polienlər				
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_3\text{CH}_3$	263	45000	Heksan	
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_5\text{CH}_3$	326	125000	Heksan	
Enallar				
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHO}$	203	12000	Tsikloheksan	
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$	213	17300	Tsikloheksan	
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CHO}$	214	11700	Izooktan	
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CHO}$	240	13500	Tsikloheksan	
Enonlar				
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COCH}_3$	203	9600	Heksan	
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$	sis-	221	8700	Heksan
	trans-	214	12300	
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCO}-\text{CH}_3$	231	11520	Heksan	
Doymamış turşular və onların törəmələri				
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOH}$	200	10000	Etanol	
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOH}$	216	12000	Etanol	
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOC}_2\text{H}_5$	208	8600	Etanol	
Trans- $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CONH}_2$	214	12100	Etanol	
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CN}$	208	10000	Etanol	
$\text{CH}_3\text{C}(\text{NH}_2)=\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	268	16200	Tsikloheksan	
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	234	14500	Tsikloheksan	
Polien aldehidləri				
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_2\text{CHO}$	260	25000	Heksan	
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_4\text{CHO}$	353	41000	Etanol	
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_7\text{CHO}$	415	63000	Dioksan	
	401	41500		

1	2	3	4
Kross-konyugə dienonlar			
CH ₃ CH=CH-CO-CH=CH ₂	228	9300	Etanol
	236	9300	
(CH ₃ CH=CH) ₂ CO	245	15900	Etanol
	251	15900	
	234	12720	Etanol
Poliinlər			
CH ₃ -(C=C) ₃ -CH ₃	207	135000	Etanol
CH ₃ -(C=C) ₄ -CH ₃	234	281000	Etanol
CH ₃ -(C=C) ₆ -CH ₃	284	445000	Etanol
Tret-C ₄ H ₉ -(C=C) ₃ -C ₄ H ₉ -tret	213	140000	Metanol
Tret-C ₄ H ₉ -(C=C) ₆ -C ₄ H ₉ -tret	289	500000	Metanol
Tret-C ₄ H ₉ -(C=C) ₁₀ -C ₄ H ₉ -tret	363	850000	Heksan
Asetilen aldehidləri			
HC=C-CHO	212	46500	Izooktan
CH ₃ -C=C-CHO	225	2800	Heksan
C ₄ H ₉ -C=C-CHO	227	3200	Heksan

n→π*-keçidləri digər elektron keçidlərinə nisbətən az həyəcanlanma enerjisi tələb edir [33]. Bu keçidlər az intensivliyə malikdir, belə ki, lg ε < 2-dir. n→π*-keçidlərinin udma zolaqları, adətən, digər keçidlərin udma zolaqları ilə örtülməyən bir spektral sahədə (λ_{maks.} > 250 nm, bu ən uzundalğalı keçidlərdir) müşahidə edilir ki, bu da udma zolaqlarının intensivliklərinin az olmasına baxmayaraq, onları qeydə almağa imkan verir. Qaydaya görə, n→π*- udma zolaqları incə rəqsi strukturlara malik deyillər. Bö-lünməmiş elektron cütü olan auksoxromlar n→π*- udma zolağının hipsoxrom, alkil əvəzedicilər isə batoxrom sürüşməsinə səbəb olur. n→π*- udma zolağının mövcud olmasını qeyri-polyar həll-edicisi polyar həll-edicisi ilə əvəz edildikdə hipsoxrom sürüşmənin əsasında və ya turş mühitdə spektrdə udma zolağının yox olmasına əsasən müəyyən etmək olar. n→π*-keçidinə aid zolaq turşu mühitində protonlaşmanın və ya adduktun əmələ gəlməsinin nəti-cəsində çox vaxt yox ola bilər. Belə ki, turş mühitdə heteroatomun

rabitə yaratmayan elektron cütünün protonlaşması baş verir. Məsələn, BCH_3^+J^- -birləşməsində (burada B –n elektrona malik olan əsasın molekuludur). Bu keçid karbohidrogen analoqlarında müşahidə olunmur.

Adı çəkilən keçidlər strukturunda bölünməmiş elektron cütünü saxlayan heteroatomun π -rabitəsi vasitəsilə qonşu atomla birləşməsinin (heteroatomla qonşu atom arasındakı rabitə birdən böyük, adətən iki olmalıdır) nəticəsində alınan birləşmələrin spektrlərində müşahidə edilir. $n \rightarrow \sigma^*$ -keçidlərində olduğu kimi bu elektron keçidi tərkibinə azot, kükürd, oksigen, xlor, brom, yod kimi kimyəvi elementlər daxil olan heteroüzvi birləşmələrdə baş verir. Məsələn, bu tip birləşmələrə metal-porfirinləri, metal-komplekslərini misal göstərə bilərik.

Benzol kimi beşüzvlü həlqəyə malik olan aromatik heterotsiklik sistemlərin də UB-spektrlərində iki udma zolağı oblastı: intensiv qısdalğalı oblast və azintensivlikli uzundalğalı oblast qeydə alınır; piridinin UB-spektri belə bir şəkildədir. Lakin benzolla müqayisə edildikdə piridinin uzundalğalı udma zolağı incə-strukturlu quruluşa malik deyildir. Beşüzvlü heterotsiklik birləşmələrin spektrlərində $n \rightarrow \pi^*$ -keçidlə əlaqədar olan udma zolaqları, praktiki olaraq, müşahidə olunmur, belə ki, heteroatomun bölünməyən elektron cütləri elektronların aromatik sekstetlərinin yaranmasında iştirak edirlər. Piridində azot atomunun bölünməyən elektron cütünün orbitalı həlqənin π -elektron sisteminə perpendikulyar olduğundan, onların örtülməsi minimaldır. Bu səbəbdən azot atomunun karbon atomuna nəzərə alınmayan elektromənfi olmasına baxmayaraq, piridinin UB-spektri benzolun UB-spektrini xatırladır. Piridinin UB-spektrində uzundalğalı udma zolağı $n \rightarrow \pi^*$ -keçidinə aiddir. Cədvəl 1.9-da bəzi heterotsiklik birləşmələrin aromatik birləşmələrlə müqayisədə UB-udma zolağı maksimumlarının və intensivliklərinin qiymətləri verilmişdir.

Qeyd edək ki, piridin tipli azotərkibli birləşmələrin elektron strukturu özünəməxsus xüsusiyyətə malikdir, bu özünü spektrlərdə göstərir. Piridin molekulunda $2P_z$ –atom orbitalı z oxuna (z oxu həlqə müstəvisinə perpendikulyardır) simmetrik və

2S AO sferik simmetrik olduğundan birelektronlu inteqral $\int SP_z d\tau \neq 0$ dir. Bu səbəbdən piridində $n \rightarrow \pi^*$ -keçidi prinsipial olaraq qadağan olunmamışdır. Lakin 2S-, $2P_z$ - atom orbitalları bir-birini az örtür və inteqralların qiymətləri böyük deyil. Piridində $n \rightarrow \pi^*$ keçidinin intensivliyinin nisbətən az olması da məhz bununla izah olunur.

Cədvəl 1.9

**Aromatik heterotsiklik birləşmələrin udma maksimumları
(heksan həlledicisində)**

Birləşmə	P-zolaq, nm lgε	α-zolaq, nm lgε	Birləşmə	P-zolaq, nm lgε	α-zolaq, nm lgε
Benzol	203	256	Furan	200	252 (0)
Naftalin	(3,90)	(2,20)	Tiofen	(4,00)	235
Antrasen	286	312	Pirrol	-	(3,65)
Fenantren	(3,70)	(3,40)	Piridin	210	350
	339	359	Xinolin	(4,18)	(2,48)
	(3,94)	(3,77)		195	250
	293	330		(3,86)	(3,30)
	(4,79)	(2,79)		270	313
				(3,54)	(3,40)

Turş mühitlərdə piridinin $n \rightarrow \pi^*$ -keçidində aid udma zolağı yox olur. Əvəzedicilərin piridin molekuluna daxil edilməsinin nəticəsində α- udma zolağının intensivliyi və yeri dəyişir.

Piridin benzola uyğun olaraq delokallaşmış 6π -elektronlardan ibarət sistemə malikdir [34]. C-C və C-H rabitələrinin uzunluğu benzoldakı analogi qiymətlərə çox yaxındır: C-C 0,1397nm, C-H isə 0,1084 nm-dir. Piridinin benzolla oxşarlığı UB- və İQ-spektrlərdə daha aydın meydana çıxır [23], lakin benzolla müqayisədə piridin daha böyük dipol momentinə (2,26D) malikdir.

Elektron spektroskopiyasında konyuqəli sistemlərdə $\pi \rightarrow \pi^*$ elektron keçidləri ilə yanaşı $n \rightarrow \pi^*$ - keçidləri də bütün praktiki mənə kəsb edən keçidlərin əsas hissəsini təşkil edir.

Sadə xromoforlarda $n \rightarrow \pi^*$ elektron keçidlərinin xarakteristikaları cədvəl 1.10-da göstərilmişdir.

Cədvəl 1.10
Sadə xromoforlarda $n \rightarrow \pi^*$ elektron keçidlərinin xarakteristikaları

Xromofor	$\lambda_{\text{maks.}}$, nm	ϵ , l/mol sm
C=O	205-208	10-20
C=N	230-250	~ 100
N=N	~ 350	10-20
N=O	~ 665	~ 20
NO ₂	270-280	~ 20
O-N=O	~ 370	~ 80

Cədvəl 1.11
Müxtəlif üzvi birləşmələrdə $n \rightarrow \pi^*$ -elektron keçidlərinin xarakteristikaları

Birləşmə	$\lambda_{\text{maks.}}$, nm	ϵ , l/mol sm	Həllədicisi
1	2	3	4
C=O- aldehid və ketonlarda			
Formaldehid	305	5	izopentan
Asetaldehid	290	17	heksan
Propanal	290	18	heksan
Butanal	290	18	heksan
Aseton	275	14	tsikloheksan
Butanon	278	17	izooktan
Pentanon-2	278	15	heksan
4-Metilpentanon-2	283	20	izooktan
Asetofenon	315	55	etanol
Benzaldehid	328	55	heksan
Benzofenon	333	160	etanol
PhCo-COPh	370	80	etanol
C=O – karbon turşuları və onların törəmələrində			
Qarışqa turşusu	205	45	-
Sirkə turşusu	204	45	-
Yağ turşusu	205	69	-

1	2	3	4
Formamid	205	30	-
Asetamid	205	160	metanol
Metilformiat	215	71	izooktan
Metilasetat	210	57	izooktan
Etilasetat	211	58	Izooktan
Propiolakton	207	54	izooktan
Butirolakton	214	25	izooktan
Sirkə anhidridi	217	56	-
Asetilxlorid	220	100	heksan
C=S			
Heptan-4-tion	503	9	heksan
Tsikloheksantion	504	10	heksah
Tiokamfora	493	12	heksan
Tiobenzofenon	620	70	dietil efiri
(CF ₃) ₂ CS	580	13	heksan
(CH ₃ S) ₂ CS	429	28	heksan
1	2	3	4
CH ₃ CS-OC ₂ H ₅	377	19	heksan
(CH ₃ CS-N(CH ₃) ₂)	365	41	heksan
(C ₂ H ₅ O) ₂ CS	303	12	heksan
C=N			
C ₂ H ₅ CH=N C ₄ H ₉	238	200	izooktan
(CH ₃) ₃ C-CH=N C ₄ H ₉	244	87	heksan
(CH ₃) ₃ C-CH=NCH CH ₃ C ₂ H ₅	243	85	heksan
(CH ₃) ₃ C-CH=NC(CH ₃) ₃	250	79	heksan
Nitrozobirləşmələr			
1-Nitrozobutan	665	20	dietil efiri
Nitrozotriflüormetan	695	22	tsikloheksan
Nitrozobenzol	756	165	heptan
Nitrobirləşmələr			
CH ₃ -NO ₂	270	15	0.01n. HCl
C ₂ H ₅ -NO ₂	275	12	heksan
n-C ₇ H ₁₅ -NO ₂	274	30	etanol
(CH ₃) ₂ CH-NO ₂	280	22	heksan
(CH ₃) ₃ C-NO ₂	278	25	etanol
Cl ₃ C-NO ₂	276	62	etanol
Diazobirləşmələr			
Diazometan	420	10	heksan
	452	6	

1	2	3	4	
Diazoetan	470	10	heksan	
	490	6		
Azidlər				
Etilazid	285	30	etanol	
Butilazid	216	446	etanol	
	287	24		
Tsikloheksilazid	217	400	etanol	
	288	25		
tret-Butilazid	216	400	etanol	
	288	25		
$C_2H_5SCH_2N_3$	284	28	metanol	
$C_2H_5OCH_2N_3$	276	33	metanol	
$(CH_3)_2NCH_2N_3$	264	33	metanol	
Azidohidrogen turşusu	200	540	HCl-la dur.	
	260	43		
C=O malik olan enen strukturları				
$H_2C=CH-CHO$	345	20	tsikloheksan	
trans- $CH_3CH=CH-CHO$	327	23	tsikloheksan	
$H_2C=C(CH_3)-CHO$	343	28	izooktan	
$H_2C=CH-COCH_3$	331	25	heksan	
$CH_3CH=CH-CO-CH_3$	sis-	312	41	heksan
	trans-	325	39	
$(CH_3)_2C=CH-CO-CH_3$	328	47	heksan	
$(CH_3CH=CH)_2CO$	336	55	etanol	
C=O malik olan inon strukturları				
$HC=C-CHO$	335	18	izooktan	
$CH_3-C=C-CHO$	316	85	heksan	
$C_4H_9-C=C-CHO$	324	155	heksan	
Azobirləşmələr				
Metilazobenzol	396	160	etanol	
$CH_2=CCH_3-N=N-CH_3$	386	55	etanol	
$CH_3-CO-N=N-CO-CH_3$	452	30	dioksan	
$(CH_3)_2N-CO-N=N-CO-N$ $(CH_3)_2$	435	39	dioksan	

Elektron keçidlərinin enerjisi, tezliyi və dalğa uzunluğu arasındakı əlaqə aşağıdakı cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 1.12

Elektron keçidlərin enerjisi, tezliyi və dalğa uzunluğu arasındakı əlaqə

	$\sigma \rightarrow \sigma^*$		$n \rightarrow \sigma^*$		$\pi \rightarrow \pi^*$		$n \rightarrow \pi^*$
E	E	>	E	\approx	E	>	
v	v	>	v	\approx	v	>	
λ	λ	<	λ	\approx	λ	<	

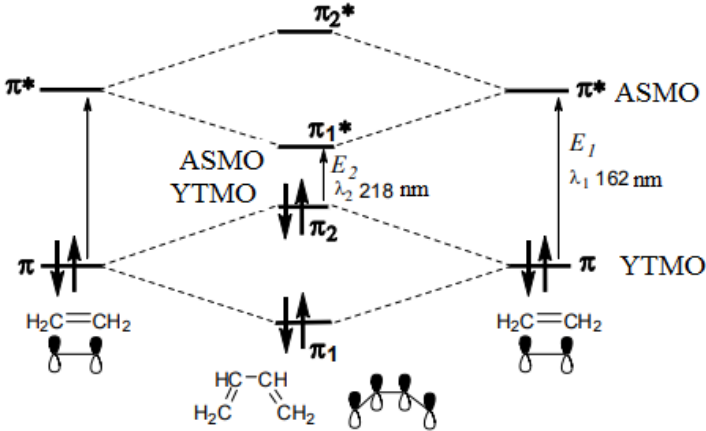
$n \rightarrow \pi^*$ -, $n \rightarrow \sigma^*$ və $\pi \rightarrow \pi^*$ -elektron keçidlərinə malik olan bəzi birləşmələri nəzərdən keçirək.

1.6. Konyuqəli sistemlərdə elektron keçidləri [34]

Molekulyar orbitallar nəzəriyyəsinə əsasən hesab edilir ki, molekulun tərkibinə daxil olan daxili elektronların və rabitələrin yaranmasında iştirak etməyən elektronların enerjisi atom orbitallarında yerləşən individual atomların enerjisi ilə eynidir. Valent elektronlar atomun energetik səviyyələrindən fərqli olan yeni energetik səviyyələrdə yerləşir. Bu səviyyələr – **molekulyar orbitallar (MO)** öz dalğa funksiyaları ilə xarakterizə olunurlar. Molekulyar orbitallar ayrı-ayrı atom orbitallarının xətti kombinasiyasını əmələ gətirir və hər bir molekul öz kvant funksiyasına malik MO dəstinə malikdir. Dalğa funksiyasının kvadratı fəzanın verilmiş nöqtəsində elektronun olması ehtimalını göstərir.

Doymamış xromoforların konyuqə olunması uyğun udma zolaqlarının batoxrom olaraq yerini dəyişməsinə səbəb olur. Belə ki, etilen molekulunda $\pi \rightarrow \pi^*$ elektron keçidi $\lambda_1 = 162$ nm-də qeydə alındığı halda, butadien -1,3 üçün uyğun gələn udma maksimumu $\lambda_2 = 218$ nm-də yerləşir (şək. 1.10). Bu iki etilen fraqmentindən konyuqə olunan butadien sisteminin əmələ gəlməsi

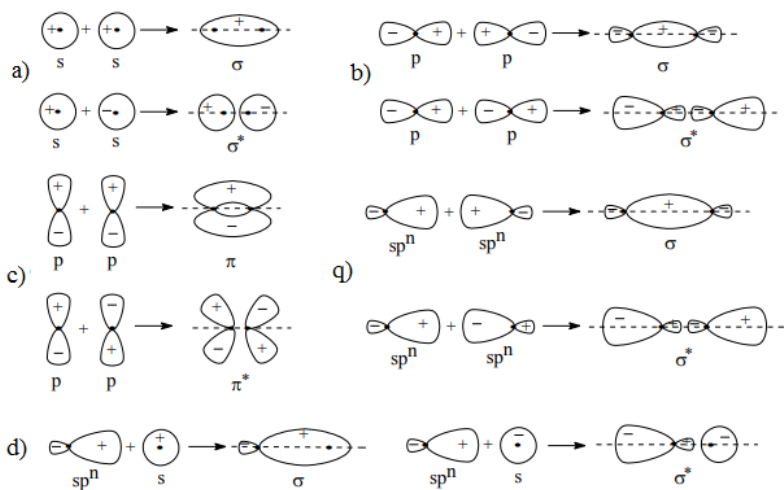
zamanı molekulyar orbitalların enerjisinin dəyişməsi ilə əlaqədardır. Etilenin MO iki cütü - π və π^* butadien sisteminə konyuqə prosesində dörd yeni orbitaldan ibarət dəsti verir (şək.1.10).



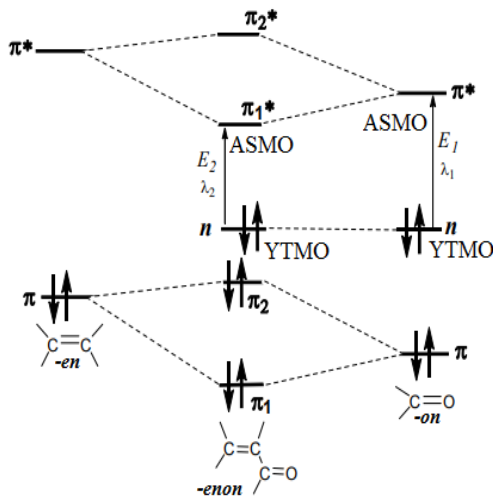
Şəkil 1.10. Etilenin və butadien-1,3 molekullarında $\pi \rightarrow \pi^*$ elektron keçidləri: ASMO – aşağı sərbəst MO; YTMO- yuxarı tutulmuş MO.

Etilenin iki həyəcanlanmış π^* MO-nun qarşılıqlı təsiri butadiendə iki yeni həyəcanlanmış π_1^* və π_2^* MO toplusunu əmələ gətirir (şək.1.10). Etilen molekulunda elektron keçidi $\pi \rightarrow \pi^*$ sərhəd valent molekulyar orbitalları arasında reallaşdığı halda, piridin molekulunda ən aşağıdakı yerləşən sərbəst (elektronlarla tutulmamış) π_2 MO (YTMO)-la π_1^* arasında reallaşır ki, bu keçidlərin arasındakı E_2 enerjisi π və π^* MO arasındakı E_1 enerjisindən azdır, buna uyğun olaraq $\lambda_2 > \lambda_1$.

C=C və C=O xromoforlarının enən sistemini C=C-C=O yaratması da C=O qrupunun $n \rightarrow \pi^*$ - elektron keçidinin udma zolağının batoxrom sürüşməsinə səbəb olur. İlkin ketonda $n \rightarrow \pi^*$ - elektron keçidi n və π^* MO arasında, enonda isə n MO (hansı ki, enerjisi nəzərə çarpacaq dərəcədə dəyişmir) və π_1^* (bu MO enerjisi π^* MO-nun enerjisindən azdır) arasında baş verir ki, nəticədə $E_2 < E_1$ və $\lambda_2 > \lambda_1$ (şək.1.12) olur.



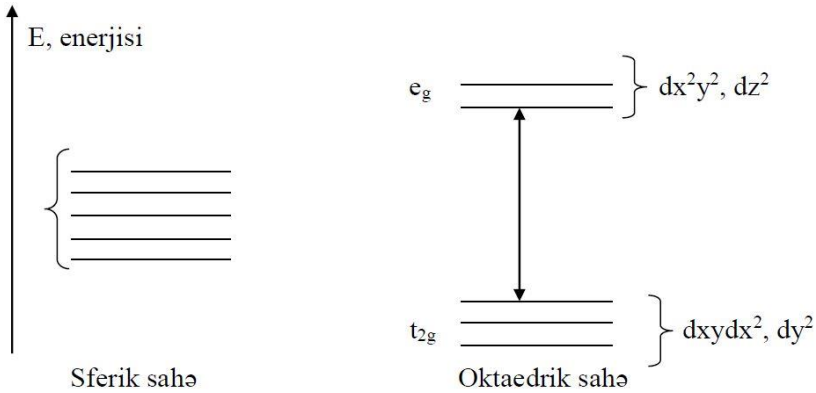
Şəkil 1.11. s, p və sp^n – hibrid atom orbitallarının örtülməsinin növləri və bu zaman yaranan rabitə yaradıcı və həyəcanlanmış MO. Nümunələr: a) H_2 , b) Br_2 , v) alken və alkinlərdə π - rabitəsi, c) birqat C-C rabitəsi, d) C-H rabitəsi. İşarələnmə: σ , π - rabitə yaradıcı (əsas), σ^* , π^* -həyəcanlanmış orbitallar; + və - dalğa funksiyasının işarələri, · - atom nüvəsi.



Şəkil 1.12. Enon strukturunda elektron keçidləri.

1.7. Keçid metal komplekslərinin yaranması üçün elektron keçidləri

Metal-üzvi, katalitik və ümumiyyətlə, bir çox sistemlərə daxil olan keçid elementlərinin enerji halının açığlanmasında d-d – elektron elektron keçidləri əvəzsiz məlumatlar verir. Məlumdur ki, keçid metalları doymamış d (və ya f) – yarımşəviyyələrinə malikdirlər [35-37]. Onlar kompleks əmələ gətirdikləri zaman bu yarımşəviyyələr xarici sahənin (liqandların sahəsinin) təsiri altında parçalanır. Yeni əmələ gələn d- yarımşəviyyələrinin enerjisi atomun sərbəst halında malik olduğu enerjidən əhəmiyyətli dərəcədə fərqlənir (şək. 1.13).



Şəkil 1.13. d-yarımşəviyyələrin oktaedrik sahədə parçalanması

Şəkildən göründüyü kimi, enerjiləri eyni olan orbitallar eyni bir dəstə (term) daxildirlər. Bu parçalanma liqandın yaratdığı elektrik sahəsindən asılı olaraq başqa tərzdə də ola bilər. İki term arasındakı enerji fərqi böyük deyil və o görünən spektral sahədəki kvantların enerjisinə uyğun gəlir. Mərkəzi ionun energetik halına onun “ətrafının” təsiri müxtəlif nəzəriyyələrlə (kristallik sahənin təsiri, valent rabitələri metodu, molekulyar orbitallar me-

todu) izah olunur. Lakin hal-hazırda bütün bu təsəvvürlərin hamısı liqand sahə nəzəriyyəsinə (LSN) daxildir. Adətən kristallik sahə nəzəriyyəsi (KSN) və LSN keçid metalların kompleks birləşmələrinə tətbiq edilir. Elektrik sahəsinin təsiri altında d-elementin eyni enerjili orbitallarının parçalanması baş verir. Bu zaman alınan iki yeni orbital dəstinin arasındakı enerji fərqi Δ kristallik sahə enerjisi (KSE) adlanır və onun qiyməti mərkəzi atomun (kompleksəmələgətirici) və liqandın xassələrindən asılıdır. KSE kkal/mol və ya tez-tez enerji kvantlarının tezlik göstəricisi kimi sm-in əks qiyməti ilə ifadə olunur.

Mərkəzi ionun (kompleksəmələgətiricinin) təsiri aşağıdakı faktlardan asılıdır [69]:

1. İonun radiusu nə qədər böyükdürsə nüvə ilə elektronlar arasında əlaqə bir o qədər zəif olur, bu zaman liqandlar onun elektrik sahəsinə daha güclü təsir göstərir ($> KSE$). Məsələn, kobalt (Mendeleev cədvəlində sıra sayı 27) və iridium (sıra sayı 77) akvakompleksləri üçün Δ -nın qiyməti 1,5 dəfə fərqlənir – uyğun olaraq, 18600 və 31000 sm^{-1} dir.

2. İonun yükü böyük olduqca, o liqandı özünə tərəf daha böyük güclə çəkir, yəni ionla liqandın bir-birinə təsiri güclü olur ($> KSE$). Kobalt akvakomplekslərində ionun yükünün +3-dən +2-yə düşməsi Δ -nın qiymətinin 18600-dən 9300 sm^{-1} kimi azalmasına səbəb olur.

Ümumiyyətlə, KSE-nin qiyməti eyni liqandlar üçün yükün kvadratı və mərkəzi ionun radiusunun hasili ilə düz mütənasibdir.

3. t_{2g} –səviyyəsində elektronların sayı çox olduqca, onların bir-biri ilə qarşılıqlı təsiri daha böyük olur və bir-birini itələyir. Bu səbəbdən göstərilən səviyyənin enerjisi böyüyərək e_g –səviyyəsinin enerjisinə yaxınlaşır ki, bu halda Δ daha kiçik qiymətlər alır. Buna görə də, atomda d- elektronların sayı artdıqda, məsələn, $d_1 > d_2 > d_3$ sırasında, KSE azalır. Burada, əgər dördüncü d- elektron meydana çıxarsa, o artıq e_g –səviyyəsində yerləşir və nəticədə enerji artır. Bu halda e_g və t_{2g} səviyyələri arasındakı enerji fərqi böyüyür. Deməli, KSE d_3 -dən d_4 -ə keçdikdə artmış olur.

d-Yarımsəviyyələrinin dolması müxtəlif xarakterli olan metal komplekslərini nəzərdən keçirək. Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} sırasında d-elektronlarının sayı 6-dan 8-ə kimi artır, bu zaman bu komplekslər sırasında KSE-nin qiyməti azalır. Məhlullar, uyğun olaraq, sarı, çəhrayı və yaşıl rənglə xarakterizə olunur. Bu komplekslər sırasında batoxrom sürüşməni və udulan enerji kvantlarının enerjisinin azaldığını göstərir (göstərilən sırada göy, yaşıl və bənövşəyi şüalar udulur).

Kompleks əmələgətirən ionun elektron orbitallarının parçalanmasına liqandların təsiri onların polyarlaşdırıcı təsiri ilə əlaqədardır.

1.Liqandın radiusu böyük olduqca, onun polyarlaşdırıcı təsiri bir o qədər zəif olur. Buna görə də, F, Cl, Br, I sırasında radius böyüyür və bu atomların yaratdığı KSE-ni aşağı salır.

2.Liqandın tərkibinə daxil olan elementlərin elektromənfiliyi böyük olduqca, onun molekulunun polyarlığı və KSE böyük olur. Elektromənfilik, həm də KSE F, O, N, C sırasında aşağı düşür.

Mərkəzi iona təsirinə görə liqandlar onların **spektrokimyəvi sırasını** əmələ gətirir:

$\text{I} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{F} < \text{OH} < \text{C}_2\text{O}_4 = \text{H}_2\text{O} < \text{H}_2\text{O} < \text{NCS} < \text{NH}_3 < \text{NO}_2 < \text{CN}$

Deməli, metal atomunun (ionunun) elektron səviyyələrinin parçalanmasına səbəb olan ən güclü liqand sianid-ionu, ən zəif liqand isə yod-ionudur.

Liqandların spektrokimyəvi sıradakı yerindən asılı olaraq onların əmələ gətirdikləri komplekslərin rəngi dəyişir.

Digər tərəfdən, liqandların yaratdığı elektrostatik sahənin simmetriyasından asılı olaraq d-orbitalların parçalanmasının xarakteri dəyişir. Sahə nə qədər qeyri-simmetrik olarsa, parçalanma bir o qədər dərinə gedir. Parçalanmış d-orbitallar arasında elektron keçidləri mümkündür. Enerji baxımından d-d-keçidləri yaxın UB- və görünən spektral sahələrə düşdüyündən, elektron spektrlərin köməyi ilə keçid metalların enerji halını (koordinasiyasını və valentliyini) tədqiq etmək mümkündür.

Keçid metallar Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pd, Pt və s. müxtəlif liqandlarla komplekslər əmələ gətirir. Belə komplekslər elektron keçidlərinin 3 tipi ilə xarakterizə olunur:

- 1) metalları MO arasındakı keçidlə;
- 2) liqandlarda lokallaşmış MO arasındakı keçidlə;
- 3) metalın MO ilə liqandların MO arasındakı keçidlə (yükün daşınması ilə əlaqədar olan zolaqlar) [38].

Qeyd edək ki, bəzi birləşmələr UB- və yaxın UB- spektral sahədə yerləşən, nisbətən intensiv ($\epsilon_{\lambda} \sim 10000$), geniş udma zolaqlarını verirlər ki, bu udma zolaqları yükün daşınması ilə əlaqədar olan d-d-elektron keçidlərinə aiddirlər. Əgər d-d-elektron keçidləri bir elementin (metalın) orbitalları hüdunda olarsa, onda yükün daşınması ilə əlaqədar olan keçiddə elektronlar birləşməyə aid olan elementlərin birindən o birinə keçir.

Cədvəl 1.13

Bəzi kobalt kompleksləri üçün UB-dalğa uzunluğu maksimumları

Kompleks Co(III)	$\lambda_{\text{maks.}} (\Delta), \text{nm}$
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	310
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{OH}]^{2+}$	500
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	600
$[\text{Co}(\text{F})_6]^{3-}$	700

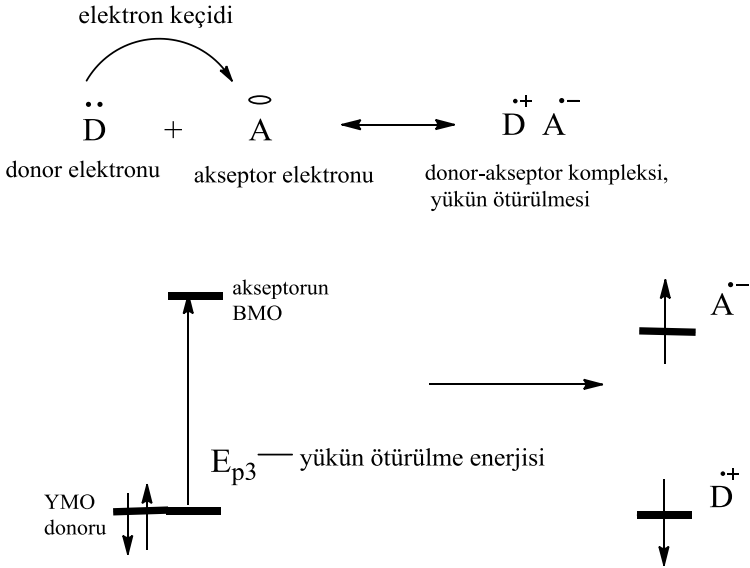
1.8. Yükün daşınması ilə əlaqədar olan komplekslər

Elektronların donör və akseptor molekulları molekullararası donör-akseptor komplekslərini əmələ gətirə bilər. Belə komplekslər elektron spektrində elektronun donordan akseptora daşınmasına uyğun gələn udma zolağına malikdir. Adətən, yükün

daşınması ilə əlaqədar olan zolaq görünən spektral sahədə qeydə alınır, komplekslərin məhlulları rəngli olub, müxtəlif çalarlıdır.

Yuxarıda deyilənlərdən aydın olur ki, spektrləri düzgün və birmənalı şərh etməkdən ötrü keçidlərin həyəcandırılması üçün lazım olan şüalanma enerjisini və seçmə qaydasını düzgün bilmək lazımdır.

Yükün daşınması ilə əlaqədar olaraq heteroatomlu birləşmələri nəzərdən keçirək. Heteroatomlu birləşmələrin əsas fərqi onlarda güclü atomlararası və molekullarası qarşılıqlı təsirlərin olmasındadır, belə ki, məsələn, bu birləşmələrdə C-N və C-O rabitələrinin enerjiləri C-C rabitəsinin enerjisindən fərqlənir, molekulda elektron sıxlığının heteroatoma doğru yerinin dəyişməsi isə rabitələrin dipol momentlərinin formalaşmasına və molekulun elektrostatik qarşılıqlı təsirinin güclənməsinə gətirir. Bundan başqa, rabitələrin uzunluğunun dəyişməsinin səbəb olduğu effektlər də müşahidə olunur.



Şəkil (sxem)1.14. Yükün daşınması ilə donor-akseptor kompleksin əmələ gəlməsi

Aşağıdakı cədvəldə bəzi rabitələrin uzunluqlarının və enerjilərinin qiymətləri verilmişdir.

Cədvəl 1.14

Bəzi rabitələrin enerjisi və uzunluğu

Rabitə	Rabitənin enerjisi, kC/mol	Rabitənin uzunluğu, nkm	Rabitə	Rabitənin enerjisi, kC/mol	Rabitənin uzunluğu, nkm
C-C	346	154	C≡N	887	116
C=C	602	134	C-O	358	143
C≡C	835	120	C=O	799	120
C-N	305	147	C≡O	1072	113
C=N	615	129			

Bu effektlər heteroatomlu birləşmələrdə karbohidrogenlərlə müqayisədə molekullarası qarşılıqlı təsirin daha yüksək potensialını, həmçinin, azot və oksigen saxlayan üzvi birləşmələrdə hidrogen rabitəsinin əmələ gəlmə qabiliyyətini təmin edir. Bundan başqa, molekullarası qarşılıqlı təsir potensialının dəyişməsi karbohidrogen analoqlarına nisbətən heteroatomlu birləşmələrin daha yüksək qaynama və ərimə temperaturlarına malik olmasına gətirir.

Kimyəvi nöqtəyi-nəzərdən [38, 40] tərkibinə azot- və oksigen daxil olan birləşmələr tsiklin daxilində N və ya O atomlarına tərəf yerini dəyişən yüksək elektron sıxlığına malikdirlər ki, bu da onların uyğun gələn ion və radikalları əmələ gətirmə qabiliyyətini təmin edir.

Heteroatomlu birləşmələrin əsas xüsusiyyəti onların donor-akseptor komplekslərini əmələ gətirmə qabiliyyətləridir. Heteroatomlu birləşmələrdə **yükün daşınması** prosesi donor-akseptor komplekslərinin əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır (yükün daşınması ilə molekulyar komplekslər) [41]. Məlumdur ki [42], molekulyar komplekslər o komplekslər adlanır ki, burada iki və ya daha çox

sayda molekul öz aralarında bir-biri ilə əlaqədardır. Bu komplekslərin ümumi xüsusiyyəti molekulardan birinin donor, digərinin isə akseptor olmasındadır. Elektron donoru olan molekul zəif əlaqəli elektronlara, yəni kiçik ionlaşma potensialına (İP) malikdir. Belə molekulara misal olaraq politsiklik strukturları [43, 44], boyaları [45,46], həmçinin, fulleren [47] və onun törəmələri kimi birləşmələri göstərə bilərik. Bu tip molekulalar bərpəedici olub, Lüs əsasdırlar [48]. Akseptorda, əksinə, aşağı enerjili vakant orbitallar var. Akseptorlar böyük elektron həssaslıqları (EH) ilə xarakterizə olunur və özlərini oksidləşdirici və ya Lüs turşuları kimi aparırlar [48]. Güclü akseptorlara misal olaraq strukturunda cütləşməmiş elektrona malik stabil sərbəst radikalları saxlayan metal-üzvi kompleksləri göstərə bilərik [49].

Donor-akseptor komplekslər nəzəriyyəsi P.Mallikenin klassik işlərində verilmişdir, bu nəzəriyyəyə görə komplekslərin stabilliyi və onların elektron udma spektrlərinin xarakteri donor-akseptor xassələri ilə əlaqədardır [25].

Əgər donor və akseptorun dalğa funksiyalarını, uyğun olaraq, $\Psi(D)$ və $\Psi(A)$ ilə işarə etsək, onda donor və akseptor arasında qarşılıqlı təsir olmadığı halda sistemin dalğa funksiyasını belə yazmaq olar:

$$\Psi_1 = \Psi(D^+, A^-) + a_1 (D, A) \quad (1.41)$$

Burada $a_1 \ll 1$. Onda $\Psi_0 \rightarrow \Psi_1$ elektron keçidi zamanı, praktiki olaraq, elektronun bütün yükü donordan akseptora keçir. Bu keçidlə əlaqədar olan optik udma spektrlərindəki zolaqlar **yükün daşınması** ilə xarakterizə olunan zolaqlar adlanır.

Əgər dalğa funksiyasının hər iki komponentinin qarşılıqlı təsiri zəifdirsə, onda

$\Psi_0 \rightarrow \Psi_1$ elektron keçidinin enerjisi praktiki olaraq

$$\Psi(D,A) \rightarrow \Psi(D^+, A^-) \quad (1.42)$$

keçid enerjisinə uyğun gəlir, yəni bu enerji təxminən belə olur:

$$E(D^+, A^-) - E(D, A) = \dot{I}P(D) - EA(A) + Q \quad (1.43)$$

Burada $\dot{I}P(D)$ – donorun $\dot{I}P$, $EA(A)$ - akseptorun EA , Q - donor və akseptorun kulon qarşılıqlı təsir enerjisidir.

L. Edryus və P. Kifer işlərində [50] xinhidrin tipli üzvi komplekslərdə akseptor və donor orbitalların molekulyar delokallaşmış π - molekulyar orbitallar olduğu göstərilir, bu iki orbitalın bir-birini örtmə oblastı delokallaşmışdır.

Metal kompleksləri biologiyada böyük məna kəsb edir. Buna Fe metalı ilə porfirin kompleksini, Mg-la isə xlorofili göstərmək olar. Fotobiologiyada komplekslər fotoreseptorlar kimi, tibbdə isə xərçəng xəstəliklərinin fototerapiyası üçün istifadə edilir.

1.9. Üzvi maddələrin elektron spektrləri ilə strukturları arasındakı qarşılıqlı əlaqə

1.9.1. Strukturda baş verən modifikasiya dəyişikliklərinin birləşmələrin elektron spektrlərinə təsiri

Üzvi maddələrin elektron spektrləri ilə onların strukturları arasındakı əlaqənin aşkar edilməsi üçün əvvəlcə udma zolaqlarının hansı elektron keçidlərinə aid olduqlarını aydınlaşdırmaq lazımdır [51, 52]. Elektron spektrlər nəzəriyyəsi kvantmexaniki təsəvvürlərə əsaslanır, lakin bu sahədə qarşıya qoyulan məsələlərin tam həll edilməsi, hələ ki, mümkün deyil. Bu səbəbdən müxtəlif dərəcəli yanaşmalardan istifadə edilir ki, bunlardan ən çox tətbiq ediləni MO nəzəriyyəsidir.

Elektron spektroskopiyasında molekulun strukturu ilə spektri arasındakı qarşılıqlı əlaqənin aşkar edilməsi üçün ilkin xromoforun spektral parametrləri ilə sistemə əlavə xromofor və ya auksoxrom qruplar daxil edilməklə modifikasiya olunmuş uyğun molekulun spektral parametrləri müqayisə olunmalıdır. Strukturu modifikasiya etdikdən sonra spektral dəyişiklikləri xarakterizə etmək üçün xüsusi terminlər işlədilir:

- **hipsoxrom sürüşmə (göy sürüşmə)** – udma zolağının qısdalğalı spektral sahəyə doğru sürüşməsi;

- **batoxrom sürüşmə (qırmızı sürüşmə)** - udma zolağının uzundalğalı spektral sahəyə doğru sürüşməsi;

- **hiperxrom effekt** – udma maksimumunun intensivliyinin böyüməsi;

- **hipoxrom effekt** – udma maksimumunun intensivliyinin azalması.

Hipsoxrom sürüşmə:

Doymuş aldehid və ketonların UB-spektrində $n \rightarrow \pi^*$ - keçidə uyğun gələn udma zolağı maksimumu 270-290 nm yerləşir. Formaldehiddən asetaldehid və aseton birləşmələrinə keçdikdə $n \rightarrow \pi^*$ - keçidinin hipsoxrom sürüşməsi baş verir [53]. Bu onunla izah olunur ki, alkil qrupları öz induktiv təsirlərinin nəticəsində karbonil qrupunun π^* -həyəcanlanmış halının enerjisinin artmasına səbəb olur, bu zaman qonyuqə olmayan n-elektronların enerjisi dəyişməz qalır.

Aldehid qruplarının hidrogenlərinin OR, NR₂, Hal- qrupları ilə əvəzlənməsi (yəni efirlərə, amidlərə, turşuhaloidanhidridlərə keçid) $n \rightarrow \pi^*$ - keçidinin güclü hipsoxrom sürüşməsinə səbəb olur (cə.d.1.15) ki, bu da π^* -həyəcanlanmış halının enerjisinin artması və n-elektronların enerjisinin saxlanması ilə izah edilir.

Cədvəl 1.15

Karbonil qrupunun $n \rightarrow \pi^*$ - keçidləri

Birləşmə	$\lambda_{\text{maks.}}$, nm	$\epsilon_{\text{maks.}}$	Həllədicisi
$\begin{array}{c} \text{H} - \text{C} = \text{O} \\ \quad \backslash \\ \quad \quad \text{H} \end{array}$	295	10	buxar
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C} = \text{O} \\ \quad \backslash \\ \quad \quad \text{H} \end{array}$	290	16.6	heptan
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C} = \text{O} \\ \quad \backslash \\ \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	279	14.8	heksan
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C} = \text{O} \\ \quad \backslash \\ \quad \quad \text{OH} \end{array}$	204	41	spirt
$\begin{array}{c} \text{H} - \text{C} = \text{O} \\ \quad \backslash \\ \quad \quad \text{Cl} \end{array}$	235	53	heksan
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C} = \text{O} \\ \quad \backslash \\ \quad \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	204	60	su
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C} = \text{O} \\ \quad \backslash \\ \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$	214	-	su

Bu tip birləşmələrdə, həmçinin, həllədicinin polyarlığının artması ilə də $n \rightarrow \pi^*$ - keçidin qısdalğalı spektral sahəyə doğru sürüşməsi baş verir (göy sürüşmə). Belə sürüşmə əsas halın enerjisinin azalması, həyəcanlanmış halın enerjisinin artması sayəsindədir [54].

Xam neftlərin (Suraxanı və Balaxanı yataq neftləri) və onların adsorbsiya üsulu ilə sındırma əmsalları üzrə ayrılmış komponentlərinin oksidləşdirilməsi zamanı yuxarıda adları çəkilən və udma maksimumlarının yerinin və intensivliyinin dəyişməsi ilə əlaqədar olan effektlərdən hər biri aşkar edilmişdir [55 - 57].

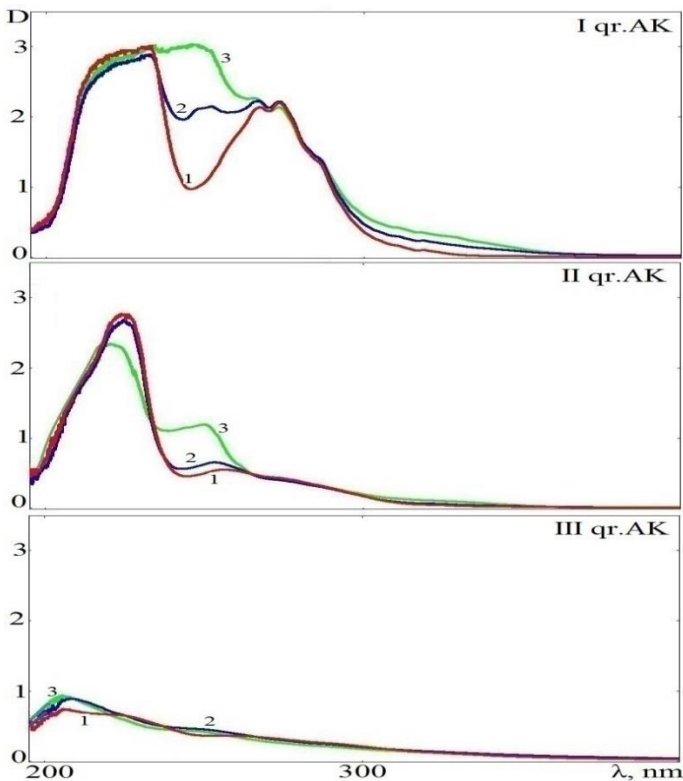
Aşağıda yüngül və ağır Suraxanı yatağı neftlərindən ayrılmış komponentlərin bəzi fiziki-kimyəvi göstəriciləri verilmişdir (cədv. 1.16).

Cədvəl 1.16

**Suraxanı yatağı neftlərinin karbohidrogen tərkibi və
bəzi fiziki-kimyəvi göstəriciləri**

Neft	Komponentlər	Neftə görə çıxım, % küt.	Şüasındırma əmsalları, n_d^{20}	40°C-də kinematik özlülüyü, mm ² /s	20°C-də sıxlıq, kq/m ³	Molekul kütləsi
1311	Parafin-naften	75.42	1.4550	18	825.0	182
	Iqr. AK	5.87	1.5108	30.1	836.8	196
	IIqr.AK	3.68	1.5357	31.5	869.5	246
	IIIqr.AK	6.23	1.5768	36.1	902.6	322
	IVqr.AK	4.7	1.5990	40.1	984.8	435
	qətran	4.1	–	–	1000.3	550
75348	Parafin-naften	74	1.4463	16	810.5	167
	Iqr.AK	3.9	1.5134	28.1	820.5	187
	IIqr.AK	5.0	1.5558	31.3	855.3	236
	IIIqr.AK	1.3	1.5860	33.6	886.7	315
	qətran	0.95	–	–	960.1	510
	qazlar	14.8	–	–	–	–

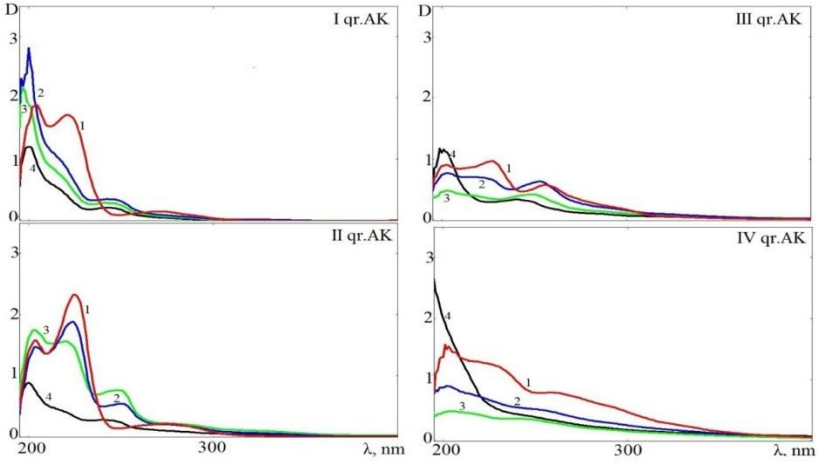
Belə ki, aparılan UB-spektral tədqiqatlar zamanı yüngül Suraxanı quyu neftinin I və II qr.AK komponentlərində naftalin karbohidrogenlərinə aid udma maksimumlarının $\lambda = 266$ nm 1- 3 saat müddətində, uyğun olaraq, 250 nm-ə kimi hipsoxrom olaraq yerini dəyişməsi və optiki sıxlıqlarının azalması müşahidə edilmişdir: 256.7 nm (şüasız) \rightarrow 256.7 nm (15dəq.) \rightarrow 252 nm (1 saat) \rightarrow 251 nm (2 saat) \rightarrow 250 nm (3 saat). Bu proses zamanı udma zolağının maksimumunun optiki sıxlığı azalır və $\lambda = 200$ nm-də yeni udma zolağı əmələ gəlir. III qr.AK-da da şüalanmadan sonra 250-300 nm spektral sahədə udma əyrisinin qısdaldığı sərhəddinin yüksəkenerjili spektral sahəyə doğru hipsoxrom sürüşməsi baş verir (şək.1.15).



**Şəkil 1. 15. Yüngül Suraxanı xam neftinin komponentlərinin şüalanmadan əvvəl və sonra UB- udma spektrləri:
1- şüalanmadan əvvəl, 2- 1 saat şüalanmadan sonra,
3- 3 saat şüalanmadan sonra**

Ağır Suraxanı neftinin II qr. AK komponentini UB-şüa ilə şüalandırdıqdan sonra 275 nm-də müşahidə edilən və antrasen karbohidrogeninə aid udma zolağı maksimumu hipsoxrom olaraq yüksəkenerjili spektral sahəyə doğru sürüşür və onun optiki sıxlığı azalır: 275 nm (şüasız) \rightarrow 251 nm (1 saat) \rightarrow 240 nm (3 saat) (şək.1.16). Bu komponentdə naftalin (225 nm) karbohidrogenlərinə məxsus udma maksimumlarının intensivlikləri də şüalanma müddəti artdıqca azalır və onlar hipsoxrom olaraq sürüşürlər ki,

bu da oksimolekulların əmələ gəldiyini göstərir. III qr.AK komponentin 1÷11 saat intervalında şüalandırılmasının nəticəsində naftalin və fenantren karbohidrogenlərinə məxsus udma maksimumları hipsoxrom olaraq sürüşür və optiki sıxlıqları azalır və hətta 7 saatdan sonra naftalin karbohidrogenlərinə aid udma zolağı (226 nm) qeydə alınmır. IVqr. AK komponentində digər üç komponentdən fərqli olaraq udma zolaqları bir-birini daha çox örtür. Lakin bu halda da udma maksimumlarının intensivliyi - benzol (203 nm), naftalin (218 nm), fenantren (258 nm), optiki sıxlıqları 7 saat şüalanma müddəti ərzində azalır. Fenantren karbohidrogenlərinə aid udma maksimumunun sürüşməsi fotoşüalanmanın sonunda 240 nm çatır.



Şəkil 1.16. Ağır Suraxanı neftinin AQK-nın şüalanmadan əvvəl və sonra UB- udma spektrləri: 1- şüalanmadan əvvəl, 2- 1 saat şüalanmadan sonra, 3- 7 saat şüalanmadan sonra, 4- 11 saat şüalanmadan sonra

Hipsoxrom sürüşmə effekti yağlı və ağır Balaxanı quyu neftlərini ultrabənövşəyi şüa ilə şüalandırıqdan sonra da müşahidə olunur. Bu neftlərdən ayrılmış komponentlərin bəzi fiziki-kimyəvi göstəriciləri aşağıdakı cədvəllərdə göstərilmişdir.

Cədvəl 1.17**Yağlı Balaxanı xam neftinin karbohidrogen qrup
komponentlərinin bəzi fiziki-kimyəvi göstəriciləri**

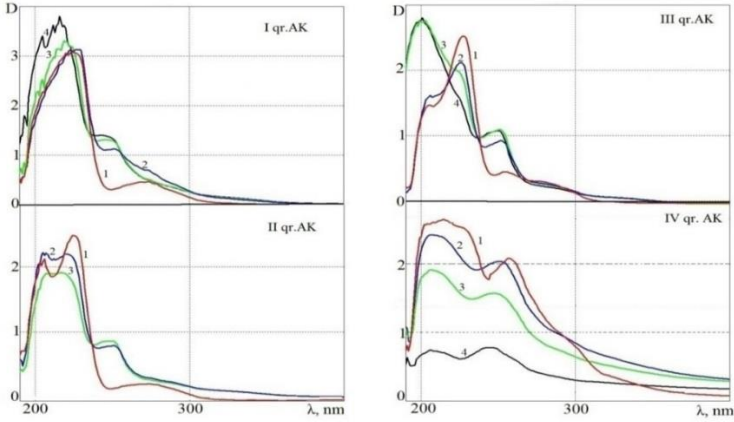
№	Adı	Neftə görə çıxım, %	Sındırma əmsalı, n_d^{20}	20°C-də sıxlıq, kq/m ³	Özülülük, 40°C-də mm ² /s	Molekul kütləsi
1	Neft		—	887,8	17.8	284
2	Parafin- naften	66	1.4748	855.1	18.5	229
3	I qr.AK	6	1.5028	905.1	32.1	333
4	II qr.AK	6.46	1.5304	946.4	33.2	525
5	III qr.AK	3.19	1.5594	982.7	35.4	545
6	IV qr.AK	9.48	1.5975	1000.7	39.7	562
7	Qətran	8.87	—	1001.3	—	600

Cədvəl 1.18**Ağır Balaxanı nefti komponentlərinin bəzi fiziki-kimyəvi
xarakteristikaları**

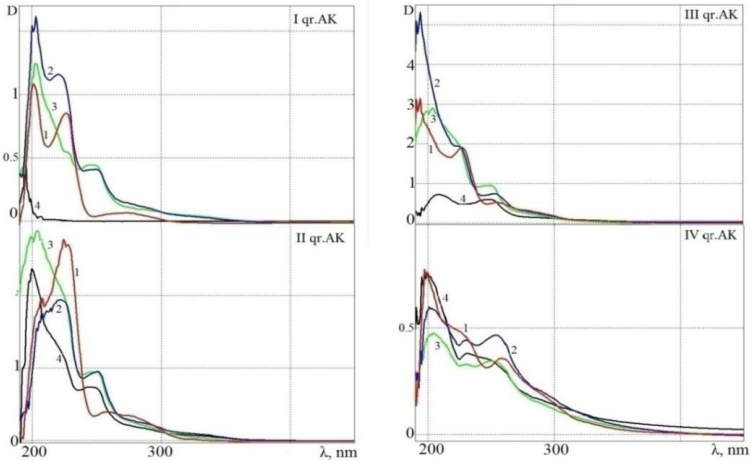
№	Maddənin adı	Çıxım, %	Şüasındırma əmsalı, n_d^{20}	Sıxlığı, ρ_4^{20} kq/m ³	Özülülüğü, 40°C-də mm ² /s	Molekul kütləsi
1	parafin- naften	52.04	1.4700	873.0	21.1	254
2	Iqr.AK	8.1	1.5220	934.2	32.1	353
3	IIqr.AK	7.1	1.5400	954.0	33.6	530
4	IIIqr.AK	8.6	1.5570	963.3	43.2	560
5	IVqr.AK	13	1.5808	1005.0	51.5	580
6	qətran	11	—	1026.9	—	630
7	asfalten	0.16	—	—	—	—

Yağlı Balaxanı neftinin 3 saat şüalandırılmasından sonra 250 və 226 nm udma maksimumları hipsoxrom olaraq qısdalğalı spektral sahəyə doğru yerini dəyişir və onların optiki sıxlığı artır (hiperxrom effekt): $D=3.2$ (bundan əvvəlki optiki sıxlıq $D=3.05$) olur (şək.1.17). Bu neftin II qr.AK komponentinin şüalandırılması uzun müddət davam etmişdir (30 dəq., 1-7 saat). Nümunəni birinci ilk 30 dəq. UB-şüa ilə şüalandırıldıqda şüasız halda qeydə alınan udma maksimumlarının (206, 226 və 273 nm) optiki sıxlığı azalır: 206 və 224 nm-də (1 saat) optiki sıxlıq, uyğun olaraq, $D=2.2$ -dən $D=1.8$ -ə və $D=2.3$ -dən $D=1.95$ -ə düşür. 3saat şüalanmadan sonra bu komponentdə əsas maksimumların intensivlikləri nisbəti dəyişir, lakin bu halda da hər iki udma zolağının qısdalğalı spektral sahəyə doğru hipsoxrom sürüşməsi davam edir. Artıq 5 saat şüalanmadan sonra udma maksimumları qeydə alınmır. Qeyd etmək lazımdır ki, şüalanma müddəti artdıqca naftalin karbohidrogenlərinə aid udma zolağının maksimumu 247nm kimi sürüşür və optiki sıxlıq 0.3172-dən 0.8613-ə kimi artır. Şüalanmadan (1saat) sonra III qr.AK naftalin karbohidrogenlərinə məxsus (227 nm) udma zolağının optiki sıxlığı $D=2.5195$ -dən $D=2.1158$ -ə düşür ($\lambda_{maks.}=226$ nm-ə sürüşür). 3 saat UB-şüa ilə şüalandırılmadan sonra optiki sıxlıq kəskin düşür və sonra spektrdə 248 nm-də maksimum qeydə alınır (7 saat.). Bu müddətdə şüalandırılmış IVqr.AK komponentində naftalin karbohidrogenlərinə aid 257 nm (şüasız) udma maksimumunun sürüşməsi 243-244 nm-ə kimi hipsoxrom olaraq davam edir və və spektrin ümumi optiki sıxlığı azalır (hipoxrom effekt).

Ağır Balaxanı neftinin müxtəlif zamanlarda şüalandırılmış bütün komponentlərində – I-IV qr. AK üzrə aparılan eksperimentlər şüalanma müddəti artdıqca onun tərkibinə daxil olan politsiklik aromatik karbohidrogenlərə (bi- və trtsiklik AK) məxsus olan udma maksimumlarının optiki sıxlıqlarının azalması və udma maksimumlarının hipsaxrom olaraq sürüşərək intensivliklərinin artması müşahidə olunur.



Şəkil 1.17. Yağlı Balaxanı xam neftinin komponentlərinin şüalanmadan əvvəl və sonra UB-udma spektrləri: 1- şüalanmadan əvvəl, 2- 1 saat şüalanmadan sonra, 3- 3 saat şüalanmadan sonra, 4- 7 saat şüalanmadan sonra



Şəkil 1.18. Ağır Balaxanı xam neftinin komponentlərinin şüalanmadan əvvəl və sonra UB-udma spektrləri: 1- şüalanmadan əvvəl, 2- 1 saat şüalanmadan sonra, 3- 3 saat şüalanmadan sonra, 4- 7 saat şüalanmadan sonra

Qeydə alınan hipsoxrom sürüşmə effekti PAK molekuluna elektronodonor əvəzedicinin daxil olması və uzundalğalı $\pi\pi^*$ -zolaqlarının $1 \rightarrow \alpha_\pi$ -zolaqları ilə əlavə edilməsinin nəticəsində baş verir. Hipsoxrom sürüşmə zamanı həyəcanlanmış halın enerjisi artır, əsas halın enerjisi isə ya dəyişməz qalır, ya da azalır [58].

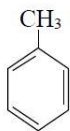
Batoxrom sürüşmə və hiperxrom effekt:

Bu sürüşmə növünə aid bəzi misallara baxaq. Udma zolağının maksimumu 165 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$) olan etilen birləşməsinə alkil əvəzedicilərin daxil edilməsi zamanı bu intensiv zolaq uzundalğalı spektral sahəyə doğru sürüşür və $\lambda_{\text{maks.}}=175-200$ nm-də müşahidə olunur [59]. Tsiklik doymamış karbohidrogenlər alkenlərin spektrlərinə analoji olan spektrlərə malikdirlər. Məsələn, tsikloheksenin $\pi \rightarrow \pi^*$ - keçidinə uyğun udma zolağının maksimumu 183 nm, trialkiltsiklopropeninki isə 195nm-də qeydə alınır.

Məlumdur ki, benzol xromoforunun UB-spektral sahədə üç udma zolağı var :

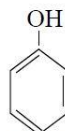
$$\left. \begin{array}{l} 184 \text{ nm } (\epsilon \sim 6 \cdot 10^4); \\ 204 \text{ nm } (\epsilon \sim 7.4 \cdot 10^3) \end{array} \right\} \text{ K-zolaqları}$$
 254 nm ($\epsilon \sim 204$) – rəqsi strukturlara malik olan B-benzol zolağı.

Əvəzedicilərin benzol nüvəsinə daxil edilməsi benzolun uyğun udma zolaqlarının batoxrom sürüşməsinə səbəb olur ki, bu sürüşmə hiperxrom effektlə müşahidə edilir [14, 59, 60]. Aşağıdakı misallara baxaq:



toluol

208 nm ($\epsilon \sim 7.9 \cdot 10^3$)
262 nm ($\epsilon \sim 230$)



fenol

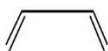
211 nm ($\epsilon \sim 6.2 \cdot 10^3$)
270 nm ($\epsilon \sim 1.45 \cdot 10^3$)

Üçlü əlaqələrin birləşməsi də batoxrom və hiperxrom sürüşməyə səbəb olur. Məsələn, diasetilenlərin spektrində 210-250 nm oblastda orta intensivlikli udma zolağı müşahidə olunur, polienlərdə buna uyğun udma zolağı 340-390 nm spektral sahəyə sürüşür və bundan əlavə, 200-280 nm yüksək intensivliyə malik olan ($\epsilon > 100000$) udma maksimumu qeydə alınır. Polienlərin udma zolaqları, həmçinin, rəqsi struktura malikdir, bu rəqsi strukturlar arasındakı məsafə 2000 sm^{-1} -dir.

Neft fraksiyalarının termiki işlənməsi zamanı onların tərkibində polienlərin olması mümkündür, bu səbəbdən həmin fraksiyaları, əlavə olaraq, aromarik karbohidrogenlərdən ayırmaq lazım gəlir.

Arenlərin UB-spektrləri tsikllərinin sayına və onların kondensasiyasının xətti (antrasen tipli), qeyri-xətti (fenantren tipli) xarakterinə görə fərqlənilir.

Konyuqəli polien xromoforlarında bataxrom sürüşməyə misal olaraq aşağıdakıları göstərmək olar:



butadien-1,3
 $\lambda_{\text{maks.}} = 218 \text{ nm}$
 $\epsilon \sim 2,3 \cdot 10^4$



heksatrien-1,3,5
 $\lambda_{\text{maks.}} = 257 \text{ nm}$
 $\epsilon \sim 4,3 \cdot 10^4$



oktatetraen - 1,3,5,7
 $\lambda_{\text{maks.}} = 290 \text{ nm}$
 $\epsilon \sim 6 \cdot 10^4$

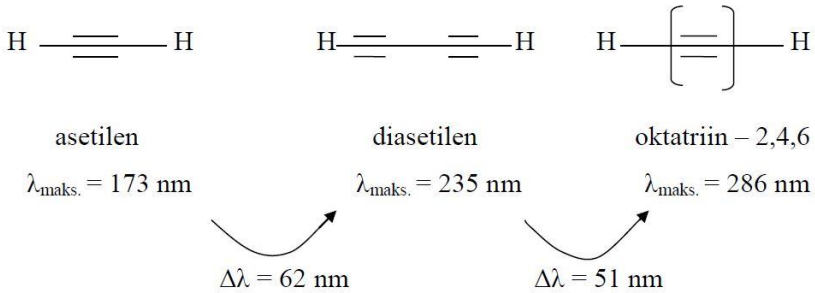
β -karotin (11 konyuqəli rabitə $> \text{C}=\text{C} <$)

$\lambda_{\text{maks.}} = 453 \text{ nm}$ (sarı rəng)
 $\epsilon \sim 4,3 \cdot 10^5$

İzolə edilmiş $\text{C}\equiv\text{C}$ rabitəsinə malik olan asetilen karbohidrogenlərinin udma zolaqları da $\pi \rightarrow \pi^*$ - keçidinə uyğun gəlir [61]. Asetilenin buxarının udma maksimumu 173 nm, alkilasetilenin udma maksimumu 187 nm və dialkasetilenin udma maksimumu 190 nm-də qeydə alınır, buradan göründüyü kimi, mono- və dialkiləvəzedicilərin birləşmənin strukturuna daxil edilməsi

asetilenin udma maksimumunun batoxrom sürüşməsinə səbəb olur.

Konyuqəli poliin xromoforlarında bataxrom sürüşməyə asetilenin sürüşməsinə misal olaraq belə göstərmək olar:



Aldehid və ketonlarda karbonil qrupunun iki və ya daha artıq rabitələrlə konyuqəsi zamanı π - elektronların energetik səviyyələrində güclü dəyişiklik olur, bu zaman oksigenin bölünməmiş elektron cütü öz enejisini dəyişmir. Konyuqənin nəticəsində $\pi \rightarrow \pi^*$ - və $n \rightarrow \pi^*$ -keçidlərinə uyğun udma zolaqlarının maksimumları uzundalğalı spektral sahəyə doğru bataxrom olaraq sürüşmüş olur. α, β -Doymamış aldehid və ketonlarda həlledicinin polyarlığının artması ilə $\pi \rightarrow \pi^*$ - keçidinə uyğun gələn udma zolağı maksimumu “qırmızı sürüşməyə” məruz qalır, yəni bataxrom olaraq uzundalğalı spektral sahəyə doğru sürüşür.

Keton və aldehidlərin udma spektrlərində 190 nm oblaslında C=O karbonil qrupunun intensiv zolağı qeydə alınır. Bu qrup üçün xarakterik olan daha bir udma zolağı 270-285 nm-də müşahidə edilir.

Ketona α - vəziyyətdə polyar əvəzedicilərin daxil edilməsi onun əsas udma zolağının sürüşməsinə səbəb olur. Məsələn, 2- xlorheksanonun udma maksimumu (304 nm) tsikloheksanonun udma maksimumuna (293 nm) nisbətən bataxrom olaraq 11 nm yerini dəyişmişdir.

Alkiləvəzedicilərin molekulyar çəkisi artdıqca ketonların udma zolaqları maksimumları bataxrom sürüşməyə uğrayır. C=O qrupun UB-udması, həm də, başqa sinif birləşmələrə aldehidlər, turşular və efirlərə keçdikdə dəyişir. Alifatik doymamış ketonlar iki udma maksimumu ilə xarakterizə olunurlar ki, onların yeri istifadə edilən həlledicilərin polyar və qeyri-polyar olmasından da ciddi asılıdır.

Bir-biri ilə qoşulmuş ikiqat rabitələrin sayı artdıqca elektronların həyəcanlanması üçün lazım olan enerji azalır. Bu zaman maksimumlar daha uzundalğalı oblasta tərəf sürüşür, yəni daha uzundalğalı işıq kvantının enerjisi udulur.

Politsiklik aromatik karbohidrogenlərdə (PAK) həlqələrin sayı artdıqca da udma spektrləri daha uzundalğalı spektral sahəyə doğru sürüşür ki, bu da göstərilən keçidin enerjisinin azaldığını göstərir.

Hipoxrom effekt: Yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi, birləşmənin strukturunda baş verən dəyişikliyin nəticəsində udma zolağı maksimumunun intensivliyi azala bilər. Məsələn, polien zəncirində C=C rabitəsinin C≡C rabitəsi ilə əvəz edilməsinin nəticəsində udma maksimumunun yeri, praktiki olaraq dəyişmədiyi halda, bu dəyişiklik onun intensivliyinin azalmasına gətirir.

1.9.2. UB-spektrdə udma zolaqlarının təsnifatı

UB-spektrlərdə udma zolaqları öz parametrləri – yeri, intensivliyi, strukturu ilə bir-birindən kəskin fərqlənirlər. Müəyyən edilmişdir ki, bir-birinə uyğun gələn əlamətlərə malik olan udma zolaqları müəyyən ölçüdə qohum xromofor qruplarına aiddirlər. Belə müşahidələr zolaqların təsnifatına və spektrdə zolaqların aid edildiyi empirik meyarların formulə edilməsinə səbəb oldu. Elektron spektrlərdə zolaqların ən azı dörd növü fərqləndirilir: K, R, B, E.

Konyuqə xromofor sistemində K –zolağını $\pi \rightarrow \pi^*$ keçidləri ilə əlaqələndirirlər. Bu udma zolaqları yüksək intensivliyə ($\epsilon > 10000$) malikdir. Konyuqə sistemdə iki-, üçqat rabitələrin

sayının artması hər zaman K-zolağının batoxrom sürüşməsinə səbəb olur və hiperxrom effektlə müşahidə olunur. Divinil və stiroil kimi konyuqə sistemlərində qeyri-polyar həlledici polyar həlledici ilə əvəz edildikdə K-zolağı praktiki olaraq öz xüsusiyyətini dəyişmir, lakin akrolein və ya nitrobenzol kimi digər konyuqəli sistemlərdə həlledicinin dəyişməsi K-zolağının sürüşməsinə səbəb olur. K-zolaqları bir çox hallarda bütöv kontura malikdir, lakin, buna baxmayaraq, incə strukturlu K-zolaqları da müşahidə olunur.

Karbonil qrupu tipli izolyasiya olunmuş xromoforda R –zolağını $n \rightarrow \pi^*$ keçidləri ilə əlaqələndirirlər. R-zolaqları intensivliklərinin zəif olması ($\epsilon < 100$) ilə fərqlənir. Bu zolaqlar üçün qeyri-polyar həlledicinin polyar həlledici ilə əvəz edilməsi hipsoxrom sürüşməyə səbəb olur. $n \rightarrow \pi^*$ - keçidinə malik olan xromofor $\pi \rightarrow \pi^*$ - keçidi olan xromofor sisteminə qoşulduqda R-zolağının batoxrom sürüşməsi baş verir. Əksinə, $n \rightarrow \pi^*$ - keçidinə malik olan xromofora tipik auksoxromun (OH və ya NH₂) birləşdirilməsi udma zolağının hipsoxrom sürüşməsinə gətirir. Bəzi hallarda R-zolağı incəstrukturlu olur.

B-zolağı (əksər hallarda “benzol” zolağı da adlandırılır) aromatik həlqədəki qadağan olunmuş $\pi \rightarrow \pi^*$ -keçidlərinin biri ilə əlaqələndirilir. Bu zolaq orta intensivliklə ($\epsilon \sim 100-1000$) xarakterizə olunur, həlledicilər bir-biri ilə əvəz olunduqda sürüşməyə məruz qalmır, adətən, incəstrukturludur. Alkilbenzollarda B-zolağı 260 nm yaxın spektral sahədə yerləşir. Benzol həlqəsinə xromofor və ya auksoxrom qrupun daxil edilməsi B-zolağının batoxrom sürüşməsinə və onun intensivliyinin artmasına səbəb olur. Bu zaman zolağın incə strukturu yox ola bilər.

Aromatik sistemlər üçün $E(E_1$ və $E_2)$ –zolaqları da xarakterikdir.

Benzol üçün E_1 və E_2 simvolları ilə, uyğun olaraq, maksimumları 180 və 200 nm olan udma zolaqları qeyd olunur. Benzol xromoforunun qadağan olunmamış $\pi \rightarrow \pi^*$ -keçidinə uyğun gələn E_1 – zolağı yalnız politsiklik aromatik sistemlərdə (yaxın ultra-bənövşəyi spektral sahədə) müşahidə olunur. E_2 –zolağı həmişə

əvəz olunmuş aromatik sistemlərdə 200-230 nm spektral sahədə qeydə alınır. Onun intensivliyi, bir qayda olaraq, ən uzundalğalı K-zolağının intensivliyindən azdır, lakin bəzi əvəz olunmuş benzollarda E- və K-zolaqlarının intensivliyi əksinə ola bilər. Aromatik birləşmələrin spektrlərində həmişə B- və E-zolaqları olur. Əvəz olunmuş benzolun spektrində bu zolaqlarla yanaşı K-zolağının da meydana çıxması benzol həlqəsinə xromoforun qoşulduğunu göstərir. Aşağıda əvəz olunmuş benzol birləşmələrində udma zolağı maksimumlarının yeri və intensivlikləri göstərilmişdir.

Cədvəl 1.19

Monoəvəz olunmuş benzolun udma oblastı və spektrin görünüşü

Əvəzedici	E	K	B	R
	$\epsilon(> 30000)$	$\epsilon(\sim 10000)$	$\epsilon(\sim 300)$	$\epsilon(\sim 50)$
	$\lambda_{\max}, \text{nm}$	$\lambda_{\max}, \text{nm}$	$\lambda_{\max}, \text{nm}$	$\lambda_{\max}, \text{nm}$
1	2	3	4	5
Elektronodonor əvəzedicilər ($n \rightarrow \pi^*$ -qoşulma)				
H	184	204	254	
-R	189	208	262	
-OH		211	270	
-OR		217	269	
-NH ₂		230	280	
Elektronoakseptor əvəzedicilər ($n \rightarrow \pi^*$ -qoşulma)				
-F		204	254	
-Cl		210	257	
-Br		210	257	
-I		207	258	
Elektronoakseptor əvəzedicilər ($\pi \rightarrow \pi^*$ -qoşulma)				
-C=CH ₂		248	282	
-CCH	202	248	278	
-C ₆ H ₅		250		
-CHO		242	280	328
-C(O)R		238	276	320
1	2	3	4	5
-CO ₂ H		226	272	
-CN		224	271	
-NO ₂		252	280	330

1.9.3. Xromofor və auksoxromlar

Xarakterik ekstinksiya əmsalı (ϵ) və dalğa uzunluğu (λ) qiymətləri ilə xarakterizə olunan şüaudmaya malik sadə funksional qruplar **xromoforlar** adlanır. Xromofor qruplar kovalent doymamış qruplardır, onlar UB - və görünən spektral sahələrdə udmanı səciyyələndirir. Bu qruplara misal olaraq C=C, C=O və NO₂ –ni göstərə bilərik.

Qeyd edək ki, xromofor maddələr molekulun elektron spektrinin qeydiyyatının aparılması üçün əlverişli olan dalğa uzunluğu diapazonunda (180÷ 800 nm) işığı seçici olaraq udma qabiliyyətinə malikdirlər. Adətən, bu qruplar üçün $n \rightarrow \pi^*$ və $\pi \rightarrow \pi^*$ -keçidləri xarakterikdir.

Misal üçün karbonil (həm də tiokarbonil) birləşmələri üçün nisbətən qısdalğalı UB-spektral sahədə $n \rightarrow \pi^*$ və $\pi \rightarrow \pi^*$ -keçidlərinə məxsus intensiv udma maksimumlarının qeydə alınmasına baxmayaraq, daha uzundalğalı spektral sahədə zəif udma maksimumu müşahidə edilir ki, o $\pi \rightarrow \pi^*$ -keçidləri ilə əlaqədardır və simmetriyaya görə qadağan olunmuşdur. Belə ki, formaldehidin spektrində, 155 nm ($n \rightarrow \pi^*$ -keçid), 185 nm və 295 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$) udma maksimumları müşahidə edilmişdir.

Uyğun gələn karbonil birləşmələrinə nisbətən mürəkkəb efirlərin, amidlərin, halogenhidridlərin udma maksimumları qısdalğalı spektral sahəyə, tiokarbonil birləşmələrin udma zolaqları isə daha uzundalğalı spektral sahəyə doğru sürüşmüş olur. Məsələn, CH₃C(O)H, CH₃C(O)NH₂ və CH₃C(S)NH₂ birləşmələrinin udma maksimumları, uyğun olaraq, 290, 214 və 358 nm-də müşahidə edilir.

Qeyd etmək lazımdır ki, maddənin UB-spektrində 200-800 nm spektral sahədə udma maksimumunun olmaması bu birləşmədə konyuqə dien- və ya polien –sistemlərinin, aromatik nüvənin və karbonil qruplarının olmadığını göstərir.

Bəzi misallara baxaq:

1. **Karotinoidlər**- molekulunda konyuqəli ikiqat C=C –in rabitələrinin genişlənməmiş zənciri olduğundan, görünən spektral sahədə intensiv udma maksimumuna malikdirlər.

2. **Hemproteidlər** – hem qrupu mərkəzində dəmir ionu koordinasiya olmuş porfirin tsiklindən ibarətdir. Porfirin tsiklinin konyuqə olunmuş rabitələr sisteminə üç zolaqdan ibarət olan intensiv udma maksimumu uyğun gəlir, bu birləşmələrdə ən uzundağalı udma zolağı 550-650 nm-də qeydə alınır.

3. Yan zəncirində aromatik əvəzediciləri olan amin turşuları, xüsusən də, tirozin və triptofanın udma maksimumu ~280 nm –də müşahidə olunur

4. **Aromatik sistemlər – benzol və PAK-birləşmələri:** Konyuqəli dien və polienlərlə müqayisə edildikdə aromatik birləşmələrin UB-udma spektrləri daha mürəkkəbdir və bu səbəbdən onların özlərinə məxsus spesifik xarakterləri var.

Qeyd edək ki, naftalin, fenantren, antrasen, xrizen, piren kimi politsiklik aromatik karbohidrogenlər Xyükkel qaydasına tabe olaraq əlaqələndirici π -orbitlərində $(4n + 2)$ π elektron saxlayır və işıq kvantının 2-6 eV diapazonda udulmasının nəticəsində valent π - elektronlar həyəcanlanaraq daha yüksək enerjili elektron səviyyələrinə keçirlər: $\pi \rightarrow \pi^*$. Bu prosesdən sonra isə həyəcanlanmış PAK* molekulaları ya flüoressensiya edir, ya da rekombinasiya və dissosiasiya proseslərinə qoşulurlar.

Göstərilən sistemlərdə $\pi \rightarrow \pi^*$ elektron keçidlərinə məxsus üç udma zolağı müşahidə edilir: iki yüksək və bir (ən uzundağalı) orta intensivlikli udma maksimumlarına malik udma zolaqları. Məsələn, əvəzolunmamış benzolun UB-spektrində $\lambda_{maks.} = 183$ nm ($I_{g\epsilon} \sim 4,66$), 203 nm (K-zolağı; $I_{g\epsilon} \sim 3,87$) və 255 nm (B- zolağı; $I_{g\epsilon} \sim 2,34$) udma maksimumları qeydə alınır. Yeganə qadağan olunmamış $\pi \rightarrow \pi^*$ elektron keçidinə malik olan udma maksimumu ($\lambda_{maks.} = 183$ nm) ölçmənin aparılması üçün əlverişsiz olan spektral sahədə yerləşir. Benzolun spektrinin xarakterik xüsusiyyəti onun uzundağalı udma zolaqlarının incə struktura malik olmasıdır. Dalğa uzunluqları şkalasında maksimumlar arasındakı məsafə 5-6 nm-dir. Bu və ya digər sistemdə bu xüsusiyyət

benzolun bütün törəmələri üçün, hətta, di- və polinüvəllilər də daxil olmaqla, benzol törəmələrinin hamısının spektrində saxlanılır.

Qeyd etmək lazımdır ki, udma zolağının incə strukturunun görünüşü həlledicinin xarakterindən asılıdır: incə quruluş polyar həlledicilərdə qeyri-polyar həlledicilərə nisbətən daha az dəqiq-liyə malikdir.

Cədvəl 1.20- da benzolun törəmələrinin və heteroaromatik birləşmələrin $\pi \rightarrow \pi^*$ elektron keçidlərinin xarakteristikaları verilmişdir.

Cədvəl 1.20

Aromatik və heteroatomlu birləşmələrin $\pi \rightarrow \pi^*$ elektron keçidlərinin xarakteristikaları

Birləşmə	$\lambda_{\text{maks.}}$, nm	ϵ , l/mol sm	Həlledici
1	2	3	4
Benzol	180	60000	heksan
	204	7400	
	254	204	
Toluol	206	7000	su
	261	225	
o-Ksilol	210	8500	metanol-su
	263	300	
m-Ksilol	212	7200	metanol-su
	265	300	
n-Ksilol	216	7500	heksan
	269	750	
Tret-Butilbenzol	208	7800	etanol
	257	170	
1,2,3-Trimetilbenzol	214	9000	izooktan
	265	165	
1,5,3-Trimetilbenzol	215	7500	etanol
	265	220	

1	2	3	4
1,2,4,5-Tetrametilbenzol	214	9800	etanol
	269	620	
Pentametilbenzol	270	270	heptan
Heksametilbenzol	215	12000	(n-C ₃ H ₇) ₂ O
	278	260	
Fenol	211	6200	su
	270	1450	
Fenolyat-ion	235	9400	su
	287	2600	
n-Xlorfenol	225	9000	0.1M HCl
	280	2600	
Anizol	217	6400	su
	269	1500	
Tiofenol	236	10000	heksan
	269	700	
Feniletilsulfid	205	12500	etanol
	255	8600	
	278	1000	
Flüorbenzol	210	6200	etanol
	254	900	
Xlorbenzol	210	7500	etanol
	257	170	
Brombenzol	210	7500	etanol
	257	170	
Yodbenzol	226	13000	etanol
	256	800	
Anilin	230	8600	Su
	280	1430	
Anilin kationu	203	7500	su
	254	160	
N,N-Dimetilanilin	251	14000	etanol
	299	2100	
n-Xloranilin	239	11700	0.1M NaOH
	290	1500	
Asetanilid	242	14400	etanol
	280	500	

1	2	3	4
Stirol	248	14000	etanol
	282	760	
Fenilasetilen	236	12500	heksan
	278	650	
Asetofenon	243	13000	etanol
	279	1200	
Benzaldehid	242	14000	heksan
	280	1400	
Nitrobenzol	269	7800	heptan
Bifenil	246	20000	heksan
Benzofenon	254	18000	etanol
Qəhvəyi aldehid	220	12500	etanol
	285	25000	
Qəhvəyi turşu	215	19000	etanol
	268	20000	
Benzonitril	224	13000	su
	271	1000	
n-Tolunitril	234	17200	0.1M NaOH
	268	750	
Benzoy turşusu	230	10000	su
	270	800	
o-Xlorbenzoy turşusu	229	6000	su
	280	870	
Furan	207	9100	tsikloheksan
Pirrol	208	7700	heksan
Tiofen	231	7100	tsikloheksan
Piridin	195	7500	heksan
	251	2000	
	270	450	

Yaxın ultrabənövşəyi spektral sahədə şüaudma qabiliyyətinə malik olmayan, lakin ona qoşulmuş xromoforun udma zolağına təsir edən funksional qruplar **auksoxromlar** adlanır. Auksoxrom qruplar bölünməmiş elektron cütünə malikdirlər, məhz π - elektronların iştirakı ilə olan keçidlər auksoxrom effektlə

əlaqədardır. Məsələn, trans-azobenzolun uzundalğalı udma zolağının maksimumu uzundalğalı spektral sahəyə doğru 65 nmk sürüşür və onun intensivliyi trans-l-etoksiazobenzolun intensivliyinə nisbətən iki dəfə böyük olur [62].

Auksoxromlar doymuş qruplar (-Alk, -NH₂, -OH, -Hal) olub, xromofora birləşdikdə udma maksimumunun həm yerini, həm də intensivliyini dəyişir. Auksoxromlar, adətən, adi xromofora xas olan udmaya nisbətən daha böyük dalğa uzunluqlarında udmaya səbəb olur.

1.9.3.1. Xromoforların absorbsiya xassələrinə təsir edən faktorlar

Artıq yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi, xromoforun udma spektri ilk növbədə onun kimyəvi strukturu ilə təyin olunur. Lakin xromofora uyğun gələn udma zolağının maksimumu ($\lambda_{\text{maks.}}$) və ekstinksiya əmsalı ϵ ətraf mühitin (pH, qonşu molekulların və ya həlledicinin polyarlığı və qonşu xromoforların nisbi orientasiyası) təsirindən kifayət qədər dəyişikliyə uğrayır. Məhz bu faktorlar absorbsiyon spektroskopiyadan istifadə edilməklə makromolekulların xarakteristikalarının müəyyənləşdirilməsinin əsasında durur. Ətraf mühitin, məsələn, birləşmənin həll edildiyi həlledicinin və məhlulun pH-nın xromofora təsiri aşağıdakı kimidir:

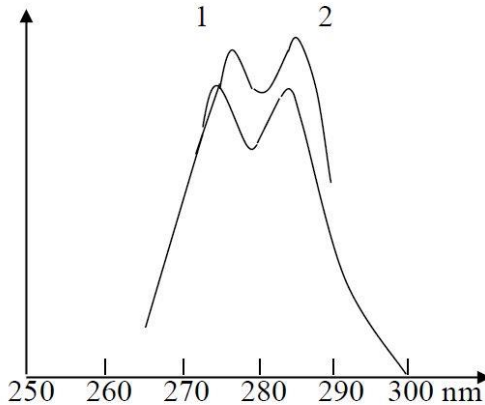
a) *pH effekti*. Məhlulun pH-ı ionlaşmış xromoforların ion formasını təyin edir.

b) *Polyarlıq effekti*. Polyar xromoforlarda (xüsusən də, molekulda O, N və ya S olduqda) dalğa uzunluğu maksimumunun ($\lambda_{\text{maks.}}$) hidrosil saxlayan (H₂O, spirt) polyar həlledicilərdə qeyri-polyar həlledicilərə nisbətən daha qısa dalğa uzunluqlarında müşahidə edilməsi düzgündür, yəni kimyəvi birləşmələr polyar həlledicilərdə həll edildikdə bu birləşmələrə məxsus udma maksimumları qısdalğalı spektral sahəyə doğru yerini dəyişir.

Polyar həlledicilərin üzvi birləşmələrin elektron spektrlərinin maksimumlarına təsiri haqqında [63-65, 66] işlərində ətraflı müzakirə edilmişdir.

[67, 68] işlərində auksoxromlar polyar əvəzedicilər olduqlarından onların molekulları əlavə olaraq polyarlaşdırdığı və elektron sıxlığının yenidən paylanmasına səbəb olduğu qeyd edilmişdir ki, bu zaman molekulun sonunda xüsusi yük yaranır (induksiya effekti və ya mezomer effekt). [66] işində polyar həlledicilərdə $\pi \rightarrow \pi^*$ udma zolağının batoxrom sürüşməsinin təbiəti molekulun həyəcanlanması halında onun dipol momentinin böyüməsi ilə izah olunur, bu həlledici ilə molekulun arasında dipol-dipol qarşılıqlı təsirin böyüməsinə səbəb olur və nəticədə həyəcanlanmış hal stabilləşir.

Ekspperimental olaraq su və 20%-li etilenqlikoldan istifadə edildikdə daha az polyarlığa malik olan həlledici halında udma maksimumunun intensivliyinin artması müşahidə edilmişdir.

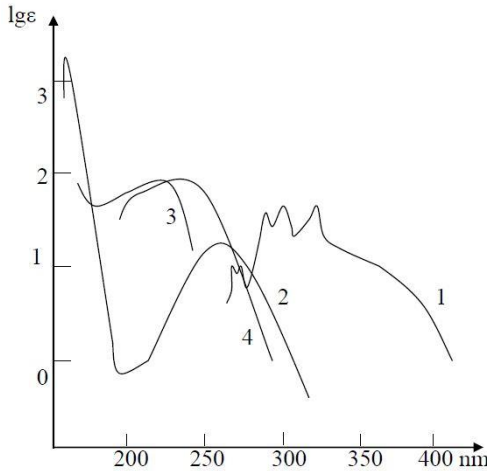


Şək. 1.20. Həlledicinin polyarlığının tirozinin spektrinə təsiri: həlledicilər -su (1), 20%-li etilenqlikol-(2)

UB-spektrlərdə karbonitərkibli birləşmələr n- keçidlərinə uyğun udma zolaqları ilə müəyyən edilir. Uyğun gələn udma maksimumları götürülən həlledicinin polyarlığına və əvəzedicilərin xarakterinə qarşı olduqca həssasdırlar. Polyar məhlullarda (xüsusilə də, hidrogen rabitəsinin yaranmasına meyilli olan məhlullarda) udma maksimumu hipsoxrom olaraq yerini dəyişir. H atomunun başqa əvəzedicilərlə əvəz edilməsi yenə də hipsoxrom sürüşməyə səbəb olur.

Sadə karbonil birləşmələrinin reaksiyaya girmə qabiliyyətini təyin edən karbonil qruplarının əsas xüsusiyyəti onların polyarlığı və polyarlaşma qabiliyyətləridir.

Polyarlıq effekti oksigenin (3.5) karbona (2.5) nisbətən böyük elektromənfiliyinin, ikiqat karbon-oksigen rabitəsinin elektronlarının isə kifayət qədər labilliyə malik olmalarının nəticəsində meydana çıxır. Karbonun elektron sıxlığının oksigenə tərəf sürüşməsi C-O birqat rabitəsi olan birləşmələr (efirlər, spirtlər) üçün müşahidə edilən sürüşmədən böyükdür ki, bu göstərilən birləşmələrdə dipol momentlərinin alınan qiymətlərinə görə təsdiq edilir.



Şək. 1.21. Karbonil birləşmələrinin udma spektrləri:
1 – spirtdə HCHO; 2- heksanda CH₃COCH₃; 3- suda CH₃COOH;
4 – heksanda CH₃COCl

Hidrogen rabitəsi yarada bilən həlledicinin molekulları ilə əsas halın stabiləşdirilməsi zamanı UB-spektrlərdə udma maksimumlarının qısdalğalı spektral sahəyə doğru hipsoxrom sürüşməsi baş verir. Bu hala suda həll olan üzvi maddələrin, məsələn, fenol birləşmələrinin udma spektrlərində rast gəlmək olur.

Mühitin polyarlığı aşağıdakı qaydada təyin edilir (bunu benzoy turşusu misalında göstərək):

1) iki naməlum həlledici götürülür və onların hər birindən istifadə etməklə 10 ml 10^{-4} M benzoy turşusu məhlulu hazırlanır;

2) Hazırlanmış məhlulların UB- spektrofotometrə udma spektrləri çəkilir (etalon maddə kimi uyğun gələn həlledicidən istifadə olunur) və udma spektrlərinin maksimumlarına əsasən hansı həlledicinin polyar olduğu müəyyənləşdirilir.

v) **Orientaliya effekti.** $\lambda_{\text{maks.}}$ və ϵ kəmiyyətlərinin qiymətləri molekulun geometrik xüsusiyyətlərindən olduqca asılıdır. Məsələn, tədqiqatların aparılması zamanı nuklein turşularının udma spektrlərində **hipoxrom effekt** aşkar edilmişdir, belə ki, əgər nukleotid nuklein əsasları yaxın olan və bir-birinin üzərində yerləşən bircəncirli polinukleotidin tərkibinə daxildirsə, onda nukleotidin ekstinksiya əmsalının qiyməti azalır. Bundan başqa, ϵ -nün qiymətinin azalması ikispirallı polinukleotidlərdə müşahidə edilir, bu birləşmələrdə nuklein əsasları bir-birinə daha çox yaxınlaşmış vəziyyətdədir.

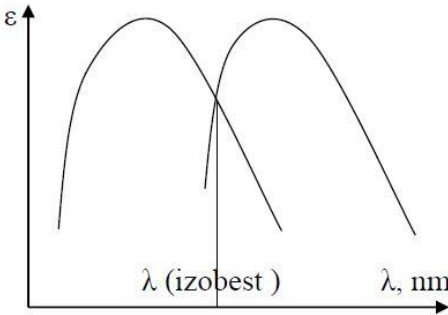
q) **aromatik həlqənin** funksionallaşmasının udma spektrinə təsiri. Misal üçün bunu öyrənməkdən ötrü aşağıdakı eksperiment yerinə yetirilir:

1) 10^{-3} M qatılığa malik olan benzoy turşusu, n-toluolsulfo-turşu, salisil turşusu və ftal turşusunun suda məhlulları hazırlanır (götürülən suyun həcmi 10 ml-dir). Tədqiq edilən turşu nümunələrinin çəkisi məlum $C = \nu/V$ formuluna əsasən hesablanır.

2) hazırlanan məhlulların UB-udma spektrləri ayrı-ayrılıqda çəkilir və sonra bu spektrlərə aromatik həlqənin funksionallaşmasının təsiri analiz edilir, yəni funksional qrup və ya qrupların benzolun udma zolağı maksimumunun intensivliyinə və onun yerinin dəyişməsinə necə təsir etdiyi yoxlanılır.

Xarici təsirlərin nəticəsində molekulun strukturunda baş verən dəyişikliklər də udma spektrlərinin yerinə və formasına ciddi təsir göstərir. Məsələn, fotodissosiasiyaya molekulyar spektrlərdə tam udma oblastlarının meydana çıxmasına səbəb olur, bu zaman işığın udulması kvant mexanikası qanunlarına tabe olmur. Udma spektrinin sərhəddində $h\nu$ enerjisi elə bir qiymət alır ki, bu enerji verilmiş birləşmənin dissosiasiya etməsinə səbəb olur.

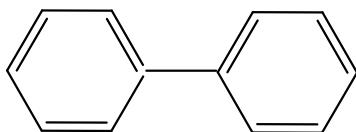
İzobestik nöqtə - dalğa uzunluğunun elə bir qiymətidir ki, bu nöqtədə iki birləşmə eyni udma qabiliyyətinə malik olmaqla bir-birinə çevrilir. Bu nöqtə aşağıdakı qrafikdə göstərilmişdir:



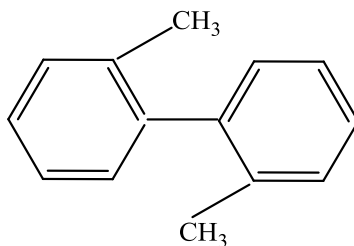
Şəkil 1.22. Aromatik strukturlarda fəza effektləri

Olduqca nadir hallarda bir-birinə formal olaraq birləşmiş iki xromofor qrupu özünün xüsusi udma zolağını verir.

Aromatik birləşmələrin spektrlərinə **fəza effektləri** böyük təsir göstərir. Məsələn, difenil üçün yükün daşınması ilə əlaqədar olan nisbətən intensiv udma zolağı xarakterikdir. Bu zolaq benzolun n-elektron sisteminin lokal həyəcanlanmaya uyğun gələn normal udma zolağının ($\lambda_{maks.} = 254 \text{ nm}$, $lg \epsilon = 2,31$) üstünü örtür. Lakin, orta vəziyyətdəki sürüşmə, məsələn, 2,2-dimetildifenildəki kimi, iki həlqə sisteminin bir-birinə qoşulmasına mane törətdiyindən, spektr benzolun monotsiklik törəməsinin spektrinə oxşayır:

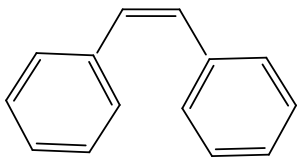


$\lambda_{\text{maks.}} = 249 \text{ nm}$
 ($\lg \epsilon = 4,28$)

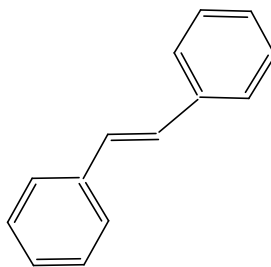


$\lambda_{\text{maks.}} = 255$
 ($\lg \epsilon = 2,21$)

Belə induksiya olunmuş fəza çətinliyi səbəbindən həlqələrin bir-birinə birləşməməsinin nəticəsində $\lambda_{\text{maks.}}$ uzunalğalı spektral sahəyə doğru sürüşür. Belə ki, sis-stilbenin elektron spektrində udma maksimumları 224 və 280 nm-də, onun trans-izomerində isə 228 və 300 nm-də yerləşir. Bu fakt molekulda orto-vəziyyətdə olan iki hidrogen atomunun sis-izomerinin olması ilə yaranan fəza maneçiliyi ilə izah edilir ki, bu iki benzol həlqəsinin π -elektron sistemlərinin bir-birini effektiv şəkildə örtməsini çətinləşdirir:



$\lambda_{\text{maks.}} = 224 \text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 4,38$)
 $\lambda_{\text{maks.}} = 280 \text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 4,02$)



$\lambda_{\text{maks.}} = 228 \text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 4,21$)
 $\lambda_{\text{maks.}} = 300 \text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 4,46$)

1.10. Karbonil birləşmələri

Karbonil birləşmələrində karbonil qrupunun (C=O rabitəsi) udması elektronların və oksigen atomunun bölünmüş n-elek-

tron cütlərinin keçidləri ilə əlaqədardır [69, 70]. Karbonil birləşmələrində $n \rightarrow \pi^*$ - keçidi ilə əlaqədar olan udma maksimumu simmetriyaya görə qadağan olunmuşdur. Bu maksimumlar udma spektrlərində kiçik intensivliyə ($\lg \varepsilon < 2$) malik olub, digər keçidlərə uyğun gələn udma maksimumlarına nisbətən daha uzundalğalı spektral sahədə müşahidə olunur. Nisbətən qısdalğalı spektral sahədə $n \rightarrow \sigma^*$ - və $\pi \rightarrow \pi^*$ - keçidləri ilə əlaqədar olan daha böyük intensivlikli (qadağan olunmamış keçidlər) udma zolaqları maksimumları qeydə alınır. Məsələn, formaldehidin spektrində $n \rightarrow \pi^*$ -, $n \rightarrow \sigma^*$ və $\pi \rightarrow \pi^*$ - keçidləri ilə xarakterizə olunan üç udma zolağı vardır, bunlar, uyğun olaraq, 295, 185 və 155 nm-də müşahidə edilir, bu maksimumlar sırasında qeydə alınan ən intensiv udma zolağı maksimumu 155 nm-dir. Formaldehid birləşməsində də $n \rightarrow \pi^*$ -keçidi qadağan olduğundan, onun udma zolağı maksimumunun intensivliyi azdır ($\varepsilon_{295} = 10$).

Doymuş aldehid və ketonların spektrlərində vakuum UB-spektral sahədə: 150-170 nm və 170-200 nm spektral diapazondakılarda iki udma maksimumu müşahidə edilir. Nisbətən daha uzundalğalı spektral sahədə yerləşən udma maksimumu qadağan olunmamış $n \rightarrow \sigma^*$ - keçidinə (asetaldehid: $\lambda_{\text{maks.}} = 182$ nm ($\lg \varepsilon = 4.05$); aseton: $\lambda_{\text{maks.}} = 195$ nm ($\lg \varepsilon = 3.96$), qısdalğalı udma zolağı isə (asetaldehid: $\lambda_{\text{maks.}} = 167$ nm ($\lg \varepsilon = 4.3$)) $\pi \rightarrow \pi^*$ -keçidinə aiddir.

Doymuş aldehid və ketonların udma spektrlərində $n \rightarrow \pi^*$ -keçidinə uyğun udma zolaqları maksimumları 270 – 290 nm diapazonda müşahidə edilir.

α, β – doymamış aldehid və ketonlarda 220-200 nm spektral sahəsində yerləşən intensiv ($\varepsilon \sim 10000$) $\pi \rightarrow \pi^*$ - və azintensivlikli (320 nm, $\varepsilon < 100$) $n \rightarrow \pi^*$ -keçidlərinə uyğun udma zolağı maksimumları qeydə alınır.

1.11. Azotərkibli birləşmələr.

C=N-qrupunu saxlayan azotərkibli birləşmələrdə $\pi \rightarrow \pi^*$ - və $n \rightarrow \pi^*$ -keçidlərinə uyğun gələn udma maksimumları müşahidə

olunur. Bu birləşmələrdə azotun bölünməmiş elektron cütləri hibridləşdiyindən $n \rightarrow \pi^*$ -keçidinə aid udma zolağının maksimal intensivliyi karbonil qrupunu saxlayan karbonil birləşmələrinə məxsus uyğun zolağın intensivliyindən böyükdür. Strukturuna $C=N$ rabitəsi daxil olan aldehid və keton törəmələrinə misal olaraq oksimləri, semikarbazonları, tiosemikarbazonları və fenilhidrazonu misal göstərə bilərik. Aşağıda ketonlar və onların törəmələrinin udma zolaqlarının maksimumları göstərilmişdir (cədv.1.21).

Cədvəl 1.21

Keton və törəmələrinin udma maksimumları

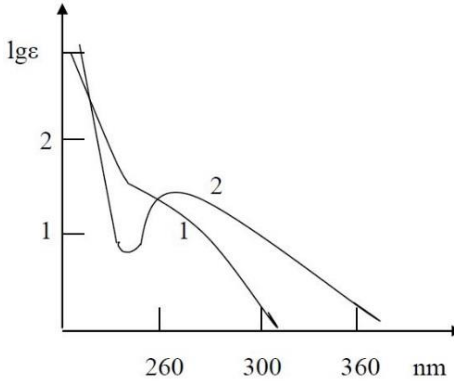
Birləşmə	Doymuş		α, β – doymamış	
	$\lambda_{\text{maks.}}, \text{nm}$	$\epsilon_{\text{maks.}}$	$\lambda_{\text{maks.}}, \text{nm}$	$\epsilon_{\text{maks.}}$
Keton	190	1000	220-260	10000
	275	100	320	100
Oksim	220	5000	235	15000
Semikarbazon	225-230	11000	265	25000
Tiosemikarbazon	230	7000	245	10000
	280	20000	300	30000
2,4-Dinitrofenil Hidrazon	360	20000	380	25000

Bu birləşmələrdə $C=N$ qrupuna aid $n \rightarrow \pi^*$ -keçidi meydana çıxmır. Udma spektrlərində semikarbazon, tiosemikarbazon və fenilhidrazonların intensiv udma zolağı maksimumları $> 230 \text{ nm}$ spektral sahədə müşahidə edilir ki, bunlar $n \rightarrow \pi^*$ -keçidinə uyğun udma zolağını örtmüş olur.

Yuxarıda verilən cədvəl 1.21-dən görüldüyü kimi, doymuş birləşmələri doymamış birləşmələrdən maksimumlarının yerinə görə fərqləndirmək olar.

Nitroqrup nitroparafinlərin ($R - NO_2$), alkilnitratların ($O - NO_2$) və nitroaminlərin ($N - NO_2$) tərkibinə daxildir. Bu birləşmələrin UB-udma spektrində $n \rightarrow \pi^*$ -keçidinə məxsus olan

zəif intensivlikli udma zolağı müşahidə edilir. Alkilnitratlarda bu udma zolağı maksimumunun yeri tərkibində C- NO₂ saxlayan birləşmələrin udma zolağı maksimumunun yerinə nisbətən daha qırsadalğalı spektral sahədə qeydə alınır (şək. 1.23).



**Şəkil 1.23. Etanol həlledicisində udma spektrləri:
1.2-butilnitrat (C₄H₉ONO₂); 2. 2-nitrobutan (C₄H₉NO₂)**

Nitroaminlərin spektrində $n \rightarrow \pi^*$ -keçidinə uyğun gələn udma zolağı maksimumu daha intensivdir, məsələn, dioksanda (CH₃)₂N- NO₂ birləşməsinin udma spektrini çəkərkən $\lambda_{\text{maks.}} = 240$ nm ($\epsilon = 6300$) olan udma maksimumu müşahidə edilir.

Nitrobirləşmələrin spektrlərində $n \rightarrow \pi^*$ -keçidinə aid udma zolağının maksimal intensivliyinin qiyməti nitroqrupa qonşu olan atomun təbiətindən asılıdır [16]. O-nitrobirləşmələrdə $n \rightarrow \pi^*$ -keçidinə aid udma zolaqları (az intensivlikli zolaqdır) c- nitrobirləşmələrə aid udma zolaqlarına nisbətən daha qırsadalğalı spektral sahədə yerləşir. Nitroaminlərin (N-NO₂) spektrində $n \rightarrow \pi^*$ -keçidə uyğun udma maksimumu daha intensivdir. N- və o-nitrobirləşmələrin UB-spektrində udma zolaqları c-nitrozobirləşmənin udma zolağı maksimumuna nisbətən qırsadalğalı spektral sahəyə doğru sürüşmüş olur [30].

Ümumiyyətlə, strukturuna nitroqrup daxil olan bütün birləşmələrdə $n \rightarrow \pi^*$ -keçid qeydə alınır [70]. Lakin birləşmələr sırasında ən uzundalğalı udma zolağı maksimumuna C-nitrozobirləşmələr malikdirlər. N-nitrozo- və C-nitrozobirləşmələrin udma zolaqları qısdalğalı spektral sahəyə doğru sürüşmüşdür və rəqsi strukturlarla xarakterizə olunurlar.

Monomer alifatik nitrobirləşmələr mavi rəngə malik olduqları halda, onların aromatik törəmələrinin rəngi yaşıldır.

Alifatik monomerlərin 630-790 nm ($\epsilon \sim 1-20$) və 270-290 nm ($\epsilon \sim 80$) spektral sahələrində iki az intensivlikli və 220 nm-də kifayət qədər intensiv ($\epsilon \sim 5000$) olan udma maksimumları vardır [70-72].

Azobirləşmələr görünən spektral sahədə və ya UB-spektral sahə ilə sərhəddə azoqrupun $n \rightarrow \pi^*$ -keçidinin yaratdığı azintensivlikli udma zolağına ($\lambda_{\text{maks.}} = 350 - 360$ nm ($\epsilon = 10-20$)) malikdirlər.

Alifatik azidlərdə azid qrupun $n \rightarrow \pi^*$ -keçidinin udma maksimumu 285 nm ($\epsilon = 20$) qeydə alınır.

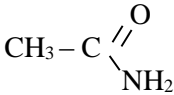
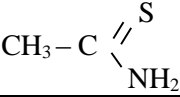
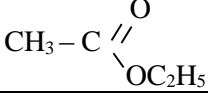
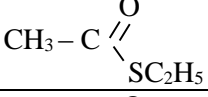
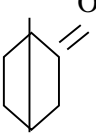
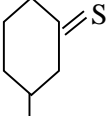
1.12. S=X rabitəsini saxlayan alifatik birləşmələr

Strukturuna **tiokarbonil qrupu** daxil olan kimyəvi birləşmələr tərkibində karbonil qrupunu saxlayan birləşmələrə uyğun olaraq $n \rightarrow \pi^*$ -keçidinə malikdirlər, lakin tiokarbonil qrupu olan birləşmələrə uyğun gələn udma zolaqları daha uzundalğalı spektral sahələrdə yerləşir (cəđ. 1.22).

Alifatik sıraya məxsus olan sulfonların 180 nm-dən böyük dalğa uzunluqlarında məxsusi udma zolaqları yoxdur. Sulfoksidlərin udma spektrlərində orta intensivlikli udma zolağı qeydə alınır: 210 nm ($\epsilon = 1500$).

Cədvəl 1.22

**S=X rabitəsini saxlayan bəzi alifatik birləşmələrin
UB- maksimumları**

Birləşmə	$n \rightarrow \pi^*$ -keçidi, $\lambda_{\text{maks.}}, \text{nm}$	Digər udma maksimumları, $\lambda_{\text{maks.}}$
	214	
	358 ($\epsilon = 1.25$)	268 ($\epsilon = 4.05$)
	204 ($\epsilon = 1.77$)	
	460 ($\epsilon = 1.25$)	305 ($\epsilon = 4.08$)
	290 ($\epsilon = 1.25$)	
	495	

1.13. Benzol və əvəzədiciləri

Benzolun udması π -elektron keçidləri ilə əlaqədardır. Əsas səviyyədə benzol həlqəsinin altı π -elektronu vardır ki, bunlar π_1 , π_2 və π_3 – səviyyələrində yerləşirlər. Bunlardan ikisi yeni əmələ gələn həyəcanlanmış səviyyələrdir. Həyəcanlanma zamanı elektronlar π_2 və π_3 –səviyyələrindən π_4^* və π_5^* -orbitallarına keçirlər, bu benzolun spektrində üç udma zolağına uyğun gələn üç müxtəlif həyəcanlanmış halın yaranmasına gətirir. Şəkil 1.22-də benzolun elektron səviyyələri sxemi göstərilmişdir.

$$\begin{aligned}
 \text{----- } \pi_6^* & \quad \psi_6 = 1/\sqrt{6} \cdot (\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_5 - \varphi_6) \\
 \text{===== } \pi_4^* \pi_5^* & \quad \psi_5 = 1/\sqrt{12} \cdot (\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_4 - \varphi_5 - \varphi_6) \\
 & \quad \psi_3 = 1/\sqrt{12} \cdot (\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4 - \varphi_5 + \varphi_6) \\
 \text{===== } \pi_2 \pi_3 & \\
 & \quad \psi_2 = 1/2 \cdot (\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_5 - \varphi_6) \\
 \text{--- x x --- } \pi_1 & \quad \psi_1 = 1/\sqrt{6} \cdot (\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6)
 \end{aligned}$$

Şəkil 1.24. Benzolun enerji səviyyələri sxemi

Qadağan olunmamış keçidə uyğun gələn nisbətən qısaldağlı udma zolağının maksimumu 180 nm ($\epsilon=50000$)-dir. 200 nm ($\epsilon=7000$) -də udma qadağan olunmuş keçidə aiddir. Benzol üçün daha xarakterik olan aydın rəqsi strukturlara malik və 230-260 nm diapazonda müşahidə edilən udma zolağıdır (bu “benzol zolağı” adlandırılır). Bu zolaq simmetriyaya görə qadağan olunmuş olduğundan, onun intensivliyi azdır ($\epsilon=200$). Benzolun enerji səviyyələri simmetriyaya görə dalğa uzunluqlarına uyğun olaraq belə işarə edilir:

$\lambda_{\text{maks.}}, \text{ nm}$	ϵ	Elektron keçidi	Təsnifatı
183	46000	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$	β , 1B , E_1 -
203*	7400	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$	P(para), 1L_a , E_2 , (konyuqəli)
255*	220	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$	α , 1L_b , B, B(benzol)

1.13.1. Monoəvəzolunmuş benzollar

Həm donor, həm də akseptor əvəzediciləri olan **mono-əvəzedilmiş benzolların** udma zolaqları benzolun özünə nisbətən daha uzundağlı spektral sahədə yerləşir. Onların intensivliyi daha böyük olub, rəqsi strukturları daha az ifadə olunmuşdur və ya yoxdur.

Əvəzedici yalnız induktiv effektdə malikdirsə ($-N^+R_3$), benzolun spektrində bataxrom sürüşmə cüzi ($-Alk + 6 \text{ nm}$, $-Hal + 9 \text{ nm}$) olur. Benzolun udma zolağının maksimumunun bu yerdəyişməsi bölünməmiş elektron cütünə malik əvəzedicilərin (onun nüvəsi ilə qarşılıqlı təsirdə olan) olduğu hala nisbətən azdır: $-OH$ və $-OCH_3 + 15 \text{ nm}$, $-NH_2 + 25 \text{ nm}$). Qaydaya görə, benzol nüvəsinin uzundalğalı udma zolağının bataxrom sürüşməsi nə qədər çox olarsa, onun strukturunun incəliyi bir o qədər az ifadə olunur.

Benzol həlqəsinə π -elektron sistemi ilə əlaqədar olan və iki-üçqat rabitələri saxlayan əvəzedicilərin və ya orbitalları həlqənin π - orbitalları ilə örtülən bölünməmiş elektron cütünün daxil edilməsi uzundalğalı spektral sahədə benzolun intensiv udma zolağını induksiya edir ki, bu ölçmələrin aparılması üçün olduqca əlverişlidir. Lakin bu udma zolağının meydana çıxmasının həlqənin π -elektronları və əvəzedicilərin delokallaşması ilə əlaqədar olduğu hesab edilir. Göstərilən udma zolağınının yaranmasına yükün daşınması ilə əlaqədar olan keçidlər səbəb olur. Aşağıda bəzi monoəvəzolunmuş benzolların udma maksimumları göstərilmişdir (cədv. 1.23).

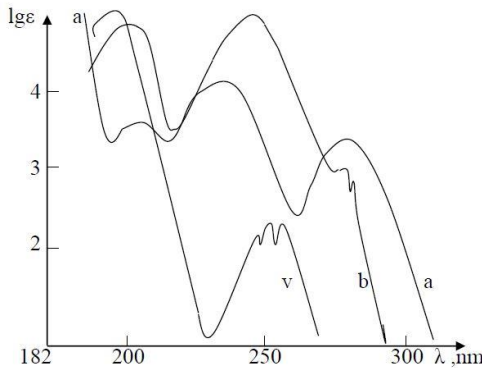
Cədvəl 1.23

**Bəzi monoəvəzolunmuş benzolların
($C_6H_5 - X$) UB- spektrlərindəki udma maksimumları**

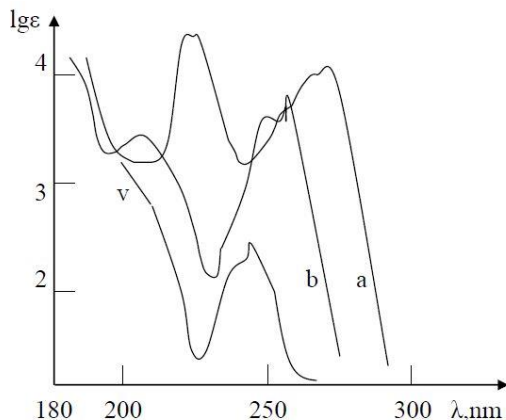
Birləşmə	P-zolağı $\lambda_{maks.}, \text{ nm}$ (lg ϵ)	α -zolağı $\lambda_{maks.}, \text{ nm}$ (lg ϵ)	Birləşmə	P-zolağı $\lambda_{maks.}, \text{ nm}$ (lg ϵ)	α -zolağı $\lambda_{maks.}, \text{ nm}$ (lg ϵ)
C_6H_6	203(3,90)	256(2,20)	$C_6H_5 - F$	204(3,90)	248(2,70)
$C_6H_5 - CH_3$	206(3,85)	261(2,35)	$C_6H_5 - Cl$	210(3,87)	264(2,28)
$C_6H_5 - CH_3$	217(3,81)	269(3,17)	$C_6H_5 - Br$	210(3,90)	261(2,28)
$C_6H_5 - C_6H_5$	-	272(3,32)	$C_6H_5 - CN$	224(4,11)	271(3,00)
$C_6H_5 - O^-$	235(3,97)	287(3,41)	$C_6H_5 - COOH$	230(4,06)	273(2,99)
$C_6H_5 - OH$	211(3,79)	270(3,16)	$C_6H_5 - COO^-$	224(3,94)	268(2,75)
$C_6H_5 - NH_2$	230(3,93)	280(3,16)	$C_6H_5 - NO_2$	268(3,89)	330(2,48)
$C_6H_5 - NH_3^+$	203(3,87)	254(2,20)	$C_6H_5 - NH - COCH_3$	242(3,08)	-
$C_6H_5 - CHO$	249(4,06)	280(3,15)	$[C_6H_5 - N^+ \equiv N]Cl^-$	260(3,81)	305(3,10)
$C_6H_5 - CH=CH_2$	248(4,15)	282(2,88)	$C_6H_5 COCH_3$	243(4,10)	278(3,00)
$C_6H_5 - COOC_6H_5$	232(4,21)		$C_6H_5 - COC_6H_5$	254(4,26)	270(3,23)

Cədvəl 1.23-dən turşu və əsasların arilaminlərin və fenolların spektrlərinə ciddi təsir etdiyi görünür. Məsələn, anilini protonlaşdırdıqda anilin kationu əmələ gəlir ki, burada azot atomundakı bölünməmiş elektron cütü həlqənin π -elektron sistemi ilə qarşılıqlı təsirdə ola bilmir. Bu səbəbdən anilin kationunun UB-spektri benzolun UB-spektrinə yaxın olur. N-asilləşdirmə olduğu halda həlqədə bölünməmiş elektron cütünün delokallaşmasının dərəcəsi aşağı düşür ki, bunun sayəsində yükün daşınması ilə əlaqədar olan udma zolağı qısdaldığı spektral sahəyə doğru sürüşür (şək. 1.24).

Əksinə fenolların deprotonlaşdırılması (bu fenolyatların əmələ gəlməsinə səbəb olur) oksigen atomunda mənfi yükün meydana çıxmasına səbəb olur ki, bunun nəticəsində yükün daşınması ilə xarakterizə olunan udma zolağı bataxrom sürüşməyə uğrayır və intensivliyi böyüyür. Fenolların o-asilləşdirilməsinin nəticəsində isə əks effekt baş verir, bu halda fenolun oksigen atomunun bölünməmiş elektron cütü karbonil qrupu ilə qarşılıqlı təsirdə olur və elektronun həlqə sisteminə daşınması, praktiki olaraq, baş vermir (şək.1.24)



Şəkil 1.25. Protonlaşma və N-asilləşmənin a) anilinin (heksanda), b) asetanilidin (heksanda) və v) anilin hidrosulfatın (suda) UB-spektrlərinə təsiri



Şəkil 1.26. Deprotonlaşdırma və O-asilləşdirmənin a) fenolun (suda), b) natrium fenolyatın (suda) və v) fenilasetatın (95%-li etanolda) UB-spektrinə təsiri

1.13.2. Diəvəz olunmuş benzollar

Benzolun udma spektrində ciddi dəyişiklik əsasən gonyuqə effekti ilə əlaqədardır və əvəzedicinin həlqənin π - elektronları ilə qarşılıqlı təsir dərəcəsi (gücündən) və əvəzedicilərin xarakterindən asılıdır.

Qeyd edək ki, benzol həlqəsində bir neçə əvəzedici (xüsusilə də, onlar müxtəlifdirsə) olduqda UB-spektrdə maksimumların yeri yuxarıda göstərilən qaydalara tabe olmur, lakin istənilən halda uzundalğalı udma zolağının konturu dəyişməz qalır.

Məsələn, **ikiliəvəz olunmuş benzolları** nəzərdən keçirək.

1,2 və 1,3-diəvəz olunmuş benzolların spektrləri uyğun gələn iki monoəvəz olunmuş benzolun spektrinə superpozisiyasına yaxındır, bu birləşmələrin spektrlərindəki iki son udma zolağı monoəvəz olunmuş benzolların spektrlərindəki uyğun udma zolaqları ilə eyni spektral sahədə yerləşir. Əgər 1,4-diəvəz olunmuş benzolların strukturunda hər iki əvəzedici eyni zamanda elektronodonor və ya elektronoakseptor xassəsini daşıyarsa, bu

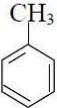
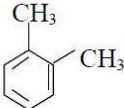
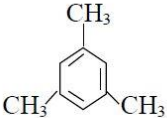
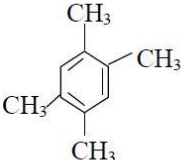
qayda onun üçün də keçərlidir. Əks halda, yəni əvəzedicilər bir-birinə nisbətən əks xüsusiyyətlərə malikdirsə, yəni onlardan biri elektronodonor, digəri isə elektronoakseptordursa, onlar birlikdə həlqənin π - elektron sistemini genişləndirirlər ki, bu da uyğun gələn monoəvəzölünmüş benzol birləşməsinin UB-spektrinə nisbətən verilmiş diəvəzölünmüş benzol birləşməsinin UB-spektrinin daha uzundalğalı spektral sahədə meydana çıxmasına səbəb olur. Məsələn, 4-nitroanilin UB- udma zolağı istənilən monoəvəzölünmüş benzolun udma zolağına nisbətən daha uzundalğalı spektral sahədə yerləşir. Həm də orto- və para- izomerlər öz aralarında bir-birinə yaxın olub, onların spektrləri paraizomerlərin spektrindən olduqca fərqlidir. Yuxarıda göstərilən qaydaya tabe olan diəvəzölünmüş benzolların udma maksimumları aşağıdakı cədvəldə göstərilmişdir.

Cədvəl 1.24

Ümumi formulu X- C₆H₄ – Y olan benzolun diəvəzölünmüş əvəzedicilərinin elektron spektrlərində udma maksimumları

X	Y	Əvəzedicilərin yeri	$\lambda_{\text{maks.}}$, nm	
OH	OH	1,2	214 (3,80)	276 (3,36)
OH	OH	1,3	216 (3,83)	274 (3,30)
OH	OH	1,4	225 (3,78)	295 (3,49)
OH	NO ₂	1,2	230 (3,59)	278 (3,81)
OH	NO ₂	1,3	351 (3,48)	
OMe	CHO	1,2	274 (3,78)	333(3,29)
OMe	CHO	1,3	254 (4,00)	322 (3,66)
NH ₂	NO ₂	1,2	252 (3,92)	314 (3,45)
NH ₂	NO ₂	1,3	229 (4,20)	275 (3,70)
COOH	COOH	1,2	405 (3,70)	
COOH	COOH	1,3	235 (4,20)	373 (3,18)
			230 (3,96)	280 (3,02)
			230 (4,08)	282 (2,98)

Benzol həlqəsində alkil əvəzedicilərin sayının artırılması zamanı α - udma zolağı maksimumu uzundalğalı spektral sahəyə doğru yerini dəyişir:

			
toluol	o-xilol	mezitilen	durol
$\lambda_{\text{maks.}} = 261 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{maks.}} = 263 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{maks.}} = 266 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{maks.}} = 279 \text{ nm}$
$\lg \varepsilon = 2,35$	$\lg \varepsilon = 2,47$	$\lg \varepsilon = 2,48$	$\lg \varepsilon = 2,91$

1.14. Politsiklik aromatik birləşmələr

Politsiklik kondensasiya olunmuş aromatik birləşmələr “asenlər” və “fenlər” şəklindədir. Asenlərdə bütün həlqələr bir xətt boyunca düzülmüşdür (antrasen, naftasen, pentasen), fenlərdə isə həlqə sistemində əyilmə var – iki xətti sistem bir-birinə nisbətən bucaq altında yerləşmişdir (fenantren və ya trifen, tetrafen). Bəzi birləşmələrdə, məsələn, piren, periləndə bir karbon atomu üç həlqəyə aid ola bilər.

Bütün bu birləşmələr öz intensivliyinə və rəqsi strukturlarına görə bir-birindən fərqlənən üç növ zolağa malikdirlər.

Aromatik birləşməyə daxil edilən hər bir kondensasiyalı nüvə ona spesifik olan udma maksimumunu uzundalğalı spektral sahəyə doğru sürüşdürür və intensivliyinin artmasına səbəb olur. Bu halda $\pi \rightarrow \pi^*$ - keçidində uyğun gələn əsas udma zolağı ölçülərin aparılması üçün əlverişli olan spektral sahəyə düşür. Məsəl üçün naftalində $\lambda_{\text{maks.}}$ (etanolda) 221 nm ($\lg \varepsilon = 5,09$), 275 nm ($\lg \varepsilon = 4,00$), 297 nm ($\lg \varepsilon = 2,81$); antrasəndə $\lambda_{\text{maks.}}$ (etanolda) 251 nm ($\lg \varepsilon = 5,30$), 365 nm ($\lg \varepsilon = 3,88$) udma zolağı maksimumları qeydə alınır.

Asenlərdə həlqələrin sayı artdıqca α - və β - udma zolaqları təqribən eyni sürüşməyə məruz qalır, lakin bunlara nisbətən para-zolağı olduqca tez sürüşür. Nəticədə artıq antrasendən başlayaraq zəif intensivlikli α -zolağı intensiv para-zolaqla örtülərək spektrdə görünməz olur.

Fenlər sırasında hər üç zolaq eyni dərəcədə sürüşür və həlqələrin sayından asılı olmayaraq spektrdə həmişə müşahidə edilir.

Politsiklik aromatik karbohidrogenlərin π -elektron sisteminin delokallaşmasına səbəb olan qruplar əlavə batoxrom sürüşmə induksiya edir, bu sürüşmənin qiyməti qruplaşma yerindən asılıdır. Məsələn, 1- metilnaftalin [$\lambda_{\text{maks.}} = 223$ nm ($\lg \epsilon = 4,97$), 272 nm ($\lg \epsilon = 3,97$), 282 nm ($\lg \epsilon = 3,94$), 293 nm ($\lg \epsilon = 3,91$), 312 nm ($\lg \epsilon = 2,90$)] və 2- metilnaftalinin [$\lambda_{\text{maks.}} = 224$ nm ($\lg \epsilon = 3,98$), 276 nm ($\lg \epsilon = 3,91$), 285 nm ($\lg \epsilon = 3,84$), 305 nm ($\lg \epsilon = 2,93$)] spektrlərində tipik, lakin xarakterik fərqlər var ki, bunlar göstərilən birləşmələrin molekullarında elektron sıxlığının paylanmasıdakı dəyişikliyi əks etdirir [73].

Kondensasiya olunmuş aromatik birləşmələrin spektrlərinin yüksək fərdiliyə malik olması onlardan aromatik sistemlərin tədqiqi və araşdırılmasında istifadə etməyə imkan yaradır.

FƏSİL II

SPEKTRAL CİHAZLAR VƏ NÜMUNƏLƏRİN EKSPERİMENT ÜÇÜN HAZIRLANMASI

2.1. Spektroskopiya metodları

Kimyəvi birləşmələrin atom və molekulları elektromaqnit dalğalarını udub - buraxma qabiliyyətinə malik olduqları üçün işıqdan onların daxili strukturlarının öyrənilməsində istifadə edilir [1-5,12, 14,16, 18, 34, 35, 47, 51, 52, 54]. Işığın maddə tərəfindən udulub- buraxılması qeydə alınaraq həmin maddənin strukturunun təyin edilməsi və tədqiq edilən maddənin strukturunda xarici amillərin təsirindən baş verən çevrilmələrin öyrənilməsi mümkündür. Işığın belə qeydə alınaraq, hansı maddənin onun udulması və buraxılması prosesində iştirak etdiyini təyin etmək olur. Işığın belə qeydə alınma metodu **spektroskopiya** metodu adlanır.

Spektroskopiya metodları ilə atom və molekulların və həmçinin, onların əmələ gətirdikləri birləşmələrin (makroskopik sistemlərin) enerji səviyyələri, bu enerji səviyyələrinin arasındakı kvant keçidləri tədqiq edilərək, kimyəvi birləşmənin quruluşu və xassələri haqqında lazımi məlumatlar əldə edilir.

Spektroskopiyanın tətbiq edildiyi sahələr spektral **analiz** və **astrofizika**dır. Geyd edək ki, spektroskopiya metodu kosmos haqqında məlumatların əldə edilməsi üçün astronomların malik olduğu yeganə alətdir.

Bildiyimiz kimi, **spektroskopiya** şüanın, o cümlədən, elektromaqnit şüalarının, akustik dalğaların və s. maddə ilə qarşılıqlı təsirindən alınan **spektrləri** öyrənir.

Spektroskopiya metodları ilə obyektlərin xüsusiyyətlərinin öyrənilməsinə görünən spektral sahədən başlamaq lazımdır, belə ki, məhz bu oblast ətraf aləmin əsas xassələrindən biri olan rəngi təyin edir. Bizim müxtəlif çalarlı rəngləri olduğu kimi qəbul etməyimiz gözümüzün müxtəlif dalğa uzunluqlu işıq şüalarına

müxtəlif dərəcədə reaksiya verməsinin nəticəsidir. Dalğa uzunluğunun dar diapazonundakı fotonlar bizim gözümüz tərəfindən rəng çalarları kimi qəbul edilir. Beləliklə, hər hansı bir əşyanın (və ya birləşmənin) göründüyü rəng həmin əşya tərəfindən əks olunan və ya şüalanan və sonra gözümüzdə gəlib çatan fotonların dalğa uzunluğu ilə təyin olunur. Demək olar ki, müəyyən mənada bizim gözümüz spektrometr kimi işləyir.

Qeyd etmək lazımdır ki, gözümüzün qəbul etdiyi rənglər sırasında ağ rəng bütün dalğa uzunluğu sahəsində müəyyən diapazonlarda yerləşən müxtəlif rənglərin eyni miqdarda olan qarışığından ibarətdir. Belə bir işıq obyektə düşüb, ondan tam əks olunduqdan sonra biz həmin obyektə ağ rəngdə görürük. Əgər verilən obyekt ona düşən işıq şüalarını tam udarsa, onda bizim gözümüzdə işıq düşmədiyindən, biz həmin obyektin qara rəngli olduğunu qəbul edirik. Biz obyektin rəngini o halda qəbul edirik ki, müəyyən dalğa uzunluğuna malik olan işıq digər dalğa uzunluqlu işığa nisbətən daha güclü əks olunsun və ya məhlullardan olduğu kimi buraxılsın.

Spektroskopiya qarşıya qoyulan məsələni iki yolla həll etmək olar:

-ya tədqiq edilən maddənin quruluşunu, tərkibini və s. bilib, spektrin görünüşünü qabaqcadan fərz etməklə;

- ya da çəkilmiş spektrinə və bu spektrin əsasında təyin edilmiş uyğun parametrlərə əsasən maddənin xarakteristikasını öyrənməklə (qeyd etmək lazımdır ki, spektrin çəkilişi zamanı, həm də, tədqiq edilən maddəyə edilən xarici təsirlər də nəzərə alınmalıdır).

Spektroskopiya müxtəlif əlamətlərə görə bölünə bilər ki, bunlardan biri onun elektromaqnit dalğalarının dalğa uzunluğu (və ya tezlik) diapazonlarına görə bölünməsidir:

- **radiospektroskopiya** bütün radiodalğa oblastını əhatə edir;

- **optiki spektroskopiya** optik spektrləri öyrənir, bura infraqırmızı və kombinasiyon səpilmə spektroskopiyları, görünən şüa spektroskopiyası və ultrabənövşəyi spektroskopiya daxildir;

- **rentgen və rentgenoelektron spektroskopiyası**-rentgen şüalanması oblastını əhatə edir; spektroskopik metodlarda rentgen şüalarından istifadə edilir;

- **qamma spektroskopiya.**

Rentgen, optik və EPR-spektroskopiyalar (santimetrlik-millimetrlik dalğa uzunluqları oblastı) da elektron spektroskopiyasına aiddir; rentgen daxili elektronların spektroskopiyası, optiki spektroskopiya xarici elektronların spektroskopiyası, EPR-elektronların spin halları arasındakı keçidlərin spektroskopiyasıdır.

Spektroskopiya bölmələrinin hər birinin özünəməxsus xarakteri uyğun gələn diapazondakı elektromaqnit dalğalarının xüsusiyyətindən və tədqiqat metodlarından asılıdır. Radiospektroskopiyada radiotexniki metodlardan, rentgendə - rentgen şüalarının tətbiq edildiyi tədqiqat metodlarından, qamma spektroskopiyada nüvə fizikası metodlarından, optik spektroskopiyada optiki metodlardan və bu metodların müasir radioelektronika metodları ilə komplekslərindən istifadə edilir

Atom sistemlərinin xüsusiyyətinə görə aşağıdakılar ayrılırlar:

- **nüvə spektroskopiyası** və ya nüvə qamma rezonansı (Messbauer effekti) spektroskopiyası- qamma şüalanma oblastı: (atom nüvəsinin enerji səviyyələri və bu səviyyələr arasındakı keçidlər); Messbauer (NQR), NMR və NKR-spektroskopiyaları nüvə spektroskopiyalarına aiddir, yəni nüvənin müxtəlif halları arasındakı keçidlərlə bağlıdır: Messbauer izomer keçidlərə, nüvə maqnit rezonansı (NMR) nüvənin spin səviyyələri arasındakı keçidlərə, nüvə kvadrupol rezonansı (NKR) isə nüvənin kvadrupol səviyyələri arasındakı keçidlərə aiddir. NMR və NKR spektroskopiyaları-metr-kilometrlik dalğa uzunluqları oblastını əhatə edir.

- **atom spektroskopiyası** (atomların elektron enerji səviyyələrinin arasındakı keçidlərə aiddir);

-**molekulyar spektroskopiya** (molekulun elektron, rəqsi və fırlanma səviyyələrini və onların arasındakı keçidləri əhatə edir);

-kondensasiya olunmuş sistemlərin: kristalların, amorf cisimlərin, mayelərin spektroskopiyası (bu mürəkkəb sistemlərin enerji səviyyələri və onların arasındakı keçidlər).

Atom, molekul və kristalların spektroskopiyasında optiki-, rentgen - və radio- spektroskopiya metodları tətbiq edilir.

Əsas tədqiqat sahələrindən biri **nüvə spektroskopiyasıdır**, bu sahəyə qamma-, alfa və beta spektroskopiyalar daxildir ki, bunlardan ancaq qamma- spektroskopiya elektromaqnit şüalanmasına aiddir.

Qarşıya qoyulan məsələyə görə spektral analiz aşağıdakı kimi sinifləşdirilir:

- **element analizi** (tərkib elementlərinə görə maddənin tərkibinin öyrənilməsi);

- **izotop analiz** (izotoplar üzrə nümunənin tərkibinin tədqiqi);

- **molekulyar analiz** (nümunənin molekulyar tərkibi);

- **struktur analizi** (molekulyar birləşmənin əsas (və ya tam) strukturunun öyrənilməsi).

Alınan nəticələrin xarakterinə görə analizlər **keyfiyyət, yarımqeyfiyyət və miqdarı** analizlərə bölünür.

Spektroskopik metodlar spektrlərin qeyd edilməsinə görə bir-birindən aşağıdakı kimi ayrılır:

-**vizual** (spektrlərin müşahidəsi). Görünən spektral sahədə spektroskoplar (stiloskop, stilometr), ultrabənövşəyi spektral sahədə flüoressensiyaedici ekran, infraqırmızı sahədə EOC (elektrik optiki cihazlar) 1200 nm kimi tətbiq edilir;

-**fotografik** (sonradan üzərində işlənilməklə fotomateriallər);

-**fotoelektrik** (birbaşa analiz metodları – UB-, görünən- və yaxın İQ- spektral sahələr üçün fotoelementlər və FET-lər);

-**termoelektrik** (uzaq İQ-spektral sahəsi üçün termoelementlər və bolometrlər).

Bundan başqa, müxtəlif konkret eksperimental metodlara uyğun olaraq, həm də, spektrometriyanın ayrı-ayrı bölmələri vardır. Məsələn, optikada – **interferensiya spektroskopiyasını** (bu

metod interferensiyadan istifadə edilməsinə və interferometrlərin tətbiqinə əsaslanır); vakuum spektroskopiyasını; Furiye-spektroskopiyasını; lazer şüasının tətbiqinə əsaslanan **lazer spektroskopiyasını** buna misal olaraq göstərmək olar. UB- və rentgen spektrometriyasının bölmələrindən biri rentgen və UB-şüa fotonları udulduqdan sonra maddədən qopan elektronların enerjilərinin analizinə əsaslanan **fotoelektron spektroskopiyasıdır**.

Spektral analizdə həyəcanlanma mənbəyi kimi aşağıdakı mənbələrdən istifadə edilir:

- alovdan (üstünlüyü: temperaturun yüksək stabilliyi; yüksək ölçmə dəqiqliyi: ~ 3%; çatışmayan cəhəti: nisbətən yüksək temperaturların olması (2000÷5000⁰C); əsasən atom, absorbsiyon və flüoressent spektroskopiyada istifadə edilir;

- qövs (qövs boşalması qeyri-stabildir; elektrodların səthi üzrə katod və anod ləkələri yerini dəyişir; nəticələrin təkrarlanması ehtimalı azdır;

- parıltılı (qılgılcımlı) yük boşalması (kiçik temperatur: ion halında ~ 800 K, elektron halında ~ 1000 K); doppler genişlənməsi kiçikdir; nümunələrin analizi laylı qat-qat təbəqə mümkündür, təbəqələr arasındakı məsafə 0,1 mkm olmalıdır, dərinlik ~ 100 mkm-dir;

- plazmotron (yüksək stabilliyə malik temperatura - ~ 50000 K malikdir);

- induktiv əlaqəli plazma temperaturu ~ 10000 K olub, analitik zonada ~ 6500 K-dir; kimyəvi səs-küylər (şum) azdır; reabsorbsiya minimaldır – plazma optiki incəliyə malikdir; spektral fonu aşağıdır.

2.2. Spektral cihazlar və onların tətbiq sahələri

Spektroskopiya sahəsində çoxlu miqdarda və növdə müxtəlif spektral cihazlardan istifadə edilir [12]. Bu cihazların obyektlərin xarakteristikaları haqqında verdikləri məlumatların fərqli olmasına baxmayaraq, onların eyni bir ümumi xüsusiyyəti işığı

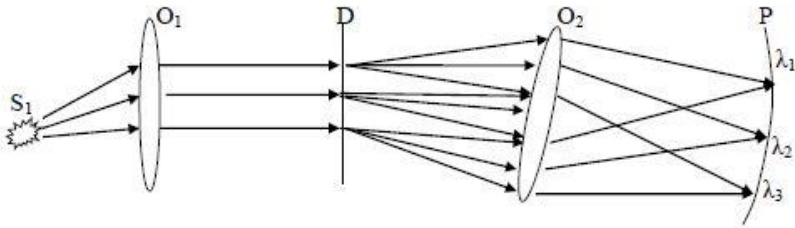
müxtəlif dalğa uzunluqlu komponentlərə ayırma qabiliyyətlərinin olmasıdır.

İşıq mənbəyindən çıxan şüa nümunədən keçdikdən sonra onun tərkibi nümunədə olan bütün elementlərin atomlarının şüalanmasından ibarət olur. Analiz üçün hər bir elementin buraxdığı şüanı ayırmaq lazımdır. Bu optik apparatlar vasitəsilə həyata keçirilir, belə ki, müxtəlif dalğa uzunluqlu işıq şüaları bu apparatların köməyiylə fəzada bir-birindən ayrılırlar.

Spektral cihazlar və ya spektrometrlər optik diapazonda elektromaqnit şüa spektrlərinin analizi üçün xidmət edən optik cihazlardır.

Qeyd edək ki, spektral aparatların konstruksiyası spektrlərin qeydə alınması metodlarından asılıdır. Dispersiyaedici element kimi, qaydaya görə, ya prizmadan, ya da difraksiya qəfəsinə istifadə edilir.

Spektral cihazların ümumi sxemi aşağıda göstərilmişdir:



Şəkil 2.1. Spektral cihazın prinsiplial optik sxemi ($\lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3$): mənbənin şüası ilə işıqlandırılan giriş yarığı (S); giriş yarığının yerləşdiyi fokal müstəvidəki kollimator obyektivi O_1 ; paralel şüa dəsti altında işləyən dispersiyaedici qurğu D; öz fokal səthində P giriş yarığının monoxromatik təsvirini (bu təsvir ümumilikdə spektri əmələ gətirir) yaradan fokuslayıcı obyektiv O_2 .

Alınan spektrin yazılması və ondan sonra istifadə edilməsi üsulundan asılı olaraq spektral cihazlar aşağıdakı növlərə bölünür:

- **Spektroskoplar** – bu cihazlar spektrlərin vizual müşahidəsi üçün nəzərdə tutulub və onlardan xüsusilə maddələrin ekspress-analizində istifadə edilir. Bu halda cihaz müstəvisinə yarımşəffaf ekran (matlaşdırılmış şüşə lövhəcik) qoyulur .

- **Spektroqraflar** – spektrlərin kağız, fotoplyonka və ya fotolövhə üzərində yazılması üçün nəzərdə tutulub. Spektrlərin fotoqrafik qeydiyyatı zamanı üzərində spektrin yazılması üçün cihaz müstəvisinə fotomaterial yerləşdirilir.

- **Monoxromatorlar** – müşahidə edilən spektrdən ensiz spektral dipazonun (müəyyən dalğa uzunluğunda) ayrılması üçün nəzərdə tutulur, bunun üçün cihaz müstəvisinə ensiz çıxış yarığı yerləşdirilir. Bu yarığı müstəvi boyunca sürüşdürməklə və ya spektrin yerini müstəviyə nisbətən dəyişməklə lazımi dalğa uzunluğunu ayırmaq, yəni **monoxromatik şüa** almaq olar. Bu sxemdən, həmçinin, **spektrlərin fotoelektrik yazılması** zamanı da istifadə olunur.

- **Fotoelektrokolorimetrələr** – rəngli məhlulların müəyyən dalğa uzunluqlarında optiki sıxlıqlarının ölçülməsi üçün təyin edilib.

Spektrometrik metodların üstünlükləri bunlardır:

1. Spektrometrik metodlar işığın optimal, ensiz udma sahəsində işləməyə imkan verir ki, bu da miqdarı təyin edilmənin həssaslığının və dəqiqliyinin artmasına səbəb olur.

2. Bu metodlar həm fərdi birləşmələri, həm də, işıq udan bir neçə maddəni və bir-biri ilə kimyəvi qarşılıqlı təsirdə olmayan komponentləri saxlayan sistemlərin analizi üçün yararlıdır.

3. Differensial spektrofotometrik metod və spektrofotometrik titrləmə metodu optiki sıxlığın böyük dəqiqliklə ölçülməsinin hesabına qarışıqda ayrı-ayrı komponentlərin miqdarını hesablamağa imkan verir.

4. Spektrometrik metodlarla ionların təyin edilməsi, kompleks birləşmələrin tərkibinin öyrənilməsi mümkündür.

5. Bu metodlar müxtəlif maddələrin dissosiasiya sabitini, ekstinksiya əmsalını, aromatiklik dərəcəsini, izoparafın indeksini və s. öyrənir.

6. Spektrofotometrik metodların köməyilə müxtəlif üzvi birləşmələrin, o cümlədən, neft və neft məhsullarının (neft fraksiyalarının) molekulyar, spektral-qrup tərkiblərinin, bu birləşmələrdə müxtəlif amillərin (şüaların, təzyiğin, temperaturun və s.) təsiri altında gedən kimyəvi- və fiziki çevrilmələrin öyrənilməsi, onların mexanizmlərinin verilməsi, kinetik qanunauyğunluqların müəyyən edilməsi mümkündür.

7. Spektroskopik metodlar mürəkkəb sistemlərin tərkib elementlərini individual şəkildə həm vəsfi, həm də miqdarı olaraq dəqiq təyin etməyə imkan verir.

Elektron (daha dəqiq desək, elektron- rəqsi- fırlanma) spektrləri eksperimental olaraq spektroqraf və spektrometrlərin köməyilə öyrənilir.

Udma, buraxma və əksetmə spektrlərinin tədqiqi üçün təyin edilmiş spektrometrlər **spektrofotometrlər** adlanır. Spektrofotometrlərin bəzi modellərində düşən və udulan işıq sellərinin intensivliklərinin nisbətindən, bəzən isə bu nisbətə loqarifmasından istifadə edilir. Bu udma və ekstinksiya əmsallarını hesablamağa imkan verir.

Infraqırmızı spektroskopiya qiymətli analitik metod olub, üzvi molekulların, qeyri-üzvi, koordinasiya, həmçinin, yüksək-molekullu birləşmələrin quruluşlarının tədqiq edilməsinə xidmət edir. Bu sahədə istifadə edilən optiki cihazlar infraqırmızı spektrofotometr (dispersiyalı) və ya Furiye-spektrometrləridir.

Mürəkkəb maddələrin analizi yalnız İQ-spektroskopiya sahəsində yeni texniki üsullardan istifadə edilməsi sayəsində mümkün olmuşdur [55,74 - 78]: bura nümunəyə düşən işığın ondan əksetməsi üsulu ilə işləyən İQ-əksetmə spektroskopiya, İQ- buraxma spektroskopiya və İQ- mikroskop daxildir. Bundan başqa, İQ-spektroskopiya digər analitik metodlarla (qaz-xromatoqrafiyası və termοqravimetrik metodlar ilə) birləşdirilərək tədqiqatlar aparıla bilər.

Rəqsi (daha dəqiq desək, rəqsi-fırlanma) spektrlər eksperimental olaraq İQ-şüa üçün şəffaf prizmaya və ya difraksiya qəfəsinə malik olan İQ-spektrometrlərin köməyilə İQ-spektral sahədə öyrənilir. Bu tip spektrlərin öyrənilməsində, həmçinin, Furiye-spektrometrlər də tətbiq edilir. Göstərilən spektrlərin öyrənilməsində lazer həyəcanlanması tətbiq edilməklə kombinasiyalı səpilmədən də istifadə etmək olar.

İQ-spektrofotometrlər konstruksiyalarından asılı olmayaraq, eyni elementlərə malikdirlər: şüa mənbəyinə, optiki sistemə, qəbulediciyə, siqnal gücləndirici sistemə.

İQ-spektroskopiyada ideal **şüa mənbəyi** geniş tezlik intervalında davamlı olaraq tənzimlənən, yüksək intensivlikli monoxromatik şüalandırıcı ola bilər. Lakin tezliyi tənzimləmə bilən lazerlərin mövcud olmasına baxmayaraq, hal-hazırda geniş şüalanma oblastına malik olan və 1200- 1400 K kimi qızdırılan mənbələr daha çox tətbiq edilir ki, bu mənbələrə qlobar (silisium karbid), Nernst ştifti (sirkonium, torium, ittrium oksidləri), nixrom spirali, keramik örtüklü platin məftil aiddir. Uzaq İQ-spektral sahəsi üçün aşağı təzyiqli civə lampasından istifadə edilir. Terahersli şüadan (submillimetrlik diapazon) spektroskopiyada istifadə edilməsi üçün tədqiqatlar aparılır.

Bu sahədə tətbiq olunan **optik sistemlərin** əsas vəzifəsi şüanı optiki yol boyunca minimal itki ilə mənbədən lazımi yerinə çatdırmaqdır. Səthi örtülmüş şüaəksetdirici güzgülərdən istifadə edilməsi xromatik aberrasiyadan qaçmağa imkan verir. Əksətdirici optiki element müstəvi, sferik, parabolik, elleptik və ya toroidal səthə malik ola bilər. Spektrofotometrlər üçün külli miqdarda müxtəlif optiki sistem növləri hazırlanmışdır.

İQ-şüa qəbulediciləri iki qrupa ayrılırlar: istilik və fotoelektron şüaqəbuledicilər. Birinci qrupa termoelementlər (termocütlər), bolometrlər (böyük temperatur koeffisiyentinə malik olan müqavimət), pnevmatik qəbuledicilər, piroelektrik qəbuledicilər daxildir. Piroelektrik detektorlar: triqlisinsulfat - $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \text{H}_2\text{SO}_4$, əsasında olan qəbuledicilər geniş

İQ- oblastında yüksək həssaslıqları olan interferometrlərdə istifadə olunur.

Fotorezistor və fotodiodlar kimi fotoelektron qəbul-edicilərin işinin əsasında daxili fotoeffekt hadisəsi durur. Yaxın İQ-diapazonda germanium və InGaAs bərk məhlulu əsaslı fotodiodlar nisbətən geniş yayılmışdır. Orta İQ- spektral sahədə maye azotla soyudulan HgCdTe bərk məhlulu (MCT Mercury-Cadmium-Tellurium) əsasında hazırlanmış fotodiodlar tətbiq edilir. Yarımkəçirici detektorların aşağı tezlikli oblastlarda işləmələri üçün onların aşağı temperaturlara (azot və ya helium temperaturu) kimi soyudulması lazımdır. Qadağan olunmuş zonanın eni fotoelektron qəbul-edicilərin həssaslığının uzundalğalı sərhədini müəyyən edir.

Adi optiki şüşələr orta və uzundalğalı İQ- şüaları udduqları üçün bu İQ-spektral sahədə küvetlərin pəncərələrinin və işıqbö-lücülərin hazırlanması üçün **optiki material** kimi müxtəlif duzların (məsələn, NaCl, KBr, LiF və s.) monokristallarından istifadə edilir. Daxili əksətmə spektroskopiyasında yüksək sındırma əmsalına malik olan materiallar tətbiq olunur.

Cədvəl 2.1

İQ-spektral sahədə tətbiq edilən bəzi optiki materialların xassələri

Material	Şəffaflıq oblastı, mkm (sm^{-1})	Sındırma əmsalı	Qeyd
LiF	0,11- 7,0 (90910- 1429)	1,39	Turşulara qarşı həssasdır
Flüorit CaF ₂	0,12- 9,0 (83333-1111)	1,40	Suda həll olmur. NH ⁺ duzlarına qarşı həssasdır
BaF ₂	0,14 – 12,0 (71430-833)	1,45	Suda həll olmur.
NaCl	0,20- 16,0 (50000-625)	1,52	Suda həll olur, spirtlərdə az həll olur.

KBr	0,21- 25,0 (47620-400)	1,53	Hidroskopikdir, suda, spirtlərdə, qliserində həll olur.
Si	1,5 mkm-dən (6667 -)	3,40	Gələvi və HF-də həll olur, uzundalğalı sərhəd materialın təmizliyindən asılıdır.
ZnSe	0,5 – 20 (20000- 50)	2,42	Suya qarşı davamlıdır, güclü turşularda həll olur, HNO ₃ -də parçalanır.
KRS-5, (TlI,TlBr)	0,55-35,0 (18180 – 286)	2,38	Yumşaqdır, ilıq suda, əsaslarda, spirtə və HNO ₃ -də həll olur. Zəhərlidir!
Yüksəksıxlıqlı Polietilen	20,0-200,0 (500- 50)	1,52	Yumşaqdır, bir çox həlledicilərə qarşı dayanıqlıdır.

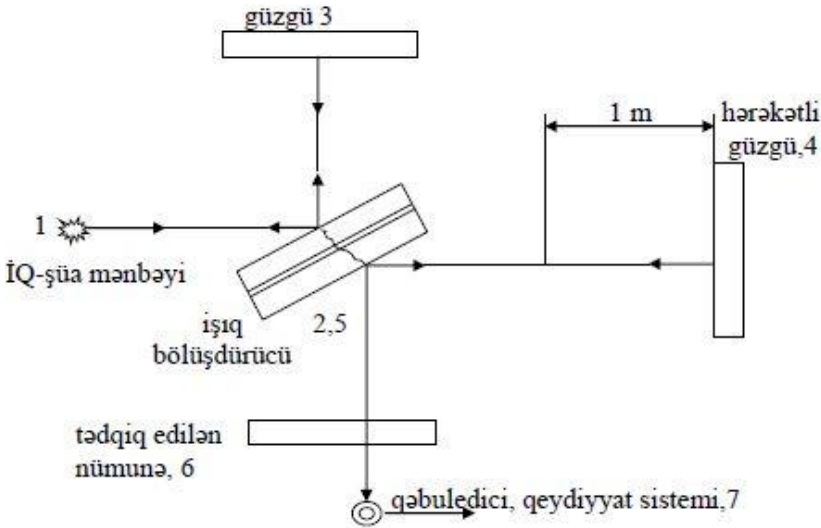
Furje-spektrometrinin optiki sxeminin əsasında Maykelson interferometrinin sxemi durur.

Şüa mənbəyindən 1 (I_0) gələn işıq yarımşəffaf müstəvi-parallel güzgü – işıqbölüşdürücü 2 vasitəsilə iki koherent dəstəyə bölünür. İşıqbölüşdürücünün hazırlandığı material (və kompensasiyaedici lövhə 5) tədqiqatın aparıldığı spektral sahədən asılı olaraq seçilir. Ayrılan işıq dəstələrindən biri hərəkətsiz müstəvi güzgüyə 3, digəri isə 4 müstəvi güzgüsünə yönəldilir və hər iki işıq dəsti müstəvilərdən əks olunaraq işıqbölüşdürücüyə qayıdır və orada birləşirlər. Bu hər iki koherent işıq dəsti öz aralarında interferensiya etdiklərindən, aralarındakı yollar fərqiindən asılı olaraq ya bir-birini gücləndirir, ya da zəiflədir. Obyektivin fokal müstəvisində interferensiya zolaqları meydana çıxır, onları ya vizual olaraq müşahidə etmək, ya da hər-hansı bir üsulla (detektor 7) qeydə almaq olar. Güzgü 4 şüa boyunca irəli-geri hərəkət edir. Bu güzgünün yerdəyişməsi sıfır vəziyyətindən başlayır, bu vəziyyətdə interferometrin çiyinlərində optiki yollar fərqi sıfıra bərabərdir. Güzgünün ən böyük yerdəyişməsi $\pm l_m$ –dir. Hərəkətli güzgü 4 dalğa uzunluğunun dördə biri qədər yerini

dəyişdikdə interferoqrammada işıqlı zolaqlar tünd zolaqlarla əvəz olunur və ya əksinə hal alınır.

Detektor 7 interferoqrammanı- interferometrədən çıxan işıq dəstinin intensivliyinin optiki yollar fərqiindən (bu fərq santimetr-dən metrə kimi müxtəlif qiymətlər ala bilər) asılılığını qeydə alır. İnterferoqrammadan mənbədən gələn işıq şüasının spektral tərkibi haqqında tam məlumat əldə edilir.

Maykelson interferometrinin prinsipial sxemi (şək. 2.2) aşağıda göstərilmişdir:



Şəkil 2.2. Maykelson interferometrinin sxemi

- | | |
|---------------------|------------------------|
| 1. İQ-şüa mənbəyi | 5. Kompensator |
| 2. İşıq bölüşdürücü | 6. Tədqiq edilən maddə |
| 3. Hərəkətsiz güzgü | 7. İQ-şüa detektoru |
| 4. Hərəkətli güzgü | |

İnterferoqramma interferometrin işləmə tsiklinin nəticəsində alınır: 1 məsafəsi üzrə skanlaşma 0-dan l_m -ə kimi (birtərəfli skanlaşma) və 0-dan $-l_m$ -ə və 0-dan $+l_m$ -ə kimi (ikitərəfli

skanlaşma) edilə bilər. Güzgü 4 hərəkət etdiyi zaman qəbulediciyə monoxromatik mənbədən düşən işığın intensivliyi kosinusoidal qanunla dəyişir. Əgər $I(x)$ qəbulediciyə düşən işığın intensivliyi, x – güzgünün 4 santimetrlərlə yerdəyişməsi, $B(\nu)$ – dalğa ədədinin (ν , sm^{-1}) funksiyası kimi mənbənin intensivliyi olarsa, onda monoxromatik mənbə ν_1 üçün siqnalın intensivliyi belə dəyişər:

$$I(x) = B(\nu_1) \text{Cos} (2\pi\nu_1 \cdot x) \quad (2.1)$$

“Klassik” skanlaşdırıcı spektrometr halında spektr ancaq ν_1 maksimumuna malik olan vahid zolaqdan ibarət olacaq. Bu spektrometrdə skanlaşma prosesində intensivlik zamandan asılı olaraq ardıcıl bir şəkildə ayrı-ayrı dalğa uzunluqlarında ölçülür. **Skanlaşma** – fəzada, obyektə və ya bizim göstərdiyimiz halda dalğa ədədi intervalında tədqiq edilən birləşmədə baş verən dəyişikliklərin arasıkəsilmədən qeydə alınmasıdır. Bütün dalğa ədədi sahəsində intensivliyin dalğa ədədindən asılılığı spektri əmələ gətirir. İnterferometrdə bütün dalğa ədədlərinə uyğun gələn rəqslərin cəmi (bura bütün amplitudlu rəqslər daxildir) interferogramı əmələ gətirir.

Əgər şüa mənbəyinə ν_2 –tezliyinə malik ikinci şüa əlavə olunarsa $I(x)$ iki kosinusoidal dalğanın cəmi kimi ifadə olunar:

$$I(x) = B(\nu_1) \text{Cos} (2\pi\nu_1 \cdot x) + B(\nu_2) \text{Cos} (2\pi\nu_2 \cdot x) \quad (2.2)$$

Əgər 3, 4 və s. sonsuz kimi tezlikli şüalar mənbəyə əlavə olunsa, onda qəbuledicidə sonsuz kosinusoidal dalğalar cəminə aid siqnal –interferogramma belə ifadə olunar:

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\nu) \text{Cos} (2\pi\nu \cdot x) \quad (2.3)$$

İnterferogrammada interferometrə düşən şüa haqqındakı spektral məlumat kodlaşdırılmış şəkildədir.

Qeyd etmək lazımdır ki, interferoqrammada hər iki güzgülü işıqbölüşdürücü lövhədən eyni məsafədə olduqda maksimal amplitud alınır. Bu nöqtədə bütün dalğa uzunluqları tezliyi fazada olur və bir-birini qarşılıqlı olaraq gücləndirir və bu zaman nisbətən intensiv olan interferensiya zolağı yaranır.

Praktikada ideal polixromotik şüa mənbəyi yoxdur, çünki, alınan şüalanma spektri mənbənin hazırlandığı materialın özünün şüalanma spektridir. Bu interferoqramın kənarlarında əlavə sönən rəqslərin meydana çıxmasına səbəb olur.

Mənbənin şüalanma spektrinin alınması üçün (2.3) ifadəsi kosinuslar üzrə Furiye - çevrilməsinə uğradılmalıdır:

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) \cos(2\pi\nu \cdot x) dx \quad (2.4)$$

(2.3) və (2.4) tənlikləri interferoqramla spektr arasındakı qarşılıqlı əlaqəni ifadə edir.

Əgər interferometrin kanallarından birinə şüaudan nümunə 6 yerləşdirilsə, yuxarıdakına uyğun gələn müzakirə aparılır. Lakin bu zaman mənbənin polixromotik şüasından nümunənin udma zolaqlarına uyğun bir sıra dalğa ədədləri çıxılır. Nəticədə nümunənin interferoqramını udulan dalğa ədədləri (tezliklər) nəzərə alınmamaq şərtilə qalan bütün dalğa ədədləri tərəfindən yaranır.

Furiye -çevrilməsi qarşılıqlı əks inteqral çevrilməsidir. Bu mənada spektrin kosinus üzrə interferoqramının Furiye- çevrilməsi olduğunu, interferoqramın isə kosinus üzrə spektrin Furiye – çevrilməsi olduğunu demək olar.

İnterferoqramın spektrə çevrilməsi böyük həcmli hesablamaların aparılmasını tələb edir. Məsələn, standart $400-4000 \text{ sm}^{-1}$ spektral sahədə spektrin alınması üçün 3600 nöqtə üçün hesablamaların aparılması tələb olunur. Bu zaman $2P^2$ sayda riyazi əməliyyatı (yəni təqribən 26×10^6 əməliyyatı) yerinə yetirmək lazımdır, burada P – nöqtələrin sayıdır. İnterferoqramın

spektrə çevirməsi xüsusi alqoritmdən istifadə edilməklə elektron hesablama maşınlarının (EHM) köməyilə həyata keçirilir.

Maddələrin analizi zamanı İQ- spektroskopiyaya sahəsində tətbiq edilən üsullardan biri də daxili əksətmədən istifadə edilmişdir (daxili əksətmə spektroskopiyası).

Tam daxili pozulmanın əksətdirilməsi spektroskopiyası (TDPƏS və ya attenuated total reflection ATR) –əlverişsiz obyektlərin (kompozisiya materialları, xam rezin, qida maddələri və s. kimi) səthlərinin spektrlərinin alınması üçün tətbiq edilir. O səth təbəqəsi tərəfindən elektromaqnit şüasının udulmasına deyil, tədqiq edilən səthlə optiki təmasda olan tam daxili əksətmə prizmasından çıxan şüaya əsaslanır. TDPƏS spektrlərinin qeydə alınması üçün standart spektrometrlərin küvet bölməsinə yerləşdirilən xüsusi altlıqlardan istifadə olunur. TDPƏS spektrləri, praktiki olaraq, adi udma spektrlərinə oxşardır.

TDPƏS spektrlərinin qeydə alınması üçün nümunə prizmanın müstəvi işçi səthinə və ya şüanı bir dəfə və ya dəfələrlə əks etdirən elementə sıxılır. Şüa nümunədən əks etdikdən sonra o xüsusi optiki sistem vasitəsilə spektrofotometrə yönləndirilir. Prizma yüksək sındırma əmsalı olan materialdan (AgCl, KRS-5, ZnSe, Ge və ya Si kimi) hazırlanır. Prizmanın materialı kimyəvi inert, möhkəm və bir neçə santimetrə kimi şəffaf olmalı, yüksək dərəcədə cilalana bilməlidir. TDPƏS spektrlərinə təsir edən vacib amillərdən biri prizma və nümunənin şüasındırma əmsallarıdır: bu iki sındırma əmsalının qiyməti bir-birinə nə qədər çox yaxın olarsa, şüa nümunənin daxilinə bir o qədər çox nüfuz edər. Nüfuzətmə dərinliyi İQ-spektral sahəsi üçün bir neçə mkm-dir.

İQ-spektroskopiyaya metodu ilə qazların analiz edilməsi üçün xüsusi küvetlərdən istifadə edilir. Aqressiv qaz və buxarların olduğu halda küvetlərin hazırlanmasından ötrü xüsusi materiallardan istifadə edilir. Pəncərə kimi polietilen təbəqə istifadə oluna bilər. Aralıq təbəqənin hazırlanması məqsədilə viton və ya teflon kimi inert materiallar götürülür, başqa materiallar adsorbsiya və desorbsiyanın nəticəsində nümunəni çirkləndirə bilər. Digər qaz və buxarlar halında ölçü küvetinin pəncərəsi üçün olan material

nümunənin tədqiq edildiyi spektral sahədən asılı olaraq seçilir və belə materiallar NaCl, KBr, LiF və s. monokristalları ola bilər.

İQ- udma zolaqlarının toqquşmalar səbəbindən genişlənməsini azaltmaq məqsədilə, adətən, küvetə quru azot verməklə təzyiq atmosfer təzyiqinə çatdırılır. Bu prosesin yerinə yetirilməsinin həssaslığını artırır və miqdarı analiz üçün şərait yaradır.

Atmosferin çirklənməsi halında olduğu kimi yüksək həssaslıq tələb edildikdə optiki yolunun uzunluğu böyük olan çoxkeçidli qaz küvetlərindən istifadə edilməsi olduqca faydalıdır. Sənayedə optiki yolunun uzunluğu 1 km-ə kimi olan qaz küvetləri buraxılır ki, bu da həssaslığın milliardin 0,1-1 hissəsinə çatdırılmasına imkan verir. Atmosferdə mövcud olan zəhərli buxarların və qazların olduqca kiçik miqdarlarını təyin etmək üçün bu buxarlar adsorbsiya borusundakı ağac kömürünə adsorbsiya edilir və sonra İQ-spektroskopik analizlərin aparılması məqsədilə həlledici vasitə ilə sorulur. Kömürün maye azot temperaturuna kimi soyudulması təyin edilmənin effektivliyini 80-100% artırır.

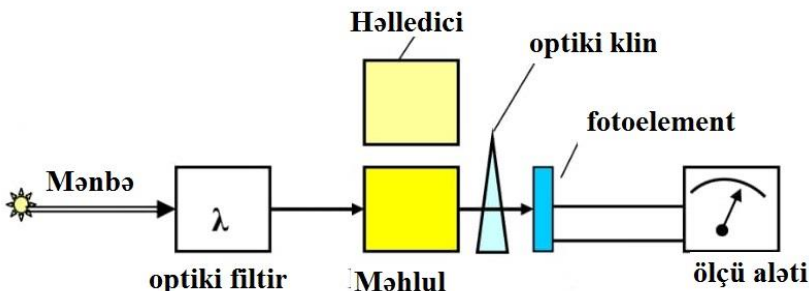
Spektrofotometrler geniş tətbiqini tapmışdır:

1) birləşmələrin (maye, bərk, az hallarda qazların) udma spektrləri ilə onların kimyəvi quruluşu və tərkibi arasında əlaqələrin müəyyən edilməsində;

2) birləşmələrin miqdarı olaraq təyin edilməsində: bunun üçün ya analiz edilən maddənin (məsələn, boyaların, müxtəlif neft fraksiyalarının, bəzi qeyri-üzvi maddələrin və s.) məhlulu vasitə ilə işığın bilavasitə udulmasından istifadə edilir, ya da analiz edilən komponent kimyəvi reaksiya vasitəsilə xarakterik udma spektrinə malik olan birləşməyə çevrilir.

Analitik absorbsiyon spektroskopiyaya fotokolorimetriyada istifadə edilən işığın udulması qanunlarına tabe olur.

Birşüalı fotoelektrokolorimetrim sxemi şəkildə göstərilmişdir.



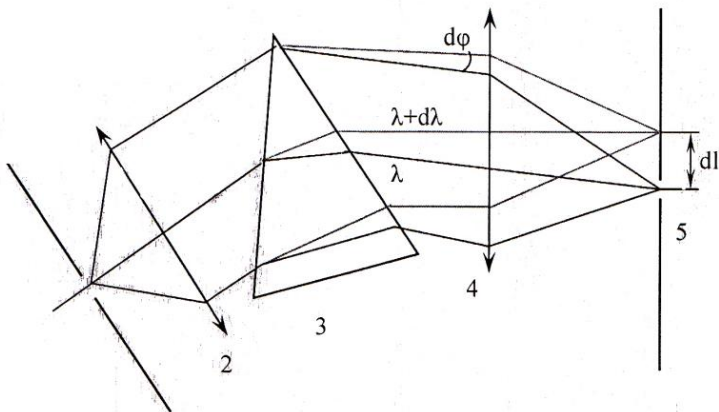
Şəkil 2.3. Birşüahlı fotoelektrokolorimetrin sxemi.

Lakin fotokolorimetriyadan fərqli olaraq, spektrofotometriyada monoxromatik işıq şüalarından istifadə edilir.

Tətbiq edilən işıq mənbələri və şüa qəbulediciləri praktiki olaraq çox müxtəlif olduqlarından işığın spektral bölünməsi üçün tətbiq edilən cihazlara, həmçinin, istifadə edilən materiallara əsasən spektrometriya ultrabənövşəyi, görünən və infraqırmızı spektral sahələrə bölünür. Bu optiki analiz metodları maddələrin strukturlarının, onlarda müxtəlif təsirlərin nəticəsində baş verən fiziki və kimyəvi dəyişikliklərin öyrənilməsi sahəsində ən vacib tədqiqat metodlarından biridir və tədqiqat metodları kimi onlar fizika, kimya, biologiya, arxeologiya və s. elm sahələrində geniş tətbiq oluna bilər.

Spektrometrlər iki əsas qrupa bölünür: dispersiyaedici və qeyri-dispersiyaedici. Dispersiyaedici spektrometrlərdə dispersiyaedici elementlərin köməyiylə şüanın müxtəlif dalğa uzunluqlarına bölünməsi baş verir. Dispersiyaedici element kimi spektral prizmalar (sındırma əmsalının dispersiya hadisəsindən istifadə edilir) və ya difraksiya qəfəsləri (periodik strukturda işığın difraksiya hadisəsindən istifadə edilir) tətbiq edilir.

Prizmalı monoxromatorun iş prinsipinə baxaq. Onun optik sxemi şəkil 2.4-də göstərilib:

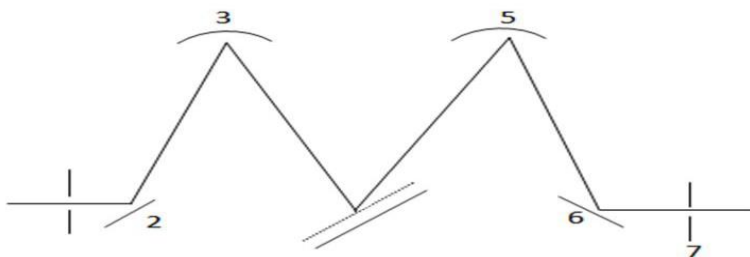


Şəkil 2.4. Prizmalı monoxromatorun prinsipial sxemi

Şüa monoxromatorun giriş yarığına 1 fokuslanır. Giriş yarığı kollimasiya edən linzanın 2 fokal müstəvisində yerləşir. Dispersiyaedici elementə (prizma3) paralel şüa dəstəsi düşür.

Prizma materialının sındırma əmsalı şüanın dalğa uzunluğundan asılı $n(\lambda)$ olduğundan işıq şüaları prizmadan müxtəlif bucaqlar altında çıxır və obyektivin 4 linzası vasitəsilə fokal müstəvinin müxtəlif nöqtələrində fokuslanır. Bu müstəvidə monoxromatorun çıxış yarığı 5 yerləşir ki, o ensiz dalğa uzunluğu intervalına aid olan şüanı ayırır. Prizma düşən işıq dəstəsinə nisbətən döndükdə giriş yarığına düşən şüanın dalğa uzunluğu dəyişir. Beləliklə, spektrin skanlanması baş verir. Prizmalı monoxromatorlara misal olaraq İQ-spektrofotometrlərdən “UR-20”, “LAZER GLASS1” (ALPHA)-nı göstərə bilərik.

Difraksiya (qəfəs) monoxromatorlarında dispersiyaedici element difraksiya qəfəsidir. Şəkil 2.5-də SP-500 (Acton Research. Corp., ABŞ) monoxromatorunun optik sxemi və ya Çerni-Terner sxemi (bu sxemi MDP-2 və başqasına uyğundur) verilmişdir.



Şəkil 2.5. Qəfəs monoxromatorunun optik sxemi:
1 giriş yarığı; 2,6-müstəvi güzgülər; 3-qabarıq güzgülər;
4-difraksiya qəfəsi; 7- çıxış yarığı

Qəfəs monoxromatoru ilə işlədikdə onu nəzərə almaq lazımdır ki, difraksiya qəfəsindən bu və ya digər bucaq altında əks olunan λ , $\lambda/2$, dalğa uzunluqlu şüalar difraksiya sıra qaydasına 1, 2,.....n-nə uyğun olaraq müxtəlif spektral sahələri yaradır.

Müasir UB-spektrometrlər “SF-56”, “UV-300”, “UV/Vis 6850” və s.-də difraksiya qəfəsinə malik olan monoxromatorlardır.

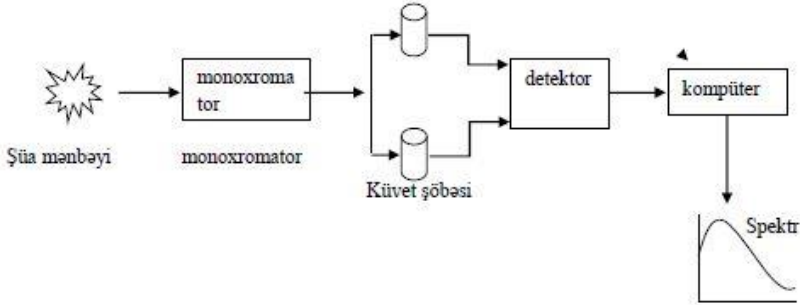
Qeyd edək ki, 195-1100 nm spektral sahədə udma spektrləri optiki şüabölmə metoduna əsaslanan cihazlarda yerinə yetirilir. Belə spektral cihazlardan biri UB-spektrofotometrlərdir.

Monoxromator lazımi dalğa uzunluğuna malik olan işığın ayrılması üçündür (adətən monoxromator rolunu prizma və ya difraksiya qəfəsi oynayır). İşığın monoxromatora fokuslandırılması üçün dönən güzgü tətbiq edilir.

Sxemi şəkil 2.6-da verilmiş spektral cihazlardan (400 – 200 nm), həm də görünən spektral sahədə tətbiq olunan cihazlarda istifadə edilir; burada, yalnız fərq ondadır ki, görünən spektral sahədə optiki detallarda (prizma, linza, küvet və s.) şüşə materialından istifadə edildiyi halda, UB- spektral sahədə bu detallar kvars materiallarla (az hallarda isə flüorit və ya safir materialları ilə) əvəz olunur. UB-şüa intensivliyinin ölçülməsi zamanı etalon

kimi UB- spektral sahədə spektral parlaqlığının paylanması məlum olan mənbələrdən (lentli volfram lampası, kömür qövs, həmçinin, sinxrotron şüalanma) istifadə edilir.

Müasir UB-spektrofotometrin prinsipial sxemi aşağıdakı hissələrdən ibarətdir:



Şəkil 2.6. Müasir UB-spektrofotometrin prinsipial sxemi

UB-şüanın əks edilməsi üçün alüminium örtüklər (təbəqələr) tətbiq edilir. Bu spektral sahədə standart qəbuledicilər termocütlər və dərəcələnməmiş fotoelementlərdir. Şüaqəbulediciləri kimi vakuum fotoelementlərindən və fotoelektrik cihazlardan, əsasən də, fotoelektron toplayıcılardan (FET), foton sayqaclarından, fotodiodlardan, ionlaşma kameralarından, həmçinin, bərk fotoelement və lövhələrdən də istifadə olunur. Fotomaterialların tətbiq edilməsi zamanı həssaslığın artırılması məqsədilə bəzən UB-şüanın əmələ gətirdiyi flüoressensiyadan istifadə olunur.

Udma və əksetmə UB- spektrlərinin alınması məqsədilə, əsasən, deuterium (hidrogen), cıvə, ksenon və s. kimi qaz lampaları tətbiq olunur. Bu məqsədlə, həmçinin, təxminən 3000 K kimi qızdırılan bərk cisim, məsələn, volfram lampalarından (lentli şüalandırma qabiliyyəti olan və ya qövs yükü ilə qızdırılan dairəvi anodlu və s.) da istifadə edilir.

Xətti spektrlərin mənbəyi müxtəlif konstruksiyalı spektral lampalardır (məsələn, içi boş katodlu lampalar). UB-spektral

sahələrdə, həmçinin, şüaburaxan lazerlər də (hidrogen lazeri) tətbiq olunur.

Fotometrin köməyilə monoxromatik işıq şüaları iki eyni hissəyə bölünür ki, bunlardan biri tədqiq ediləcək nümunənin doldurulduğu küvetə, ikincisi isə etalon nümunənin (həllədicinin) töküldüyü küvetə yönləndirilir.

Ekspərimətlərin avtomatlaşdırılması və nəticələrin işlənilməsi üçün kompüterdən istifadə edilir.

UB-cihazlarda ölçmə xətalari, əsasən, ölçmə üsulundan, nümunəyə düşən və ondan keçən şüaların intensivlikləri fərqiindən asılıdır. Kiçik sıxlıqlarda göstərilən fərqi kiçik olub, xəta böyükdür.

Yüksək optiki sıxlıqlar oblastında xətalər işıqdmanın əsas qanunundan (Buqer-Lambert-Ber qanunu) kənara çıxmalarla əlaqədardır, bu isə mənbədən çıxan şüa kifayət qədər monoxromatik olmadıqda, səpilən işıq təsir etdikdə, həmçinin, udan mühit qeyri-bircins olduqda baş verir. Analiz və tədqiqatların kiçik diapazonlarda aparılması da ciddi xətalara səbəb olur.

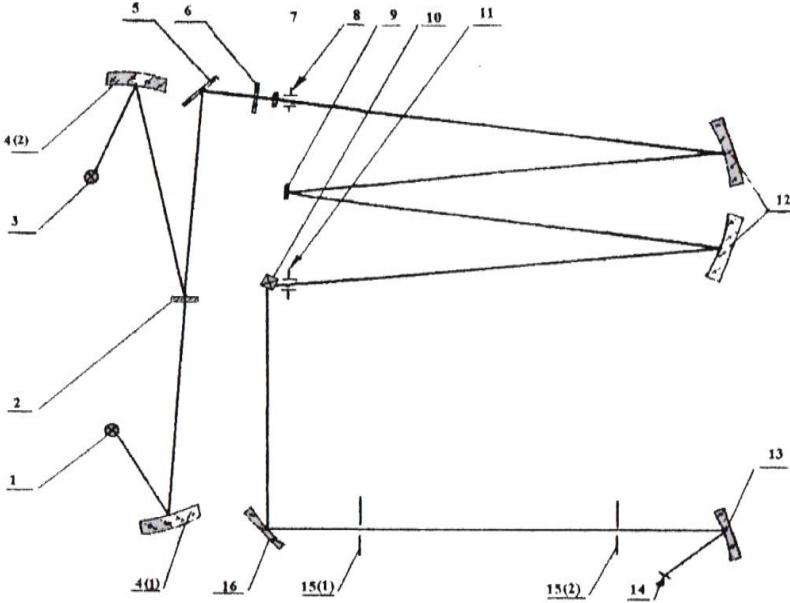
Şəkil 2.7-də “SF-56” spektrofotometrinin optik sxemi göstərilmişdir.

Göstərilən spektrofotometrə şüa mənbəyi kimi “DDC-30M” (190-340nm) və “KFM12-10” (340-1100nm) lampalarından istifadə edilir.

Şüa mənbələrinin yerinin dəyişdirilməsi avtomatik olaraq müstəvi güzgü 2 ilə həyata keçirilir, bu güzgü işçi vəziyyətdə “DDC-30M”-dən düşən işıq şüalarının qarşısını örtür və “KFM12-10” lampasından düşən işıq selini monoxromatorun giriş yarığına doğru istiqamətləndirir. Elliptik güzgü 4 və müstəvi güzgü 5-in köməyi ilə şüa mənbələrindən hər birinin işıq saçan cismi monoxromatorun giriş yarığına proyeksiya olunur.

Səpilən işığın azalması və yüksək difraksiyanın aradan qaldırılması üçün monoxromatorun qarşısına işıq filtrlərinə 6 malik olan blok qoyulur. Linza 7 işıqlandırıcı ilə monoxromatorun optik sistemlərinin bir-birinə uyğunlaşdırılması üçün xidmət edir. İki-qat monoxromator üfqi sxem üzrə qoşulmuşdur, dispersiyası

toplanan olmaqla, sabit meyl bucağı 12° -dir və o dəyişkən addımlı və əyrixətli ştrixli iki qabarıq difraksiya qəfəsindən 12 və orta yarığın rolunu yerinə yetirən sferik güzgüdən 9 ibarətdir. Spektrin skanlaşdırılması hər iki monoxromatorun çərçivələrinin eyni zamanda eyni bucaq altında dönməsi ilə həyata keçirilir.



Şəkil 2.7. “SF-56” spektrofotometrinin optik sxemi

Küvet bölməsindən və üç torik güzgüdən 10,13 və 16 ibarət olan qəbuledici qurğunun optik sistemində 1-in böyüməsi küvet bölməsinin nümunə qoyulan müstəvisində çıxış yarığında təsviri və fototoplayıcı blokun fotoqəbuledicisinin 14 çıxışında obyektin 0.2 qədər böyüməsini formalaşdırır. Küvet bölməsinin girişində və çıxışında müdafiəedici lövhəciklər 15 qoyulmuşdur.

Optik sistem elə hesablanmışdır ki, küvet bölməsinə güzgülü əksətmə dayaqaları və ya içərisində tədqiq edilən maddə olan küvet qoyularkən fotoqəbuledicidə işıq ləkəsinin ölçüsündə dəyişiklik baş verməsin. Fotoqəbuledici olaraq ölçüsü 7x7 olan fotodioddan istifadə edilir, o çoxsaylı əksətmələrin kənar edilməsi üçün işıqahəssas səthə nisbətən 19° –li bucaq altında çevrilmişdir.

Hal-hazırda neft və neft maddələrinin tədqiqində istifadə edilən müasir spektral cihazlardan biri də UB-görünən spektral sahədə tətbiq edilən Cary 50 Scan/ Cary 100 Scan spektrofotometridir. Cihaz ikişüalı sxemə malikdir, kvars optiki elementlərdən istifadə edilir, spektral yarığının proqramlaşdırılmış eni 0.2-dən 4 nm-ə kimidir. Bu cihaz əsasən reaktiv mühərriklərdə istifadə edilən və son qaynama temperaturu 315°C -yə kimi olan birbaşa qovulmuş və hidrotəmizlənmiş yanacaqların analizi üçün tətbiq edilir, naftalin karbohidrogenlərinin ümumi miqdarı hesablanır [79, 80]

2.3. Elektron spektroskopiyası

Optik spektroskopiya molekulun fəza və energetik strukturunu spektrin elektron keçidlərinə uyğun gələn UB-, görünən və yaxın İQ-spektral sahələrində (10 – 1500 nm) öyrənir, buna görə də, bu halda optik spektroskopiya elektron spektroskopiyası adlanır [1, 5, 12, 14, 16, 18, 34, 38, 81].

Tədqiq edilən maddədə konyuqəli dienlərin, polien və aromatik sistemlərin, həmçinin, karbonil qrupunun və nitroqrupun olub-olmamasını sübut etmək; sadə halda xromoforun tipini, konyuqə zəncirinin uzunluğunu, xromofordakı alkil qruplarının sayını müəyyən etmək; miqdarı analizlərin aparılması və s. üçün elektron spektrlərindən istifadə edilir.

Spektrin ultrabənövşəyi və görünən diapazonlarında fotonların enerjisi kifayət qədər böyükdür və 1,7 – 113 eV və ya təqribən 10 – 1100 nm arasında dəyişir.

Ultrabənövşəyi (elektron) spektroskopiya spektroskopiyanın bölmələrindən biridir və 400 nm-dən 10 nm-ə kimi spektral sahədə buraxma, udma və əksətmə spektrlərinin tədqiqinə və tətbiqinə əsaslanır. 185 nm-dən kiçik spektral sahələrdə UB-şüa havanın (oksigeninin) tərəfindən güclü udulduğundan, bu oblastda işləmək üçün inert (məsələn, azotla) doldurulmuş və ya vakuum cihazlarından istifadə edilməsi tələb olunur. 160 nm-dən aşağı dalğa uzunluqlarında azot da udulduğundan, bu oblastda yalnız vakuumdan istifadə etmək lazımdır. Adətən, işçi spektral sahə kimi 195 nm-dən böyük spektral sahələrdən analiz və tədqiqatların aparılmasında istifadə olunur.

Elektron-rəqsi spektroskopiya müxtəlif enerjə malik olan elektron səviyyələri arasındakı keçidlər tədqiq edildiyindən, o adi İQ- və ya KS-spektrlərində müşahidə edilməyən udma zolaqlarını qeydə almağa imkan verir. Belə ki, İQ- və KS-spektroskopiya görə enerji səviyyələri arasında belə keçidlərin olması seçmə qaydası əsasında qadağan olunmuşdur, çünki bu halda onlar eyni elektron səviyyəsində yerləşən molekuldakı atom nüvələrinin rəqsi hərəkəti ilə xarakterizə olunurlar. Elektron-rəqsi spektroskopiya metodu çox həssas olub, hətta küvətdə çox az qatılıqlı məhlul olduqda belə, dəqiq spektr almağa imkan verir. Elektron-rəqsi zolaqların intensivliklərinin paylanması əsas və həyəcanlanmış elektron səviyyələri arasında potensial enerji minimumlarının nisbi yerləşməsindən asılıdır, bu rəqsi və mikrodalğa spektroskopiyanın nəticələrinə əsaslanaraq həyəcanlanmış elektron halında molekulun tarazılıqdakı konfigurasiyasını təyin etməyə imkan verir.

Udma spektrinin görünüşü koordinatların seçilməsindən asılıdır. Əgər spektri buraxma və ya udma faizlərindən və ya optiki sıxlıqdan istifadə etməklə yazsaq, onda udma əyrisinin şəkli konsentrasiyadan və udan nümunə təbəqəsinin qalınlığından asılı olur. Lakin intensivlik parametri kimi $\lg \varepsilon$ və ya $\lg D$ -dən istifadə edildikdə konsentrasiya və nümunə təbəqəsinin qalınlığı udma əyrisinin formasına təsir etmir.

Udma kəmiyyəti kimi udma faizi $[(I_0 - I) / I_0] \cdot 100$, buraxma faizi $(I / I_0 \cdot 100)$ optiki sıxlıq $(D = \lg I_0 / I)$, molyar udma koeffisiyenti (ϵ) və ya onun loqarifmi ($\lg \epsilon$) götürülür.

2.3.1. Udma spektrlərinin tədqiqi prosesində nəzərə alınan şərtlər və spektrlərin təhlili

Hal-hazırda tətbiq edilən yeni metod və metodikalardan istifadə etməklə kimyəvi birləşmələrin, o cümlədən də, mürəkkəb birləşmə sistemlərinin strukturunun, struktur-qrup tərkiblərinin, hətta, onlarda gedən bir sıra daxili və xarici çevrilmə proseslərinin, onların kinetikasının öyrənilməsi və uyğun parametrlərin təyin edilməsi mümkündür. Udma spektrlərinin təhlili zamanı udma zolağı maksimumuna aid dalğa uzunluğunun qiyməti əsas götürülür. Az intensivlikli udma zolaqları ($\lg \epsilon \leq 2$) $n \rightarrow \pi^*$ - keçidə malik olan qrupları (C=O, C=S, NO₂, NO, N=N, =N) xarakterizə edir. 250-300 nm spektral diapazonda yerləşib, $\lg \epsilon = 2-3$ olan udma zolaqları sadə benzol birləşmələri ilə əlaqədardır və tez-tez rəqsi struktura malikdirlər. İntensiv udma zolağı maksimumları ($\lambda_{\text{maks.}} > 224$ nm, $\lg \epsilon \geq 4$ konyuqə rəbitəsinə malik olan birləşmələrin varlığını göstərir.

Qeyd edək ki, absorpsiyon spektroskopiyaya metodlarında, qaydaya görə, udma intensivliyinin I mütləq qiyməti ölçülmür. Tədqiq edilən maddə məhlulunun şüanı udma qabiliyyətini qiymətləndirmək üçün bu məhluldan keçən şüa toplusunun intensivliyi etalon məhluldan (bu məhlulda şüaudma əmsalı sıfıra bərabərdir) keçən şüa toplusunun intensivliyi ilə müqayisə olunur. Fəsil I (§1.2.1) göstərilədiyi kimi, optiki sıxlıq maddənin qatılığından xətti asılıdır. Lakin aşağıdakı səbəblərdən bu asılılıq pozula bilər:

- tədqiq edilən maddənin qeyri-stabil olmasından;
- tədqiq edilən maddənin iştirakı ilə kimyəvi reaksiyanın getməsindən;
- mühitin turşululuğunun dəyişməsindən;

-tədqiq edilən maddənin duzlaşma dərəcəsinin dəyişməsindən;

-texniki səbəblərdən (məsələn, olduqca ensiz udma zolağının olmasından; belə ki, spektral yarığın eni zolağın eni ilə müqayisə oluna bilməlidir, bu halda qeyri-monoxromatik şüa daha effektivdir).

Ölçmələrin aparılması zamanı dəqiq nəticələrin alınması üçün göstərilən faktorlar aradan qaldırılmalıdır. Kimyəvi birləşmələrin absorpsiyon udma spektrlərinin ölçülməsi zamanı eksperimental şəraitin udma spektrlərinin formasına ciddi təsir etdiyini nəzərə almaq lazımdır.

Udma spektrinin xarakteri xromofor qruplarının qarşılıqlı yerləşməsindən asılıdır. Əgər tədqiq edilən maddədə xromofor qrupları birbaşa yerləşərsə, onda xromofor qruplarının ayrı-ayrılıqda yerləşdiyi hala nisbətən spektrdə güclü dəyişikliklər olur.

Xromoforların bir metil qrupu ilə ayrılması onların arasındakı qarşılıqlı təsiri kifayət dərəcədə azaldır, lakin bu halda spektrdəki dəyişiklik cüzdür. Bu molekulda molekul daxili çevrilmə (məsələn, ketoenol tautometriyası) baş vermədiyi halda doğrudur.

Əgər iki xromofor qrupu iki və ya daha artıq metilen qrupları ilə bir-birindən ayrılmışsa, onda spektr ayrı-ayrı xromofor qruplarını saxlayan birləşmələrin spektrlərinin cəmindən ibarətdir.

Xromofor qrupların iki- və daha çoxqat rabitələrin yanında nisbi yerləşməsi udma spektrinə təsir edərək, *cis*- və *trans*-izomerləri ayırmağa imkan verir. *Trans*-izomerin $\pi \rightarrow \pi^*$ -keçidində uyğun gələn uzundalğalı udma zolağı batoxrom olaraq sürüşmüşdür və *cis*-izomerə nisbətən böyük intensivliyə malikdir.

Sterik effektlər molekulda konyuqəni poza bilər ki, bu da udma zolağının yerinin və intensivliyinin dəyişməsinə səbəb olar (məsələn, difenilə buna misal göstərə bilərik).

Tədqiq edilən maddənin udma spektri onunla eyni eksperimental şəraitdə çəkilmiş və ədəbiyyatda məlum olan uyğun eyni sinif maddənin spektri ilə müqayisə olunur: bu zaman maksimumların yeri (1 mm dəqiqliklə) və ekstinksiya əmsallarının maksimal qiymətləri (10% dəqiqliklə) nəzərə alınmalıdır. Əlavə zolaqların meydana çıxması və optiki sıxlığın qiymətindəki ciddi dəyişikliklər tədqiq edilən maddənin strukturunun nəzərdə tutulan maddəyə aid olmadığını göstərir.

Geyd edək ki, UB-spektal sahədə əsasən iki- və ya daha çoxqat rabitəli sistemi xarakterizə edən zolaqlar qeydə alınır. Bu səbəbdən belə bir rabitələr sisteminə malik olan model birləşmələrdən istifadə etmək olar. Belə bir müqayisə zamanı təkə molyar udma əmslindən və dalğa uzunluğu maksimumundan istifadə etmək olmaz, bu halda bütün udma əyrisi müqayisə olunmalıdır.

Əgər tədqiq edilən maddənin spektral udma göstəricilərinin qiymətləri ilə ədəbiyyatdan götürülən (etalon) maddənin uyğun udma göstəricilərinin qiymətlərinin arasında uyğunluq varsa, onda götürdüyümüz maddənin spektri təsdiq olunmuş olur. Keyfiyyət analizindən sonra müəyyən metodikaların əsasında (bu tədqiqat üçün götürülən maddənin hansı sinfə aid olmasından asılıdır) miqdarı hesablamalar aparılır.

2.4. Nümunələrin hazırlanması

Üzvi birləşmələrin elektron spektrlərinin çəkilişi zamanı 195-1100 nm spektral sahəsində udma (buraxma) maksimumları olduqca intensivdir, bu zaman ekstinksiya əmsalının qiyməti, hətta 100000-dən böyük ola bilər. Bu səbəbdən birləşmələrin, o cümlədən də, neft və neft məhsullarının elektron spektrlərinin çəkilişi zamanı yüksək dərəcədə durulaşdırılmış məhlullardan istifadə olunur (məhlulların qatılığı $10^{-2} \div 10^{-5}$ mol/l olmalıdır).

Elektron spektrlərin çəkilişində istifadə edilən həlledicilər aşağıdakı şərtləri ödəməlidir:

- həlledici kimyəvi neytral olmalıdır;
- həlledici yaxşı hələtmə qabiliyyətinə malik olmalı, alınan məhlulun optiki sıxlığı 0.4-dən böyük olmamalı və bu məhlul UB- və görünən spektral sahələrdə tədqiq edilən maddənin normal spektrinin alınmasına imkan verməlidir;
- həlledicinin məhlulun optiki xarakteristikalarına təsirinin aradan qaldırılması üçün UB- və görünən spektral sahələrdə udma zolağı olmamalıdır, yəni həlledici bu spektral sahə üçün tam şəffaf olmalıdır;
- eyni sıra molekulları üçün bir həlledicidən və ya parametrləri bir-birinə yaxın olan həlledicilərdən (məsələn, etanol və metanol) və ya müxtəlif həlledicilərdən: ya polyar, ya da qeyri-polyar həlledicilərdən istifadə edilir.

Həlledici kimi doymuş karbohidrogenləri, suyu, spirtləri, sadə efirləri, turşuları və s.-ni götürmək olar. Əgər həlledicinin udma zolağının kiçik bir hissəsi tədqiq edilən maddənin elektron spektrinin qeydə alındığı oblasta daxil olarsa, onun kompensasiya edilməsi nəzərə alınmalıdır.

Nəzəriyyəyə [12] əsasən qatılıq $10^{-2} \div 10^{-3}$ q/l diapazonunda götürülür. Konsentrasiyanın bundan az götürülməsi zamanı spektrdə tədqiq edilən nümunənin maksimumları səs-küy komponentləri səviyyəsində olur və ya onlardan seçilmir. Böyük konsentrasiyalar molekulların güclü kimyəvi və van-der-vaals qarşılıqlı təsirinə səbəb olur ki, bu spektrin güclü dəyişməsinə gətirir, belə ki, nəticədə piklərin intensivliyi dəyişir və məsələn, yükün daşınması ilə əlaqədar olan yeni zolaqlar meydana çıxır. Bundan başqa, maksimumların bataxrom və hipsoxrom sürüşməsi baş verir.

Əsas üzvü birləşmə siniflərinin UB- spektrləri

Maksimumla- nın sayı	Maksimumların xarakterləri	Strukturular haqqında
0	-	Xromofor qruplaşmalar (ikiqat və daha böyük rabitələrə malik konyuqəli sistemlər, həmçinin, aromatik sistemlər və C=O və NO ₂ qrupları) yoxdur.
1	200-225 nm (lg ε = 4,00-4,18) 215-235 nm (lg ε = 4,00-4,30) 240-270 nm (lg ε = 3,48-3,90) 275-290 nm (lg ε = 1,18-1,40) 270-370 nm (lg ε = 4,70-5,18)* 400-470 nm (lg ε = 5,18-5,26)**	α, β- Doymamış karbon turşusu və ya onun törəmələri İkiqat rabitələrin sabit transoid konfigurasiyasına malik olan tsiklik dien və ya atsiklik dien Sisoid tsiklik dien Doymuş aldehid və ya keton 3-6 konyuqə olunmuş ikiqat rabitəli polien 7-12 konyuqə olunmuş ikiqat rabitəli polien

2	200-230 nm (lg ε = 3,85-3,95) 200 nm (lg ε = 2,70) 200-230 nm (lg ε = 4,08-4,30)	260-280 nm (lg ε = 1,30-2,30)* 276-280 nm (lg ε = 1,30) 320-340 nm (lg ε = 1,30-1,60)	Birmüvəli benzol törəməsi α, β- Doymamış aldehid və ya keton Nitrobirləşmə
3	***	***	Əlavə xromoforla birləşmiş aromatik nüvə, və ya çoxnüvəli aromatik birləşmə

*-Zolağın incəstrukturlu olacağı qeyd edilir.

- Zolaq incəstruktura malikdir. *-Sistemin tipindən asılı olaraq udma zolağı maksimumlarının yeri geniş diapazonda dəyişir; ümumi göstərici üç maksimumun olmasıdır.

Cədvəl 2.3**UB- spektral sahədə bəzi həlledicilərin şüaları buraxma həddləri**

Həlledicilər	Udma zolaqlarının şəffaflığının qısdalğalı buraxma həddləri, nm
Su	250
Etanol	210
Efir	215
Xloroform	250
Karbon dörd xlorid	260
1,2-Dixloretan	260
Sirkə turşusu	270
Benzol	280
Aseton	320
Doymuş karbohidrogenlər	210
Asetonitril	210

Cədvəl 2.4**İstifadə edilən həlledicilərin fiziki-kimyəvi xassələri**

Həlledici	Həlle dicianin sinfi	Həll edilən birləşmələr qrupu	Hazırlanma üsulu	1 sm-lik təbəqədə şəffaflığın qısdalğalı sərhəddi, nm	Qaynama temperaturu	Molekul küt., q/mol
Etanol	a.ü.t.	piridinlər, akridinlər, spirtlər və oksibirləşmələr, ketonlar, aldehidlər	qovulma və susuzlaşdırma	210	78,37	46,07
Tsikloheksan	a.ü.t.	spirtlər və oksibirləşmələr, ketonlar, aldehidlər	benzolun hidrogenləşdirilməsi	195	81	84,16
n-heksan	a.ü.t.	ketonlar, aldehidlər	halogenli törəmələrin bərpası	210	68,8	86,18

1,2-dixlor Etan	a.ü.t.	ketonlar, aldehidlər	etilenin xlorlaşdırılması	260	83,47	98,96
Dietilefiri	a.ü.t.	ketonlar, aldehidlər	susuzlaşdırma	215	34,6	74,12

Bərk cisimlərin çəkilişi zamanı ya vazelin yağından istifadə edilməklə nümunənin suspenziyası hazırlanır, ya da nümunə kiçikölçülü dənəciklərə malik toz halına salınaraq ya təmiz (əksetmə prinsipinə əsasən), ya da preslənmiş şəffaf təbəqə şəklində spektrofotometrin köməyiylə çəkilir. Nümunələrin tədqiq ediləcəyi spektral sahədən asılı olaraq, onlar uyğun gələn, monokristalların (məsələn, NaCl, KBr, KCl və s.) narın tozu ilə qarışdırılır və təzyiq altında preslənməklə nazik nanoqalınlıqlı, şəffaf təbəqələr şəklinə salınır və spektrləri çəkilir (nümunələr spektrlərinin çəkilməsi məqsədilə ölçüləri 1x2, 0,5x 1 olan çərcivələrə yerləşdirilir və cihazdakı altlığa bərkidilir). Göstərilən üsul İQ-spektrofotometriya sahəsində tətbiq olunur.

Nümunənin spektrləri çəkildikdən sonra həm kəmiyyət, həm də keyfiyyət analizləri yerinə yetirilir: onun strukturu, struktur-qrup tərkibi alınmış spektrin məlum spektrlərlə müqayisəsinin əsasında təhlil edilir və uyğun metodikalar üzrə spektral parametrlər hesablanır.

Qeyd edək ki, spektroskopiya metodu nümunədə atom və molekulların miqdarının hesablanması üçün ən sürətli və asan başa gələn metodlardan biridir. Məsələ işığın maddə ilə qarşılıqlı təsirinin stexiometrik təbiətli olmasındadır. Verilmiş temperaturda müəyyən zaman müddətində eyni sayda atom və molekullar eyni miqdarda foton udub- buraxdığından, spektroskopiya nümunənin tərkibində olan atom və molekulların sayı haqqında birbaşa məlumat verir. Bu xarakterdə olan başqa metodların sayı olduqca azdır.

FƏSİL III

KİMYƏVİ BİRLƏŞMƏLƏRİN ELEKTRON SPEKTRLƏRİ İLƏ FİZİKİ-KİMYƏVİ XASSƏLƏRİ ARASINDA ƏLAQƏ (ELEKTRON FENOMENOLOJİ SPEKTROSKOPIYA)

Kimyəvi birləşmələrin elektron spektrləri ilə bir çox optik hadisələr, xüsusilə də, onların rəngi əlaqədardır. Mürəkkəb tərkibli çoxkomponentli sistemlərin (məsələn, neft və neft məhsulları) 180-800 nm spektral sahədə tədqiqi zamanı onların bu oblastda geniş spektral sahəni əhatə edən bütöv spektrləri alındığından, bu sistemlərin strukturu haqqında natamam məlumatlar əldə edilirdi. Bu səbəbdən göstərilən spektral sahə az məlumatlı hesab olunurdu. Lakin 1960-1980-cı illərdə yerinə yetirilmiş bəzi işlər bu fikrin yanlış olduğunu göstərdi. Belə ki, bu illərdə neftlərdə və yüksək molekullu neft fraksiyalarında 400 – 600 nm diapazonda analitik nöqtələrdə vanadium və nikel-porfirinlərin miqdarı olaraq təyin edilməsi mümkün olmuşdur. Kuklinski A.Ya. və Puşkin R.A. neft və neft fraksiyalarında 230-dan 375 nm-ə kimi spektral sahədə udma əmsallarının qiymətinə görə müxtəlif karbohidrogenlərin miqdarının təyin edilməsi üçün metodika təklif etmişdilər [82]. Digər bir işdə [83] Norris M.S. və Korreksal N.Д UB- və görünən spektrlərin əsasında çoxkomponentli karbohidrogen sisteminin fiziki-kimyəvi xassələrinin tədqiq edilməsi üsulları haqqında fikir yürütmüş və 350-400 nm diapazonda neft yağının udma əmsalı koeffisiyenti ilə koklaşması arasında asılılığın mövcud olduğunu göstərmişlər. Marxasin İ.L. tərəfindən görünən spektral sahədə asfaltenlərin udma koeffisiyentinin molyar kütlədən xətti asılılığı alınmışdır [84]. Bundan başqa, yağların və yüngül karbohidrogen fraksiyalarının udma əmsalları ilə karbonəmələ gətirmə qabiliyyətləri arasında əlaqə müəyyən edilmişdir. Neft qalıqlarının koklaşması zamanı koksəmələgəlmə qabiliyyəti ilə W_p koksəmələgəlmə qabiliyyətinin spektral koeffisiyenti ΔK arasında xətti asılılığın olması təyin edilmişdir [85, 86]. Burada

spektral ΔK koeffisiyenti 400 və 435 nm kimi iki dalğa uzunluğu nöqtəsindəki udma koeffisiyentlərinin fərqiə əsasən hesablanır:

$$W_p = \frac{441,35 \cdot \Delta K + 3,42}{\Delta \lambda} \quad (3.1)$$

Burada $\Delta K = K_{400} - K_{435}$, $\Delta \lambda = 435 \text{ nm} - 400 \text{ nm}$;

W_p 1L tutumlu 1 kub içərisindəki koksun çıxımıdır (% küt.).

Qazoyl fraksiyası üçün yuxarıdakı (3.1) asılılığı daha da sadələşir:

$$W_p = 3,23 \cdot \Delta K + 8,38 \quad (3.2)$$

Maddələrin yuxarıda göstərilən fiziki-kimyəvi xassələri ilə spektral xarakteristikaları arasındakı bu asılılıqlar özəl xarakter daşıyırdı və sistemləşdirilməmişdi.

Lakin birləşmələrin nisbətən təkmilləşdirilmiş analizlərinin və yeni məlumatların alınmasının nəticəsində 80-ci illərin axırları və 90-cı illərin əvvəllərində fiziki-kimyəvi və spektral udma xarakteristikaları arasındakı asılılıqlar sistemləşdirilməyə başlandı ki, bu da elektron spektroskopiyası sahəsində tamamilə yeni bir istiqamətin – **elektron fenomenoloji spektroskopiyanın (EFS)** inkişafına təkan verdi.

Elektron fenomenoloji spektroskopiyanın özünəməxsusluğu ondan ibarətdir ki, bu halda maddələrin tədqiqi fenomenoloji olaraq aparılır, yəni istənilən maddə bölünməyən vahid kvant sistemi kimi (kvant kontiniumu) tətbiq olunur, yəni onun spektri ayrı-ayrı funksional qrup və komponentlərin xarakterik tezlik və ya dalğa uzunluqlarına bölünmədən öyrənilir. EFS-də işıq bütöv sistem tərəfindən tam udulduqdan sonra spektrlərin inteqral xarakteristikaları, məsələn, udma və əksətmənin inteqral koeffisiyentləri, inteqral ossilyator gücləri, rəng xarakteristikaları, inteqral avtokorrelyasiya funksiyaları, siqnalların cəmlənməsi və

s. təyin edilir. Göstərilən fiziki kəmiyyətlər inteqral xarakteristikaları öyrənilən kimyəvi birləşmələri təşkil edən bütün hissəciklərin elektron hallarını və elektronların çoxşəkilli qarşılıqlı təsirini xarakterizə edir. Bu öz növbəsində tədqiq edilən maddənin müxtəlif fiziki-kimyəvi xassələrini əks etdirir. Bir sıra işlərdə maddənin elektron halının bir tərəfdən onun fiziki və kimyəvi xassələrini, digər tərəfdən də spektrini təyin etdiyi göstərilmişdir. Maddələrin optiki spektrlərinin inteqral xarakteristikalarının onların fiziki-kimyəvi xassələri ilə (FKX) əlaqədar olduğu müəyyən edilmişdir. Məsələn, geniş tezlik və ya dalğa uzunluğu diapazonunda maddənin FKX ilə onun inteqral şüaudma qabiliyyəti arasındakı əlaqəni (“spektr-xassə” effekti) buna misal göstərə bilərik.

Yeni fenomenoloji yanaşma metodundan- EFS- spektroskopiyadan son illərdə, əsasən də, Rusiya Federasiyası və ABŞ-da istifadə edilməyə başlanılmışdır.

3.1. Kvant mexanikası nöqtəyi – nəzərindən “spektr-xassə” əlaqəsi. QSPR-modeli və onun tətbiq sahələri

Fiziki kəmiyyətin orta qiymət teoreminə uyğun olaraq, istənilən fiziki kəmiyyətin orta qiyməti bəzi xassə operatorlarının dalğa funksiyalarının tipi ilə müəyyən edilir. Dalğa funksiyasının görünüşü molekulyar sistemlər üçün olan Rutan və ya Şredinger tənlikləri ilə təyin olunur.

Molekulun əsas xassəsi onun Rutan-Xartri-Fok tənliyinin hamiltonianı (Fok matrisası) – F vasitəsilə ötürülən tam enerjisi olub, dalğa funksiyası (Ψ) ilə əlaqədardır. Digər tərəfdən, molekulun energetik diskret spektri Fok matrisasının xüsusi qiymətləri ilə təyin olunur və uyğun gələn dalğa funksiyaları da Ψ bu enerjilərlə əlaqədardır:

$$F\Psi = E\Psi \quad (3.3)$$

Kvant mexanikası qaydalarına görə istənilən xassənin orta qiyməti xassə operatoru f və dalğa funksiyası ilə aşağıdakı ifadənin köməyi ilə əlaqədardır:

$$\langle f(x) \rangle = \int f(x) \cdot |\Psi(x)|^2 dx, \text{ burada } |\Psi(x)|^2 = \Psi^*(x)\Psi(x) \quad (3.4)$$

Göründüyü kimi, molekulun təbiətindən, həmçinin, energetik xarakteristikalarından asılı olaraq dalğa funksiyasının dəyişməsi onun spektroskopik və makroskopik xassələrinə təsir edir. Başqa sözlə, birləşmənin fiziki və kimyəvi xassələrinin dəyişməsi elektron hallarının inteqral spektrinin dəyişməsindən asılıdır ki, bu spektrin inteqral xarakteristikalarına görə maddənin fiziki və kimyəvi xassələrinin təyin edilməsinə imkan verir. Beləliklə, inteqral optiki xarakteristikalar sadə və mürəkkəb maddələrin fiziki və kimyəvi xassələri haqqındakı məlumatları daşıyır.

Molekulun strukturunun dəyişməsi enerji operatorunun (F) və onun xüsusi qiymətinin (spektr bu qiymət dəyişməsindən asılıdır) dəyişməsinə səbəb olur. Beləliklə, kvant mexanikasına əsasən inteqral spektroskopik xarakteristikalarla birləşmənin müxtəlif fiziki xassələri arasında əlaqələndirici effektlərin olması meydana çıxır (“struktur-xassə” modeli – QSPR “Quantitative Structure- Property Relationship”) ki, bu A.M.Butlerov nəzəriyyəsinə əsaslanır. Bu nəzəriyyəyə görə, üzvi birləşmələrin xassələri, nəinki, onun tərkibindəki molekulun kəmiyyət və keyfiyyət göstəriciləri ilə, həmçinin, molekulun strukturu ilə təyin edilir. Hal-hazırda yeni birləşmələrin sintezi göstərilən model əsasında lazımi məlumatlar verilmədən mümkün deyil.

QSPR metodunda ən kiçik kvadratlar metodu ilə qurulmuş bir- və ya çoxfaktorlu xətti və qeyri-xətti reqressiya tənliklərindən istifadə edilir. Bu modelin əsasını FKX və struktur və ya fiziki-kimyəvi parametrlər (deskriptorlar) arasındakı asılılıq təşkil edir. **Deskriptorlar** fiziki-kimyəvi ədədlər, fiziki, kimyəvi xarakteristikalar, elektron struktur xarakteristikaları, bioloji aktivlik və s. ola bilər [87]. Hal-hazırda təxminən 7000 deskriptor məlumdur. Onların sırasında QSPR metodunda ən geniş istifadə olunanlar

topoloji, kvant-kimyəvi və fiziki-kimyəvi, həmçinin, molekulların kimyəvi və bioloji xassələrini göstərən deskriptorlardır.

QSPR modellərinin əksəriyyətinin şəkli belədir:

$$Z = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + \dots + a_nx_n \quad (3.5)$$

Burada Z –FKX; a_1, \dots, a_n - ən kiçik kvadratlar metodu ilə alınan sabit koeffisiyentlər; x_1, \dots, x_n – deskriptorlardır.

Xətti asılılıqdan başqa, bir sıra hallarda həm də qeyri-xətti modellərdən istifadə edilir. Qeyd etmək lazımdır ki, belə bir yazılışda bu reqressiya asılılıqlarının fiziki mənası heç bir rol oynamır. Əsas meyar asılılıqların proqnozlaşdırılması qabiliyyəti və xassələrin adekvat əks olunmasına qoyulan tələblərdir.

Deskretorlara qoyulan əsas tələblər aşağıdakılardır:

1. asılılıqların adekvatlığı (asılılıqlar elə olmalıdır ki, korrelyasiya koeffisiyenti 1-ə yaxın olsun);

2. mümkün olduğu qədər deskriptorlar bir-birindən asılı olmamalıdır;

3. deskriptorların yüsəkdərəcəli ayırd etmə qabiliyyəti olmalıdır (izomerləri və strukturca müxtəlif olan molekulları ayıra bilməlidir).

Üzvi kimyada qəbul edilən çoxsaylı deskriptorlar içərisindən kvantkimyəvi, fiziki-kimyəvi və topoloji deskriptorları ayırmaq olar. Bunlardan kvantkimyəvi deskriptorlara YTMO, ASMO enerjilərinin tərtibləri, sərbəst valentlik indeksi, molekullarda elektrik sahələri və yükün paylanması haqqında məlumatlar daxildir. Belə bir yanaşmanın çatışmayan cəhəti molekulda əlavə olaraq mürəkkəb hesablamaların aparılmasıdır ki, onun dəqiqliyi molekuldakı atomların sayı artdıqca azalır, hesablama müddəti isə N^4 (N -atomların sayıdır) mütənasib olaraq böyüyür.

Deskriptorların yuxarıda göstərilən metodla hesablanması çatışmayan cəhəti molekulyar orbitalların təyini zamanı X yükkel yanaşmasından istifadə edilməsidir, bu yanaşmada hesablama zamanı elektronların qarşılıqlı təsirinin xüsusi qiyməti, yəni molekulda yalnız qonşu atomların π -orbitallarının qarşılıqlı

təsiri nəzərə alınır [88]. Topoloji yanaşmada qarşılıqlı təsirin digər variantları rədd edilir. Bu baxımdan Xyukkel yanaşması qeyri-adekvatdır, belə ki, İP və EH (elektron həssaslığı) müxtəlif atomların və enerji səviyyələrinin elektronlarının qarşılıqlı təsiri ilə əlaqədar olan incə kvant effektləri, korrelyasiya və digər effektlərlə təyin olunur.

Birləşmələrin yuxarıda göstərilən kimi spektroskopik tədqiqinə **fenomenoloji** olaraq yanaşılır, belə ki, istənilən birləşmə onun spektri ayrı-ayrı funksional qrup və ya komponentlərin xarakteristik tezliklərinə və ya dalğa uzunluqlarına bölünmədən vahid kvant sistemi kimi (kvant kvazikontinium) tam olaraq öyrənilir. Bu yanaşma spektroskopiyada qəbul edilən ümumi yanaşmaya ziddir, belə ki, spektral tədqiqatlarda, adətən, kimyəvi birləşmələrin spektrləri Furiye çeviriciləri və başqa hesablama əməliyyatlarının və hətta, müxtəlif kimyəvi üsulların və aparatların köməyilə (bu xüsusilə də, neft və neft məhsulları kimi mürəkkəb karbohidrogen sistemlərinin (KHS) spektral tədqiqi prosesində edilir) ayrı-ayrı zolaqlara ayrılır ki, onların və alınan uyğun spektral parametrlərin əsasında tədqiq edilən birləşmələrin xassələri haqqında məlumatlar əldə edilir.

Fiziki-kimyəvi deskriptorlara aktivləşmə enerjisi, sürət sabiti, tarazılıq sabiti, üzvi birləşmələrin liofilliyi və liofobikliyi haqqında məlumatlar daxildir. Ən vacib istiqamətlərdən biri spektroskopik sabitlərdən istifadə edilməsidir: UB- və görünən spektrlərdən götürülən molyar ekstinksiya əmsalı və dalğa uzunluğundan, NMR, PMR- spektrlərdən götürülən kimyəvi sürüşmənin qiymətindən və s. istifadə edilir.

Kimyəvi birləşmələrin spektrlərinin inteqral parametrlərinədən istifadə edilməklə, FKX təyin edildiyindən bu parametrlər **inteqral spektroskopik deskriptorlardır (İSD)**. İSD yüksək ayırıcı-seçmə qabiliyyətinə malik olduğundan, kimyəvi birləşmələrin spektrləri özünəməxsus bir şəkildə onların elektron strukturlarının dəyişməsinə həssas olan “birləşmələrin barmaq izidir”.

Beləliklə, “struktur-xassə” qanunauyğunluqlarına oxşar olaraq “spektr-xassə” asılılığının qurulması mümkündür.

Karbohidrogen sistemlərinin spektral xarakteristikalarının əsasında onların fiziki-kimyəvi xassələrinin təyini üçün üsullar işlənilib hazırlanmışdır ki, bunlar neft-kimya sənayesində, neft kollektorlarında layların məhsuldarlığının geofiziki tədqiqatlarında, geologiyada, yataqların texnoloji işlənilməsində tətbiq edilir. Xassələrin təyininin nisbi xətası 5-10%-dən çox deyil, variasiya koeffisiyentləri 3-5%-dir, korrelyasiya koeffisiyentləri isə $0.8 \div 0.99$ diapazonundadır. Müxtəlif karbohidrogen sistemləri üçün bu metodla fiziki-kimyəvi xassələrin təyini üçün 5-20 dəqiqədən çox vaxt sərf edilmir ki, bu uyğun xassələrin standart təyin edilməsinə nisbətən 1-2 tərtib sürətlidir. Bəzi hallarda KHS-in bütün fiziki-kimyəvi xassələrinin tez bir zamanda təyin edilməsi olduqca vacibdir. Məsələn, neft emalının yüksəktemperaturlu reaktor proseslərinə nəzarət edilməsi zamanı birləşmə və yarımbirləşmələrin FKX-nin bir neçə dəqiqə ərzində tez təyin edilməsi lazım gəlir ki, bu halda göstərilən metoddan istifadə edilir. Beləliklə, bu metodun tətbiq edilmə istiqamətlərindən biri reaktorda texnoloji vəziyyətin ekspress nəzarəti, həmçinin, neft emalında xammala və ondan alınan məhsullara nəzarət edilməsidir. FKX-in təyini, həm də, neft yataqlarının işlənilməsi və neftin nəqli zamanı da perspektivdir, belə ki, bu lay, rezervuar və əmtəə neftlərinin xassələrinin dəyişməsinə operativ olaraq nəzarət etməyə imkan verir.

3.2. Karbohidrogen sistemlərində FKX-nin spektral parametrlərin əsasında təyin edilməsi metodu

Elektron spektroskopiyasının əsasında KHS-nin optiki udma spektrlərinin təhlil edilib, öyrənilməsi üçün metodikalar işlənilib hazırlanmışdır.

KHS üçün UB- və görünən spektral sahələrdə 300-800 nm diapazonda işığın udma intensivliyinin eksponensial paylanması müəyyən edilmişdir ki, bu aşağıdakı tənliklə ifadə olunur:

$$k(\lambda) = Q \exp(-p\lambda) + TC \quad (3.6)$$

Burada $k(\lambda)$ – udma əmsalının paylanma funksiyası; Q – intensivlik faktoru; p - işığın udulma ehtimalı; TC - incə strukturun spektrə əlavəsidir.

İstənilən dalğa uzunluğunda incə strukturun spektrə verdiyi əlavə real paylanmanın – k_e hesablanmadan alınan paylanma qiymətindən k_p “fərqi” kimi qiymətləndirilə bilər (bu “fərqi” bütün dalğa uzunluqları üzrə cəmlənir).

3.3. Kimyəvi təbiəti ilə bir-birinə yaxın atom və molekul sırasına malik olan sadə birləşmələrin optiki spektral xarakteristikalarının əsasında onların fiziki-kimyəvi xassələrinin təyini

Kimyəvi təbiəti ilə bir-birinə yaxın atom və molekul sırasına malik olan sadə birləşmələr üçün optiki spektrlərin xarakteristikaları ilə FKX arasında əlaqəni göstərən effekt aşkar edilmişdir [89]. Aşkar edilən qanunauyğunluq sadə şəkllə malikdir:

$$Z = \mu_{0i} + \sum \zeta_i X^m \quad (3.7)$$

Z – ölçü vahidlərinə uyğun gələn FKX sistemi; X – maddənin və ya onun məhlulunun müəyyən dalğa uzunluğunda şüaudmasının optiki xarakteristikası və ya spektrin integral xarakteristikası; m - dərəcə göstəricisidir, adətən, 0-1-dən 3- kimi olur; Z və ζ – tədqiq edilən maddə üçün sabit koeffisiyentlərdir.

Müəyyən edilmişdir ki, individual atomar və molekulyar birləşmələr üçün (3.5) ifadəsi üçüncü dərəcəli polinom kimi ifadə oluna bilər:

$$Z = a_0 + a_1X + a_2X^2 + a_3X^3 \quad (3.8)$$

Burada a_{0-3} – verilmiş 0-3 homoloji sırasında sabitdir. (3.8) ifadəsindən inert qazların, doymamış karbohidrogenlərin, benzol sırası əvəzolunmuş birləşmələrin, kondensasiya

olunmuş aromatik karbohidrogenlərin və heteroatomlu birləşmələrin FKX-nin təyin edilməsi üçün istifadə edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, neftə oxşar karbohidrogen strukturlarında (3.8) ifadəsinin birinci üzvü ilə kifayətlənmək olar:

$$Z = \mu + \zeta k \quad (3.9)$$

Burada k UB- və ya görünən spektral sahələrdə dalğa uzunluğunun müəyyən qiymətindəki udma koeffisiyentidir;

Z və ζ – müxtəlif karbohidrogen sistemləri üçün yaxın koeffisiyentlər olub, onların qiyməti spektrin diapazonundan və xassəsindən asılıdır; μ əmsalı udmanın sıfır qiymətində karbohidrogen sisteminin xassə ölçüsü ilə ifadə olunur;

ζ -karbohidrogen sisteminin xassəsinin ölçüsü udma əmsalının tərs qiymətinə vurulur.

Ümumi şəkildə n sayda müxtəlif xassə üçün aşağıdakı tənliklər sistemi mövcuddur:

$$\left\{ \begin{array}{l} Z_1 = \mu_1 + \zeta_1 K_{\lambda 1} \\ Z_2 = \mu_2 + \zeta_2 K_{\lambda 2} \\ Z_n = \mu_n + \zeta_n K_{\lambda n} \end{array} \right\} \quad (3.10)$$

$Z_1 - Z_n$ – müxtəlif fiziki-kimyəvi xassələrdir.

$K_{\lambda 1} - K_{\lambda n}$ – optiki spektrlərdə UB-, görünən və yaxın İQ-diapazonlarda uyğun gələn analitik λ dalğa uzunluğunda təyin olunur və udma koeffisiyentinin bütün komponentləri üzrə təsir effektinə malikdir; μ_i və ζ_i – verilmiş xassə üçün koeffisiyentlərdir. Analitik dalğa uzunluğu kimi xassə-koeffisiyent xətası az olan dalğa uzunluğu götürülür.

(3.9) və (3.10) asılılıqları karbohidrogen sistemlərində udma əmsalları və FKX əlaqələndirən “spektr-xassə” asılılıqlarıdır.

Cədvəl 3.1-də neft distillatları və vakuum qalıqlarının FKX-nin təyin edilməsi üçün istifadə edilən koeffisiyentlərin ayrı-ayrı qiymətləri verilmişdir.

Cədvəl 3.1

Neft distillatları və vakuum qalıqlarının fiziki-kimyəvi xassələrinin təyini edilməsi üçün koeffisiyentlər

KHS-ın FKX ($Z = \mu + \zeta K$)	Analitik dalğa uzunluğu, nm	Xətti korrelyasiya əmsali	Regressiya koeffisiyenti		KHS-nin növü
			M	Z	
Koklaşma, % küt. (Konradsona görə)	455	0.91	0.02	7.30	birbaşa qovulan neft məhsulları, təkrar emal məhsulları, polimer qətranlar, asfaltenlər və qətranlar
Özlü axının aktivləşmə enerjisi, kC/mol	476	0.98	1.04	19.88	təkrar (işlənmiş) qalıqlar, neft polimerləri, oliqomerlər
Molekul kütləsi, a.e.m.	667	0.93	356	1033.2	oliqomerlər, ağır qalıqlar
Başlanğıc parçalanma temperaturu, °C	714	0.96	166	5.38	qazoyl tipli orta-ağır fraksiya
Nisbi sıxlıq	352	0.95	0.8982	0.0101	neft qalıqları, polimer qətranlar, neft
Karbon paramaqnit mərkəzlərin konsentrisiyası (PMM), $\text{spin}/\text{sm}^3 \cdot 10^{17}$	357	0.97	1.3475	1.6453	neft qalıqları və neft

μ – koeffisiyenti xassə ölçüsü, ζ – koeffisiyenti isə xassə ölçüsü vur udma əmsalidir. “Spektr-xassə” prinsipinə əsaslanan metodikalar neft yataqlarının işlənilməsi problemlərinin həlli,

neft və neft məhsullarının xassələrinin təyin edilməsi, həmçinin, neft qalıqlarının və yüksək qaynama temperaturu fraksiyaların müxtəlif xassələrinin təyini üçün müvəffəqiyyətlə tətbiq edilmişdir [90].

3.4. İntegral ossilyator gücü əsasında FKX təyini

2005-2010-cu illərdə maddələrin fiziki-kimyəvi xassələrini integral ossilyator gücü (İOG) ilə əlaqələndirən effekt aşkar edilmişdir. İOG eksperimental olaraq asanlıqla təyn olunur: İOG spektrdə yaxın UB-dən yaxın İQ-ya kimi bütün dalğa uzunluğu diapazonundakı siqnalların sahəsidir:

$$\left\{ \begin{array}{l} Z_1 = \gamma_{01} + \gamma_{11} \cdot \Theta \\ Z_2 = \gamma_{02} + \gamma_{12} \cdot \Theta \\ Z_n = \gamma_{0n} + \gamma_{1n} \cdot \Theta \end{array} \right\} \quad (3.11)$$

Burada $Z_1 \dots Z_n$ – xassə; Θ – İOG; $\gamma_{01} \dots \gamma_{0n}$ və $\gamma_{11} \dots \gamma_{1n}$ – verilmiş tip xassə üçün sabit koeffisiyentlərdir. Cədvəldə KHS üçün (3.11) asılılığının ayrı-ayrı koeffisiyentləri verilmişdir

Cədvəl 3.2

KHS-in (3.11) asılılığı ilə təyin olunan fiziki-kimyəvi xassələri

Fiziki-kimyəvi xassələr	Θ_k -nin təyin edil mə diapazonu, nm	Koeffisiyentlər		Korrel-yasiya	Variasi-ya, %
		γ_0	γ_1		
Koklaşma, % küt(Konradsona görə)	380-780	1.4990	0.0316	1.00	5.86
Orta molekul kütləsi, a.e.m.	380-780	289.4033	0.9843	0.99	11.73
Özlü axının aktivləşmə enerjisi, kC/mol	380-780	-1.6880	0.0752	1.00	7.77

Karbon paramaqrnit mərkəzlərin konsentra siyası (spin/sm^3)* 10^{18}	280-780	-6.1701	0.0289	0.99	13.53
Nisbi sıxlıq	380-780	0.9250	0.0001	0.98	1.20

Bu üsulla maddələrin molekulyar çəkirləri, nisbi sıxlıqları, ionlaşma potensialları, elektrona görə həssaslıqları, qaynama və ərımə temperaturları, paramaqrnit mərkəzlərinin konsentrasiyaları, Konradsona görə koklaşmaları və s. kimi fiziki-kimyəvi xassələri hesablanmışdır.

Maddələrin rəngi də fenomenoloji xassələrin sırasına daxildir, o müəyyən mənbədən çıxan elektromaqrnit şüasının maddə tərəfindən buraxılması, səpilməsi və ya əks etməsinin orta inteqral qiymətinin müşahidəçi tərəfindən qəbul edilməsini xarakterizə edir. Beləliklə, birləşmələrin rəngi ilə fiziki-kimyəvi xassələrinin arasındakı əlaqənin və rəngin də “spektr-xassə” effektinə daxil olduğunu aşkar bir şəkildə görmək olar.

Beləliklə, elektron spektroskopiyasının fenomenoloji metodlarına sistemin inteqral optiki xarakteristikalarına görə birləşmələrin fiziki-kimyəvi xarakteristikalarının təyini, identifikasiyası, elektron strukturlarının tədqiqi və reaksiya qabiliyyətləri daxildir.

(3.8)-(3.11)-in fiziki mənası aydındır, belə ki, birləşmələrin elektron quruluşu bir tərəfdən onların fiziki və kimyəvi xassələrini, digər tərəfdən isə spektrlərini təyin edir. Buradan belə çıxır ki, elektron spektrlər birləşmələrin müxtəlif xassələrinin təyini üçün tətbiq edilə bilər. Beləliklə, “spektr-xassə” əlaqəsi kimyəvi quruluş nəzəriyyəsi çərçivəsində sadə təhlilə malikdir. Bu metodların effektivliyi kvant mexanikası nöqtəyi-nəzərindən daha asan başa düşüləndir.

3.5. Elektron absorbsiya spektrlərinin tədqiqi, təhlili və integral spektroskopik deskriptorların hesablanması

Elektron udma spektrləri UB- və görünən spektral sahələrdə 190-780 nm (6.53÷10.63 eV) 1nm addımla qeydə alınır.

Udma əmsallarının $K(\lambda)$ hesablanması Buqer-Lambert-Ber qanununa əsaslanaraq yerinə yetirilir:

$$K(\lambda) = \frac{D(\lambda)}{C_p l_p} \quad (3.12)$$

Burada $K(\lambda)$ – λ dalğa uzunluğundakı udma əmsalı, $10^2 \cdot \text{m}^2/\text{kq}$;

$D(\lambda)$ - spektrofotometrə ölçülən optiki sıxlıq, ölçüsüz kəmiyyətdir;

C_p – tədqiqat üçün hazırlanan məhlulun qatılığı, q/l;

l_p – optiki yolun uzunluğudur, bu halda o spektrofotometrin küvetinin eninə bərabərdir.

Tədqiq edilən obyektlərin molyar udma əmsalları aşağıdakı formulun əsasında hesablanmışdır:

$$\varepsilon(\lambda) = K(\lambda) \cdot M \quad (3.13)$$

burada $\varepsilon(\lambda)$ - λ dalğa uzunluğundakı molyar udma əmsalı, $10^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; M- orta molekül kütləsidir, q/mol.

Spektr qeydə alınarkən inteqrallaşma udmanın geniş spektral diapazonunda (6.53÷10.63 eV) yerinə yetirilmişdir (spektrin quyruğundakı səs-küylər (şum) nəzərə alınmır).

Spektrin inteqral xarakteristikasının qiyməti kimi UB- və görünən spektral sahələrdə yazılan udma əyrisinin altındakı sahə hesablanır, hesablanma trapesiya metodu ilə aparılır:

$$\Theta = \Delta E \cdot \left[\frac{\lg \varepsilon (E_0) + \lg \varepsilon (E_{kn})}{2} + \lg \varepsilon (E_1) + \lg \varepsilon (E_2) + \dots + \lg \varepsilon (E_{kn-1}) \right] \quad (3.14)$$

Burada E_0, E_{kn} – UB- və görünən spektral sahələrdə udma spektrinin sərhədləri, eV;

ΔE – spektrin skanlaşdırılma addımı, bu işdə 0.01 eV- a bərabərdir;

kn - təkrarlanmaların sayıdır.

Buna uyğun olaraq inteqral avtokorrelyasiya parametrinin təyini zamanı da spektrin inteqrallaşması trapesiya metodunun köməyilə həyata keçirilir:

$$I_A = \int_{E_1}^{E_n} \lg \varepsilon (E) \cdot \lg \varepsilon (E + \Delta E) dE = \Delta E \cdot \left[\frac{\lg \varepsilon (\lambda_1) \cdot \lg \varepsilon (\lambda_2) + \lg \varepsilon (\lambda_{n-1}) \cdot \lg \varepsilon (\lambda_n)}{2} + \sum_{i=3}^{n-4} \lg \varepsilon (E_{i-1}) \lg \varepsilon (E_i) \right] \quad (3.15)$$

burada ΔE – skanlaşdırma addımı olub, 0.01 eV bərabərdir;

E_1, E_2 – spektrin sərhədləri, eV; n – udma zolaqlarının sayıdır.

3.6. Optiki spektrlərin inteqral xarakteristikalarına görə ionlaşma potensialının və elektron həssaslığının təyini

Optik spektrlərin inteqral xarakteristikaları ilə **ionlaşma potensialı (İP)** və **elektron həssaslıqları (EH)** arasındakı əlaqə 1988-1991-ci illərdə Dolomatov M.Yu. və Mukayev Q.R. tərəfindən müəyyənləşdirilmişdir [89, 91, 92]. [91 - 94] işlərində müxtəlif molekulyar sistemlər üçün İP, EH və spektrin inteqral

ossilyator gücü (İOG) arasında aşağıdakı asılılıqların olduğu aşkar edilmişdir ki, o ümumi tənlik kimi belə ifadə olunur:

$$\dot{P} = \alpha_1^\lambda + \alpha_2^\lambda + \Theta_{lg}^\lambda \quad (3.16)$$

$$EA = \beta_1^\lambda + \beta_2^\lambda + \Theta_{lg}^\lambda \quad (3.17)$$

Burada Θ_{lg}^λ – dalğa uzunluğu şkalasında İOG- nin loqarifmik forması, nm; α_1^λ , α_2^λ , β_1^λ , β_2^λ - kimyəvi təbiətinə görə bir-birinə yaxın birləşmələr üçün sabit olub, orbitalın tipindən asılı olan empirik koeffisiyentlərdir.

Belə bir asılılıqlar uyğun olaraq aromatik sırası müxtəlif karbohidrogenlər, kükürtlərkibli birləşmələr, tiollar, doymamış tsiklik efirlər üçün müəyyənləşdirilmişdir [89, 93, 94].

Cədvəl 1.8 və 1.9-da [89, 93 - 95] işlərində müxtəlif molekulyar sistemlərdə aparılan tədqiqatlar üçün İP və EH təyininə görə ötrü hesablama tənliklərində istifadə olunan koeffisiyentlərin qiymətləri göstərilmişdir. İOG loqarifmik olaraq aşağıdakı kimi təyin edilir:

$$\Theta_{lg} = \int \lambda \int \varepsilon \lg \varepsilon(\lambda) d\varepsilon d\lambda \quad (3.18)$$

Θ_{lg} – loqarifmik formada İOG ;

$\varepsilon(\lambda)$ – elektromaqnit şüasının udma funksiyası;

λ – UB- və görünən spektral sahələrdə udma zolağının sərhədlərini göstərən dalğa uzunluğudur, nm.

İOG-nin qiyməti spektrin UB- və görünən spektral diapazonda udma əyrisinin altındakı sahənin qiymətinə bərabərdir və o trapesiya metodu ilə hesablanır:

$$\Theta_{lg} = \Delta\lambda \frac{\lg \varepsilon(\lambda_0) + \lg \varepsilon(\lambda_{kn})}{2} + \lg \varepsilon(\lambda_1) + \lg \varepsilon(\lambda_2) + \dots + \lg \varepsilon(\lambda_{kn-1}) \quad (3.19)$$

Burada λ_0 və λ_k – UB- və ya görünən spektral sahələrdə udma spektrinin sərhədləri;

$\Delta\lambda$ –spektrin skanlaşma addımı, bu işdə o 1 nm-dir;
 kn – iterasiya sayıdır.

İnteqral xarakteristikalar kimi inteqral molyar udma, inteqral optiki sıxlıqdan [96], həmçinin, əksetmə və ya buraxma spektrləri ilə təyin olunan rəng xarakteristikalarından [97] istifadə etmək olar.

Cədvəl 3.3

Müxtəlif molekulyar sistemlərdə İP-nın İOG-dən asılılığını ifadə edən tənlik üçün koeffisiyentlər

Molekulyar sistem	Mol. sayı	Tənlik koeffisiyentləri		Statistik xarakteristikalar	
		$\alpha_2^\lambda, 10^{-3} \text{ eV}$	$\alpha_1^\lambda, \text{ eV}$	Korrelyasiya əmsalı	Meylliliyin orta kvadratik qiyməti, eV
Tiollar	86	-16,97	9,29	0,95	0,05
Doymamış tsiklik sulfidlər	87	2,43	9,70	0,93	0,14
Aromatik molekullar	86	-2,38	9,50	0,85	0,49

Cədvəl 3.4

Müxtəlif molekulyar sistemlərdə EH-in İOG-dən asılılığını ifadə edən tənlik üçün koeffisiyentlər [91, 92].

Molekulyar sistem	Molekulların sayı	Tənlik koeffisiyentləri		Statistik xarakteristikalar	
		$\beta_2^\lambda, 10^{-3} \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$	$\beta_1^\lambda, \text{ eV}$	Korrelyasiya əmsalı	Meylliliyin orta kvadratik qiyməti, eV
Tiollar	86	2,49	-0,50	0,89	0,12
Doymamış tsiklik sulfidlər	87	1,69	-0,05	0,92	0,07
Aromatik molekullar	86	2,43	9,70	0,93	0,14

Sonralar kristalların energetik hallarının İOG ilə əlaqəsini göstərən analogi işlər öz əksini Q. Barton və s.-nin tədqiqatlarında tapmışdır [98]. Onlar ammoniyakavdal birləşmələr üçün yaxın UB- spektral sahəsində fotoelektron spektroskopiyaya metodunun (FES) köməyi ilə rezonans piklərin əsasında elektronların enerjisi ilə İOG arasında əlaqənin olduğunu müəyyən etmişlər. Qonq K. və başqalarının işlərində [99] FES metodu ilə görünən spektral sahədə CdSe, CdTe kristallarında defektlərin radiasiyon yaşama müddətini İOG ilə əlaqələndirən təcrübə faktları əldə edilmişdir. Su məhlulunda kofein təbii birləşmələrinin və dixlormetanın analizi aparılaraq, fotoelektron spektroskopiyaya metodu ilə UB- və görünən spektral sahələrdə təyin olunan inteqral molyar udma (İMU) ilə məhluldakı kofein birləşmələrinin sıxlıqları arasındakı əlaqə müəyyən edilmişdir. Almeyda D. və Qeronimo L. [100] işində kütlə-spektrometriya metodunun vasitəsilə arqon 8-dəfə elektron seli ilə toqquşduqdan sonra İOG analiz edilmişdir. L.Jenq və digərlərinin işlərində [101] etilen, trans-butadien və bir sıra karbohidrogenlərin UB- və görünən spektral sahələrdə həyəcənlanma enerjilərinin qiymətləndirilməsi üçün İOG-dən istifadə edilmişdir [89, 91, 92, 102, 103].

Belə bir yanaşma nəinki özünü sadə birləşmələrin, hətta , mürəkkəb nanohissəciklərin, məsələn, neft asfaltenlərinin molekullarının öyrənilməsində də doğrultmuşdur [91].

3.7. İnteqral avtokorrelyasiya parametri spektroskopik deskriptor kimi

Məlumdur ki, udma spektrləri tədqiq edilən maddənin birgə elektron hallarının kvaziarasıkəsilməzlik xassəsini əks etdirir. Bu səbəbdən inteqral spektroskopik xarakteristikaları İP və EH ilə əlaqələndirən bir effekt olmalıdır.

Bu inteqral parametrlərdən biri İOG-dir. Lakin bu yanaşmada molekulda mövcud olan kvant anlaşılmaqlığı və elektronların korrelyasiya qarşılıqlı təsiri nəzərə alınmamışdır. Buna görə

də, elektron qarşılıqlı təsirin daha dəqiq nəzərə alınması üçün başqa integral parametrin axtarılması maraqlıdır.

Aydındır ki, spektr onun sərhədləri ilə məhdudlanmış siqnalıdır. Ayrı-ayrılıqda tədqiq edilən molekulların spektrləri rəqsi elektron səviyyələrinin qarşılıqlı təsiri ilə əlaqədar olan zolaqlar sistemi şəklində arasıkəsilməz bir xarakterə malikdir. Absorbsiya spektrlərində hər bir zolaq ayrı-ayrılıqda tədqiq edilən maddənin bəzi elektron hallarının rezonans qarşılıqlı təsirini və müəyyən xarici enerji şüalanmasını əks etdirir.

Elektron qarşılıqlı təsirin hesaba alınması siqnal rezonanslarının qarşılıqlı təsirinin hesaba alınması deməkdir. Digər tərəfdən, siqnallar [104] və optiki spektrlər [105] nəzəriyyələrindən aydındır ki, siqnal rezonanslarının qarşılıqlı təsiri avtokorelyasiya funksiyaları vasitəsilə yaxşı verilir.

Siqnalın fərqlənmə dərəcəsini $U(t)$ və onun sürətinin zamandan asılı olaraq sürüşməsinə miqdarca təyin etmək üçün $S(t)$ siqnalının avtokorelyasiya funksiyası (A_s) anlayışından istifadə edilir, bu funksiya siqnalla onun Δt müddətində sürüşmüş sürətinin- $S(t+\Delta t)$ skalyar hasilinin integralına bərabərdir:

$$A_s(\Delta t) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(t) \cdot S(t+\Delta t) dt \quad (3.20)$$

Avtokorelyasiya funksiyası A_s aşağıdakı xassəyə malikdir:

1) $A_s(0) = E$ – yəni $\Delta t = 0$ olduqda siqnalın avtokorelyasiya funksiyasının qiyməti siqnalın enerjisinə bərabərdir.

2) $|A_s(\Delta t)| \leq A_s(0)$.

Əgər A_s xarici şüalanma enerjisindən asılı olub, onun sürəti ΔE qədər sürüşsə, onda yuxarıdakı ifadəni belə yazmaq olar:

$$A_s(\Delta E) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(E) \cdot S(E+\Delta E) dE \quad (3.21)$$

Spektrlərin xarakterik xüsusiyyətləri ondan ibarətdir ki, tədqiq edilən molekulların ayrı-ayrı spektrləri arasıkəsilməz zolaqlar sistemi şəklində birləşərək elektromaqnit şüalanmasının udma spektrini əmələ gətirir, bu rəqsi elektron hallarının qarşılıqlı təsirləri ilə əlaqədardır.

$S(E)$ və $S(E + \Delta E)$, uyğun olaraq, E və $E + \Delta E$ enerjilərində spektral udma zolaqlarını xarakterizə edir. $\Delta E \rightarrow 0$ olduqda $S(E) \cdot S(E + \Delta E)$ - hasilı uyğun səviyyələrin arasında elektronun keçid enerjisini və ya elektron hallarının qarşılıqlı təsir ölçüsünü ifadə edir.

Beləliklə, zolaqların bölünməsi üçün düz və ya əks Furiye-çevrilmələrindən istifadə etmədən, molekulun energetik spektrinə A_s kimi baxmaq olar, A_s elektron keçidlərinin tezliyindən asılı olub, elektronlar bir energetik haldan digərinə keçdikdə müəyyən tezliklərdə molekulun elektron hallarının qarşılıqlı təsirini ifadə edən bir ölçüdür.

Məlumdur ki, [106] Viner-Xinqer teoremindən istifadə etməklə korrelyasiya funksiyasını rezonans tezliklər vasitəsilə ifadə etmək olar:

$$A_s = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega} dF(\omega) \quad (3.22)$$

Bu formul rezonans elektron hallarının energetik spektrləri ilə korrelyasiya funksiyası arasında bilavasitə əlaqə yaradır.

Spektrlərin statistik analizi UB- və görünən spektral sahələrdə 6.53÷10.63 eV diapazonda aparıldığından, A_s bu funksiyanın inteqral parametri ilə əvəz oluna bilər. Bu parametr energetik şkalada konkret ədədi qiymətlərə malik olan müəyyən inteqraldır:

$$I_A = \int_{E_1}^{E_2} S(E) \cdot S(E + \Delta E) dE \quad (3.23)$$

Burada E- şüalanma enerjisi, eV; E_1 və E_2 –spektrin sərhədləridir, eV.

I_A kimi əsas və gecikən loqarifmik funksiya şəklindəki inteqral çeviricilərdən istifadə edilir, yəni $S(E) = \lg \varepsilon(E)$, $S(E + \Delta E) = \lg \varepsilon(E + \Delta E)$ olduqda, (3.23) ifadəsi belə bir şəkil alır:

$$I_A = \int_{E_1}^{E_2} \lg \varepsilon(E) \cdot \lg \varepsilon(E + \Delta E) dE \quad (3.24)$$

Hesablamaların aparılması üçün trapesiya metodu tətbiq edilir.

I_A bir tərəfdən elektron spektrini yaradan elektron keçidlərinə uyğun gələn rezonans elektron hallarının arasındakı qarşılıqlı təsiri, digər tərəfdən də elektronların korrelyasiya qarşılıqlı təsirini və elektron hallarının enerjisini əks etdirir. Bu səbəbdən də, I_A parametrinin İP və EH əlaqəsini gözləmək olar ki, bunlar da, öz növbəsində, uyğun olaraq, YTMO və ASMO enerjilərini xarakterizə edir.

Hesablamaların aparılması zamanı şüanın molekullar tərəfindən udulması prosesi stasionar hesab edilir, bu prosesdə tədqiq edilən maddədən şüanın keçmə müddəti elektron hallarının relaksasiya müddətindən olduqca azdır.

3.8. Azot- və oksigentərkibli birləşmələrin misalında İP və EH-ın inteqral ossilyator gücünün əsasında hesablanma metodikası

Bu metodikaya aşağıdakı eksperiment və hesablamalar daxildir:

1. Tədqiq edilən maddə az miqdarda optiki şəffaf həlledicidə həll edilir (həlledici nümunənin həlletmə qabiliyyəti yaxşı olmalıdır). Alınan məhlulun tərkibində UB- və görünən işıq şüalarını səpən dispers hissəciklər olmamalıdır. Azot və oksigen

heteroatomlarını saxlayan birləşmələr üçün optimal konsentrasiya $0,1q/l$ tərtibində təklif edilir, belə ki, konsentrasiyanın böyük olması işığı səpən molekulyar klasterləri əmələ gətirir ki, bu assosiasiyaya səbəb olur.

2. Spektrlərin qeydiyyatı avtomatik spektrofotometrə UB-və görünən spektral sahələrdə həyata keçirilir (kvars küvetin eni 1 sm , skanlaşma addımı 1 nm -dir).

Spektrdən optiki sıxlığın $D(\lambda)$ qiyməti götürülür.

3. $\lambda = 190-1100\text{ nm}$ dalğa uzunluğu diapazonunda udma əmsalının qiyməti Buqer-Lambert-Ber qanununa əsasən hesablanır:

$$K(\lambda) = \frac{D(\lambda)}{C_p l_k} \quad (3.25)$$

$k(\lambda)$ - λ ($10^2 \cdot \text{m}^2/\text{kq}$) dalğa uzunluğunda udma əmsalı;

$D(\lambda)$ – spektrofotometrə ölçülən optiki sıxlıq olub, ölçüsüz kəmiyyətdir;

C_p – hazırlanan məhlulun konsentrasiyası, q/l ;

l_k - optiki yolun uzunluğudur, verilmiş halda o spektrofotometrin küvütünün eninə bərabərdir.

4. Molyar udma əmsalının $\varepsilon(\lambda)$ təyini:

$$\varepsilon(\lambda) = K(\lambda) \cdot M$$

burada M – orta molekulyar kütləsidir, q/mol .

5. İOG Θ_{lg} təyini üçün spektrin $190-1100\text{ nm}$ diapazonunda trapesiya metodu tətbiq edilir, yəni İOG (Θ_{lg}) təyini üçün spektr $190-1100\text{ nm}$ diapazonunda hesabi trapesiya metodu ilə inteqrallanır:

$$\Theta_{lg} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_n} \lg \varepsilon(\lambda) d\lambda = \Delta\lambda \cdot \left[\frac{\lg \varepsilon(\lambda_1) + \lg \varepsilon(\lambda_n)}{2} + \sum_{i=2}^{n-1} \lg \varepsilon(\lambda_i) \right] \quad (3.26)$$

burada $\Delta\lambda$ – spektrin skanlaşması addımı olub, verilmiş halda 1 nm-dir;

λ_1, λ_n –spektrin sərhədləri; n – udma zolaqlarının miqdarıdır.

6.Tədqiq edilən azot- və oksigentərkibli birləşmələrin İP və EH qiymətləri aşağıdakı formullara əsasən hesablanır:

$$\begin{aligned} \text{İP} &= \alpha_1 + \alpha_2 \Theta_{lg} \\ \text{EH} &= \beta_1 + \beta_2 \Theta_{lg} \end{aligned} \quad (3.27)$$

$\alpha_1, \alpha_2, \beta_1$ və β_2 – koeffisiyentləri tədqiq edilən birləşmələrdən asılı olaraq dəyişir.

Digər tərəfdən, [117] işində daha kiçik kvadratlar metodu ilə

$$\begin{aligned} \text{İP} &= \alpha_1 - \alpha_2 \Theta \\ \text{EA} &= \beta_1 + \beta_2 \Theta \end{aligned} \quad (3.28)$$

olduğu göstərilmişdir. Burada $\alpha_1, \alpha_2, \beta_1$ və β_2 –koeffisiyentləri orbitalın tipindən asılı olub, kimyəvi baxımdan təbiətə yaxın olan birləşmələr üçün sabitdir: α_1, β_1 –eV; α_2, β_2 – ölçüsüz kəmiyyətlərdir.

Bu koeffisiyentlərin qiymətlərini cədv. 3.5 və 3.6-dan götürmək olar.

Cədvəl 3.5**Heteroatomlu molyar sistemlər üçün İP-nin İOG-dən asılılığının empirik koeffisientləri**

Molekulyar sistem	$\text{İP} = \alpha_1 - \alpha_2 \Theta$		Korrel yasıya əmsalı, R	Orta meyillilik		Fişer kriteriyası	
	α_1, eV	$\alpha_2 \cdot 10^{-3},$ ölçüsüz kəmiyyət		müt-ləq, eV	Kvad-ratik	F-krite-riya	Cəd-vəl qi-y-mətləri
Spirtlər və oksibirləşmələr	8,85	1,38	0,94	0,10	0,34	400,55	4,03
Keton və aldehidlər	10,26	2,05	0,90	0,18	0,47	73,64	4,45
Piridin və akrininlər	12,57	4,03	0,90	0,31	0,75	63,21	4,60

Cədvəl 3.6**Müxtəlif heteroatomlu birləşmələr üçün İOG əsasında hesablanmış ionlaşma potensiallarının qiymətləri**

Spektr	İOG, eV	İP (hesab.), eV	İP(İOG üzrə), eV	Mütləq xəta, eV	Nisbi xəta, eV
Spirtlər və oksibirləşmələr					
n-etilfenol	4,19	8,30	8,27	0,03	0,36
3,5-ksilenol	4,16	8,34	8,27	0,07	0,84
o-krizol	4,20	8,36	8,26	0,10	1,20
Ketonlar və aldehidlər					
Benzantron	10,45	8,08	8,09	0,01	0,12
Ksanton	8,64	8,52	8,46	0,06	0,70
Piridinlər və akrininlər					
4-metilpiridin	4,12	11,07	11,03	0,04	0,36
2-metilpiridin	4,69	10,78	10,82	0,04	0,37
3-fenilpiridin	5,59	10,05	10,09	0,04	0,40

Cədvəl 3.7

**Heteroatomlu molyar sistemlər üçün EH-ın İOG-dən asılılığının
empirik koeffisientləri**

Molekulyar sistem	EH = $\beta_1 + \beta_2 \Theta$		Korrel- yasiya əmsalı, R	Orta meyllilik		Fişer kriteriyası	
	β_1 , eV	$\beta_2 \cdot 10^{-2}$, ölçüsüz kəmiyyət		müt- ləq, eV	kvad- ratik	F- krite- riya	Cəd- vəl qiy- mətləri
Spirtlər və oksibirləşmələr	0,39	8,06	0,94	0,06	0,2	400,55	4,03
Keton və aldehidlər	-0,43	12,00	0,90	0,11	0,28	73,64	4,45
Piridin və akridinlər	-0,84	24,90	0,93	0,17	0,46	63,21	4,60

**3.9. Azot- və oksigentərkibli birləşmələrin misalında
İP və EH integral avtokorrelasiya parametrlərinin
əsasında hesablanması metodikası**

Bu metodikaya aşağıdakı eksperiment və hesablamalar daxildir:

1. Tədqiq edilən maddə az miqdarda optiki şəffaf həlledicidə həll edilir (bu həlledicinin nümunəni yaxşı həlletmə qabiliyyətinə malik olmalıdır). Alınan məhlul tərkibində tədqiqatların aparıldığı UB- və görünən spektral diapazonda işıq şüasını səpə bilən dispers hissəciklərə malik olmamalıdır. Azot və oksigen heteroatomlarını saxlayan birləşmələr üçün optimal konsentrasiya 0,1q/l tərtibində təklif edilir, belə ki, konsentrasiyanın böyük olması işığı səpən molekulyar klasterlərin əmələ gəlməsi ilə əlaqədar assosiasiyaya səbəb olur.

2. Spektrlərin qeydiyyatı avtomatik UB- və görünən spektral sahələrdə eni 1 sm olan şəffaf kvars küvetdə skanlaşma addımı 1 nm olmaqla həyata keçirilir. Spektrdən optiki sıxlığın $D(\lambda)$ qiyməti götürülür.

3. $\lambda = 190-1100$ nm dalğa uzunluğu diapazonunda udma əmsalının qiyməti Buqer-Lambert-Ber qanununa əsasən hesablanır:

$$K(\lambda) = \frac{D(\lambda)}{C_p l_k} \quad (3.29)$$

$K(\lambda)$ - λ ($10^2 \cdot \text{m}^2/\text{kq}$) dalğa uzunluğunda udma əmsalı;
 $D(\lambda)$ – spektrofotometrle ölçülən optiki sıxlıq olub, ölçüsüz kəmiyyətdir;

C_p – hazırlanan məhlulun konsentrasiyası, q/l;

l_k - optiki yolun uzunluğudur, verilmiş halda o spektrometrin küvütünün eninə bərabərdir.

4. Molyar udma əmsalının $\varepsilon(\lambda)$ təyini:

$$\varepsilon(\lambda) = K(\lambda) \cdot M \quad (3.30)$$

burada M – orta molekulyar kütləsidir, q/mol.

Bu zaman aşağıdakı formulun əsasında uzundalğalı şkala energetik şkalaya çevrilir:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.31)$$

burada h –Plank sabiti olub, $4,135667662 \text{ eV} \cdot \text{san}$ bərabərdir; vakuumda işıq sürəti:

$$c = 299792458 \text{ m/san.}$$

5. I_A təyini üçün spektr 190- 1100 nm diapazonda hesabi trapesiya metodu ilə inteqrallaşdırılır:

$$I_A = \int_{E_1}^{E_n} \lg \varepsilon(E) \cdot \lg \varepsilon(E + \Delta E) dE = \Delta E \cdot \left[\frac{\lg \varepsilon(\lambda_1) \cdot \lg \varepsilon(\lambda_2) + \lg \varepsilon(\lambda_{n-1}) \cdot \lg \varepsilon(\lambda_n)}{2} + \sum_{i=3}^{n-4} \lg \varepsilon(E_{i-1}) \lg \varepsilon(E_i) \right] \quad (3.32)$$

burada ΔE – spektrin skanlaşma addımıdır, eV;

E_1, E_2 –spektrin sərhədləri; n – udma zolaqlarının miqdarıdır.

6. Tədqiq edilən azot- və oksigentərkibli birləşmələrin İP və EH qiymətləri aşağıdakı formulalara əsasən hesablanır:

$$\begin{aligned} \dot{I}P &= \zeta_1 + \zeta_2 I_A \\ EH &= \chi_1 + \chi_2 I_A \end{aligned} \quad (3.33)$$

ζ_1, ζ_2 və χ_1, χ_2 – koeffisiyentləri tədqiq edilən birləşmə siniflərindən asılı olaraq dəyişir. Bu koeffisiyentlərin qiymətlərini aşağıdakı cədvəllərdən götürmək olar.

Cədvəl 3.8

Heteroatomlu molyar sistemlər üçün İP-nin integral avtokorrelyasiya parametrindən asılılığının empirik koeffisiyentləri

Molekulyar sistem	İP = $\zeta_1 - \zeta_2 I_A$		Korrelyasiya əmsalı, R	Orta meyllilik		Fişer kriteriyası	
	ζ_1, eV	$\zeta_2 \cdot 10^{-2}$, ölçüsüz kəmiyyət		müt-ləq, eV	Standart, eV	F-krite-riya	Cədvəl qiymətləri
Spirtlər və oksibirləşmələr	8,64	2,91	0,95	0,10	0,07	408,01	4,03
Keton və aldehidlər	9,92	4,46	0,92	0,23	0,47	94,05	4,45
Piridin və akrininlər	12,13	9,33	0,94	0,28	0,75	99,34	4,49

Cədvəl 3.9

Heteroatomlu molyar sistemlər üçün EH-ın integral avtokorrelyasiya parametrindən asılılığının empirik koeffisiyentləri

Molekulyar sistem	EH = $\chi_1 + \chi_2 I_A$		Korrelyasiya əmsalı, R	Orta meyllilik		Fişer kriteriyası	
	χ_1, eV	$\chi_2 \cdot 10^{-2}$, ölçüsüz kəmiyyət		müt-ləq, eV	Kvad-ratik	F-krite-riya	Cədvəl qiymətləri
Spirtlər və oksibirləşmələr	0,51	1,70	0,95	0,06	0,20	408,01	4,03
Keton və aldehidlər	-0,23	2,61	0,92	0,10	0,28	94,05	4,45
Piridin və akrininlər	-0,55	5,66	0,94	0,13	0,47	99,34	4,49

3.10. Neft asfaltenlərinin molekullarının donor-akseptor xassələrinin və elektron strukturlarının qiymətləndirilməsi

İntegral ossilyator gücünə görə İP, EH hesablanması metodu-ndan, nəinki, individual maddələrin, hətta, heteroatom saxlayan mürəkkəb molekulyar sistemlərin, məsələn, neft asfaltenlərinin tərkibinin öyrənilməsində də istifadə etmək olar.

Məlumdur ki, neftin vakkumda qovulmasından alınan qalıqdakı asfaltenlərin strukturu təbii (nativ) neftlərdəki asfaltenlərin strukturu ilə analojidir [107, 108]. Lakin neft qalıqlarında ilkin neftlə müqayisədə asfaltenlərin konsentrasiyası (A) daha yüksəkdir.

Asfaltenlər aşağıdakı metodika əsasında neftdən ayrılır [109]:

Bu metodikaya əsasən asfaltenlərin ayrılması üçün uyğun neft maddəsi (4-5 q) götürülərək, benzolda (45-50 q) həll edilir və qaranlıq mühitdə 25°C temperaturda 24 saat saxlanılır. Sonra məhlul benzolda həll olmayan aşqarlardan təmizlənməsi məqsədilə standart kağız süzgecdən süzülür.

İlkin nümunənin ayrılması iki mərhələdə yerinə yetirilir. Birinci mərhələdə götürülmüş asfalten nümunəsi üzərinə onun çəkisindən 40-dəfə artıq soyuq izooktan tökülməklə çökdürülür, sonra isə Sokslet aparatında qaynar izooktanla işlənilir. İkinci mərhələdə isə alınan çöküntü Sokslet aparatında spirt-benzol qarışığı ilə 5:1 nisbətində “spirt-benzol” asfaltenlərinə və “spirt-benzol” qətranlarına ayrılır.

Tədqiq edilən asfaltenlərin orta molekul kütləsi naftalində krioskopik üsulla təyin edilir. Məlumdur ki, neftin yüksəkmolekullu birləşmələrinin molar kütlələrinin ölçülməsi zamanı onlar fərqli qiymətlər verir, bu xromato-kütlə-spektrometriya metodu vasitəsilə təsdiqini tapmışdır. Naftalində krioskopik üsulla molyar kütlənin orta qiyməti alınır. İOG üzrə İP və EH hesablamalarında molyar udma əmsalı molekulun orta molekul kütləsinin əsasında hesablandığından, ionlaşma potensialı və elektron

həssaslığının hesablanmış qiymətləri də asfaltenlər üçün orta qiymət olacaq.

Bundan başqa, Konradsona görə kokslaşma da təyin edilmişdir ki, bu asfaltenlərdə aromatiklik dərəcəsinə göstərir. Fiziki-kimyəvi xassələr və element tərkibi haqqında məlumatlar cədvəl 3.10-3.12 verilir.

Asfalten nümunələrinin elektron spektrləri toluol məhlulunda 280-780 nm spektral diapazonda çəkilir. Spektrlər çəkilməzdən əvvəl aşağıdakı hazırlıq işləri aparılır:

1. Spektri çəkiləcək məhlul açıq-sarı (quru ot rəngli) rəngli olmalıdır, bu tam doymuş məhlul halını göstərir;

2. Nümunələrin konsentrasiyası və nümunə çəkilən kvarts küvetin eni elə götürülür ki, bütün spektral diapazon üzrə optiki sıxlıq 0.2-0.8 intervalında olsun;

3. 0,1-0,2 q çəkiddə nümunə 50 ml həcmli kolbaya tökülür və sonra ona 40 ml kimi toluol əlavə edilir.

4. Əgər nümunənin məhlulu tünd alınarsa, həmin məhlul yenə də açıq-sarı rəngli məhlul alınana kimi durulaşdırılır: 50 ml həcmli təmiz kolbaya məlum c_1 konsentrasiyalı (3 bəndində alınan) 1ml məhlul tökülür və toluol həlledicisi əlavə edilməklə açıq-sarı rəngli məhlul (naməlum c_2 konsentrasiyalı) alınana kimi durulaşdırılır: $c_2 = (c_1 \text{ konsentrasiyalı məhlulun çəkisi, } q / \text{ alınan məhlulun çəkisi, } q)$.

UB-spektral sahədə asfalten maddəsinin udma spektrinin əyrisində 280, 320, 360 və 380 nm maksimumlara malik intensiv udma zolaqları müşahidə olunur. Görünən spektral sahədə 480 nm, 550 nm və 580 nm udma maksimumları $\pi \rightarrow \pi^*$ - keçidləri ilə əlaqədardır. Ən yüksək intensivliyə 280-290 nm spektral diapazonda qeydə alınan udma zolağı aiddir ($\sigma \rightarrow \pi^*$, 3CH asfaltenlər). Spektrdə, həmçinin, $A_{1g} \rightarrow E_u$ -keçidində uyğun 400-410 nm udma zolağı (Koppe zolağı) müşahidə edilir.

Cədvəl 3.11**Neft asfaltenlərinin əsas fiziki-kimyəvi xassələri**

Asfaltenlər	Nisbi sıxlıq, ölçüsüz kəmiyyət	Konradsona görə kokslaşma, % küt.	Krioskopik molyar kütlə, q/mol
Kienkop neft yatağı	1.011	89.74	731
Danilov neft yatağı	1.197	90.39	546
Kiçik Talık neft yatağı	1.044	84.01	584
Termokrekinq qalığı asfaltenləri 3CH	1.199	89.57	1084
Asfaltenlər 3CH	1.089	80.25	710
Qudron asfaltenləri 3CH	1.190	90.20	670

Ketonlar və aldehidlər üçün olan İOG deskriptorlarından istifadə etməklə nümunələrin İP və EH hesablanmış və İP - 6,18.....7,20 eV və EH -1,36....1,96 eV alınmışdır.

İP və EH üçün spektroskopik metodla alınan qiymətlərin adekvatlığının yoxlanılması məqsədilə qudrondan ayrılmış 3CH asfalten nümunəsinin model strukturu qurulmuşdur. Bunun üçün rentgenoflüoressent analizatorda həmin asfalten nümunəsinin element tərkibi öyrənilmiş və onun tərkibində həm heterogen birləşmələrin, həm də dövrü sistemin ^{20}Ca –dan ^{94}Pu -ya kimi elementlərinin olduğu müəyyən edilmişdir [110].

Element tərkibinin tədqiqindən alınan nəticələr cədv. 3.12-də göstərilmişdir.

Cədvəl 3.12**Bəzi asfaltenlərin element tərkibi**

Element tərkibi	Kienkop neft yatağı asfalteni	Qudron asfaltenləri 3CH asfalteni
C	83,58	81,04
H	8,14	7,66
S	3,83	4,80
N	1,42	1,56
O	3,03	4,94

Cədvəl 3.13**İOG üzrə neft asfaltenlərinin İP və EH üçün alınan qiymətləri**

Asfaltenlər	İOG deskriptorunun qiyməti, nm	İP, eV	EH, eV
Kienkop neft yatağı	1544,33	7,09	1,42
Danilov neft yatağı	1493,80	7,20	1,36
Kiçik Talık neft yatağı	1579,10	7,02	1,47
Termokrekinq qalığı asfaltenləri 3CH	1841,25	6,49	1,78
Asfaltenlər 3CH	1885,15	6,40	1,83
Qudron asfaltenləri 3CH	1989,45	6,18	1,96

Asfaltenlərin struktur modelinin qurulması üçün əvvəlcə onların İQ-spektrləri çəkilir. Bunun üçün müyyən miqdarda asfalten çini çanağa qoyulur, əzilir və üzərinə isti toluol həlledicisi tökülür və qarışdırılır. Alınan suspenziyaşəkilli qarışıqdan istifadə edilərək İQ- spektri çəkilir.

Kimyəvi analizdən və spektroskopik nəticələrdən istifadə edilməklə asfalten molekulunun “kontinental” tipli orta hipotetik struktur modeli qurulmuşdur.

Molekulyar fraqmentin strukturu sp^2 –hibritləşmə halında olan atomların n sayının sp^3 – hibridləşmə halındakı sayına nisbətində bərabərdir. Bu nisbət n_{sp2} / n_{sp3} qiyməti 0,83-dür. $(C/H)_{mol} = 10,38$ beş aromatik və dörd naften həlqəsindən təşkil olunmuş strukturu təmin edir. Bundan başqa, dörd aromatik həlqənin strukturda mövcud olması İP 6,18... 7,20 eV, EH isə 1,36.... 1,96 eV diapazonda qiymət aldığını göstərir ki, bu da 4-5 həlqəli aromatik birləşmə üçün xarakterikdir [111]. Model molekulun molekul kütləsi 670 a.e.m.-dir, bu krioskopik alınmış qiymətdən az fərqlənir.

Asfaltenin molekulyar fraqmentinin strukturu

Mol.küt., a.e.m.	Aroma tik həl qələrin sayı	Naften həlqə- lərinin sayı	$n_{sp2}/$ n_{sp3}	Atomların miqdarı					$(C/H)_{mol}$
				C	H	O	N	S	
670	5	4	0.83	45	52	2	1	1	

Molekulyar fraqmentin strukturuna əvəzedicilərin dörd alkil zənciri daxildir. Asfaltenlərin modelinin molekulyar fraqmentlərinin İP və EH kvant-kimyəvi hesablanması da aparılmışdır: İP = 6,07 eV, EH = 1,22 eV-dur.

3.11. Asfalten nanoklasterlərinin tədqiqi

İOG metodu ilə alınmış İP və EH qiymətlərindən istifadə etməklə tərkibində asfaltenlərin 2-dən 5-ə kimi molekulyar fraqmentlərini saxlayan nanoklasterlərin tədqiqi aparılmışdır.

Nanoklasterlərin strukturu asfaltenlərin molekulyar fraqmentlərindən qurulmuşdur ki, onların sayı 2-dən 10-a kimidir. Nanoklasterlərin molekul kütləsi 1312 a.e.m. (2 fraqment) ÷ 6560 a.e.m (10 fraqment) diapazonundadır. [112 - 114]-dan məlumdur ki, əgər amorf birləşmənin strukturunda yaxın tərtibli komponentlər varsa, bu birləşmələr yarımkeçiricilik xüsusiyyətinə malikdirlər. Məhz, bu səbəbdən onların energetik elektron spektrləri və orta elektron xassələri kristallik yarımkeçiricilərin xassələrinə uyğun gəlir. Buna görə də, ionlaşma potensialı, elektron həssaslığı, qadağan olunmuş zonanın eni və s. kimi parametrlər asfaltenlərdə mövcud olan kvazizonal strukturlu zonaların qiymətləndirilməsi üçün tətbiq oluna bilər. Belə nizamlı oblastların olması ilk dəfə Z.Yen tərəfindən rentgenstruktur analizinin əsasında sübut edilmişdir. [115] işində Şutkov S.A. tərəfindən asfaltenlərin enli zolaqlı amorf yarımkeçiricilər olması göstərilmişdir.

Məlum (3.34) asılılığına əsasən elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə enerjisi aşağıdakı kimi hesablanır:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-E/2RT} \quad (3.34)$$

burada σ_0 – elektrik keçiriciliyi sabiti ($\ln \sigma_0 = 0.85$); E- elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə enerjisi, kC/mol; T – temperatur, K; R –universal qaz sabitidir.

Tədqiq edilən nümunələrin elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə enerjisi 0.92 – 1,96 eV (89-189) kC/mol-dur.

Məlumdur ki, üzvi molekulardan qurulmuş amorf materiallarda molekulların arasında dalğa funksiyasının sönməsi ilə xarakterizə olunan yükdaşıyıcıların lokallaşması baş verir [116]. Bu zaman hesab edilir ki, nanoklasterin keçiriciliyi aktivləşmə enerjisinin qaz fazasında molekulun energetik yarığından E_g^0 və polyarlaşma enerjisindən asılıdır.

Qaz fazasında molekulun energetik yarığının E_g^0 qiyməti molekulun İP ilə EH arasındakı fərqin mütləq qiyməti ilə müəyyən olunur:

$$E_g^0 = |\text{İP-EH}| \quad (3.35)$$

Molekulların kimyəvi qarşılıqlı təsirləri hidrogen rabitəsi (molekuldaxili tipdə) və yükün daşınması ilə əlaqədar olan komplekslərin əmələ gəlməsinə səbəb ola bilər. Elektron polyar molekullar və deşiklə qarşılıqlı təsirdə olduqda polyarlaşma enerjisi meydana çıxır: $P = E_p$.

Elektrostatik elektron-deşik qarşılıqlı təsir enerjisi E_p aşağıdakı formulla təyin edilir:

$$E_p = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r} \quad (3.36)$$

Burada e – elektronun elementar yükü; ε_0 – elektrik sabiti; ε – mühitin dielektrik nüfuzluğu ($\varepsilon = 2$); r – nanoklasterdə molekul müstəviləri arasındakı orta məsafədir ($r = 3.6A^0$).

Asfaltenlər üçün hidrogen əlaqəsinin yaranması və yükün daşınması hesabına güclü molekullararası qarşılıqlı təsirin olması [117] işində aparılan tədqiqatlarda sübut edilmişdir. Bu səbəbdən nanoklastərlərin strukturunda molekullararası qarşılıqlı təsir enerjisi belə təyin edilir [113]:

$$\Delta E_m = \left| \frac{E - N \cdot E_{m1}}{N} \right| \quad (3.37)$$

Burada $E - N$ molekuldan təşkil olunmuş nanoklastərin potensial enerjisi; E_{m1} – nanoklastər molekulunun potensial enerjisidir.

Keçiriciliyin aktivləşmə enerjisi belədir:

$$E_A = E_g^0 - 2P - \Delta E_m \quad (3.38)$$

Kvant-kimyəvi hesablamalara görə asfalten molekullarının birinci şaquli ionlaşma potensialı (sruktura bax) 6,56 eV, elektron nüfuzluğu 0,90 bərabərdir. Buna analogi olan qiymətlər termodinamiki metodlarla alınmışdır [117]. Molekulun dipol momenti 3.08D-dir. Eksperimentlərin və hesablamaların nəticəsində İP üçün aşağı, EH üçün isə yuxarı qiymətlər alınır ki, bu da molekullar arasında donor-akseptor tipli kimyəvi rabitənin olmasına dəlalət edir.

(3.37) formuluna əsasən asfaltenlərdə nanoklastər molekullarının arasındakı molekullararası qarşılıqlı təsir enerjisinin qiyməti hesablanmış və onun $33.85 \div 113.42$ kC/mol intervalında olduğu müəyyən edilmişdir. Hesablamalar klasterdə molekulların sayı 2-dən 10-na kimi artdıqda keçiriciliyin aktivləşmə enerjisinin qiymətinin azaldığını göstərir.

Asfaltenlərdə UB- və görünən spektral sahələrdə aparılan tədqiqatların nəticəsində İP üçün aşağı, EH üçün isə yüksək qiymətlərin alındığını nəzərə alsaq, molekullar arasında donor-akseptor tipli kimyəvi rəbitənin mövcud olmasını hesab etmək olar ki, bu yükün daşınması vasitəsilə kompleksin əmələ gəldiyini göstərir. Bu rəbitə enerjisi keyfiyyətcə asfalten nümunələrinin elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə enerjisinə uyğun gəlir.

[120] işində aparılan tədqiqatların nəticəsində nanoklasterdə molekulların müəyyən sayından (təqribən 6) sonra aktivləşmə enerjisinin ≈ 2.63 eV bərabər olduğu və dəyişmədiyi müəyyən edilmişdir. Buna uyğun olaraq, molekulların sayı 6-10 arasında olduqda əmələ gələn klasterlərin stabilləşməsi başlayır. Bununla da, 6-10 naften-aromatik təbəqələrdən təşkil olunmuş nanoaqreqatların stabil olması haqqında nəzəriyyə öz təsdiqini tapmış olur.

Asfalten molekullarında naften-aromatik fraqmentlərin plansızlığı təsdiq olunmuşdur [117- 120]. Tədqiqatlar 2-dən 10-a kimi molekuldan ibarət olan nanoklasterlərin plansız bir sistemdən ibarət olduğunu göstərir, bu naften həlqələri müstəvisinin aromatik həlqələrin müstəvisinə nisbətən azacıq əyilməsi ilə müşayiət olunur.

Naften-aromatik müstəvilərin sayının artması böyük miqdarda naften-aromatik alkiləvəz olunmuş təbəqələrin sıx yerləşməsinə gətirir ki, nəticədə kristallik nanohissəciklərin nizamlılığı pozulur və maddə daha çox amorf xarakterli olur. Bu asfalten klasterlərinin strukturlarının plansız düzülüşünə səbəb olur.

Asfaltenlərin eyni zamanda güclü donor və akseptor olmaları və başqa politsiklik karbohidrogenlərlə və öz aralarında donor-akseptor komplekslərini əmələ gətirmələri [122, 123] işlərində öz təsdiqini tapmışdır. Beləliklə, asfaltenlərdən üzvi yarımkeçiricilərin alınması hipotezi bir daha təsdiqlənmiş olur.

Beləliklə, UB- və görünən spektral metodların köməyi ilə aparılan tədqiqatlar mürəkkəb molekulyar sistemlərdə, məsələn, heteroatomlu birləşmələrdə elektron xarakteristikalarının təyin olunmasının mümkün olduğunu təsdiq edir [124 – 128].

3.12. Molekulyar qrafiklərin inteqral spektroskopik xarakteristikalarına görə özlü axının aktivləşmə enerjisinin proqnozlaşdırılmasının imkanı

[129, 130] işlərində molekulyar qrafiklərin əsasında müxtəlif fiziki-kimyəvi xassələrin (qaynama temperaturu, maddənin kritik parametrləri və s.) təyin edilməsinin mümkün olduğu göstərilmişdir.

Naftenlər bütün növ benzinlərin, qismən də kerosinin tərkibinə daxildir. Uzun şaxələnmiş yan zəncirə malik olan çoxhəlqəli naftenlər sürtkü yağlarının, dizel və reaktiv yanacaqların komponentləri olub, onların istismar xassələrini yaxşılaşdırır. Beşhəlqəli naftenlər aralıq məhsullar kimi parafinlərin aromatik karbohidrogenlərə dehidrotsikləşməsində vacib rol oynayır [131].

Molekulun əsas xarakteristikalarından biri onun həm kimyəvi xassələrini, həm də molekuldakı molekullarası rabitələrin təbiətini və möhkəmliyini kifayət dərəcədə təyin edən ionlaşma potensialı (enerjisi) və dipol momentidir. Lakin, eksperimental olaraq İP əvəz olunmuş tsiklopentanlar üçün təyin edilməmişdir və kompüter hesablamalarından alınan qiymətlərin müəyyən tərtibli xətalıdır. [132, 133] işlərində molekulun elektrik simmetriyasını xarakterizə edən rabitələrin dipol momentlərinin vektorial cəminin sıfıra bərabər olduğu göstərilmişdir.

Lakin [113] işində beşüzvlü tsiklik naftenlərin energetik parametri (özlü axının ehtimal olunan aktivləşmə enerjisi) ilə struktur deskriptorları (topoloji indekslər və topoloji matrisanın məxsusi qiymətlərinin kvadratları cəmi) arasındakı qarşılıqlı əlaqə öyrənilməklə, özlü axının ehtimal olunan aktivləşmə enerjisinin qiyməti proqnozlaşdırılmışdır.

[134] işində özlü axının aktivləşmə enerjisinin molekulun topologiyası ilə əlaqədar olduğu göstərilmişdir ki, bu beşüzvlü naften birləşmələrinə topologiyanı tətbiq etməyə imkan verir:

$$E_a = E_a(L, TI) \quad (3.39)$$

burada TI – topoloji indeks (topoloji parametr)-dir.

E_a –nı (0, 0) nöqtəsi ətrafında ($L-L_0$), ($TI-TI_0$) dərəcələrinə görə Teylor sırasına ayırısaq, formulun xətti şəkli belə olar:

$$E_a(L, TI) = E_{a0} + L \frac{\partial E_{a0}}{\partial L} + TI \frac{\partial E_{a0}}{\partial TI} = \gamma + \alpha \cdot L + \beta \cdot TI \quad (3.40)$$

α , β və γ -tənlikdəki sabitlərdir.

Karbohidrogenlərin özlülüyünün eksperimental təyin olunmuş qiymətləri [135, 136]-dən götürülmüşdür. Ən kiçik kvadratlar metoduna əsasən özlü axının ehtimal olunan aktivləşmə enerjisi və mayenin molekulyar təbiətindən asılı olan Arrenius koefisiyentlərinin loqarifmləri hesablanır.

Arrenius-Frenkel-Eyrinq formulu belədir [137]:

$$\eta = A \exp\left[\frac{E_a}{RT}\right] \quad (3.41)$$

burada η –dinamik özlülük, $P_a \cdot s$; E_a - özlü axının ehtimal olunan aktivləşmə enerjisi, C/mol; R – qaz sabiti, C/mol · K; A – sabitdir, birinci yaxınlaşmada T temperaturundan asılı deyil, $P_a \cdot s$ və o aşağıdakı formulla hesablanır:

$$A = \frac{Nh}{V} \quad (3.42)$$

Burada N - Avoqadro ədədi, $N=6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;

V – molyar həcm, m^3/mol ;

h –Plank sabiti, C · s;

N – molekulların sayıdır.

Qeyd edək ki, yalnız bütün hissəciklərin forması, ölçüsü və digər xarakteristikalarının tam identik olması şərti ödənilərsə, E_a axın prosesinin aktivləşmə enerjisi kimi bir mənanı daşıyır. İn A -nın hesablanması zamanı özlülüyün qiymətinin ($P_a \cdot s$) 10^6 -ya vurulmasından istifadə edilir.

Frenkel özlülük nəzəriyyəsinə [138] uyğun olaraq mayedə özlülük qüvvəsinin meydana çıxması potensial səddi aşmaqla əlaqədardır. Beşüzvlü tsiklik naftenlər üçün Cədv. 3.15 əsasən determinasiya koeffisiyenti $R^2=0.91$ olan kinetik kompensasiya effekti müəyyənləşdirilmişdir ki, o aşağıdakı tənliklə ifadə olunur:

$$\ln A = k \cdot E_a + m \quad (3.43)$$

burada k , m - tənlik sabitləridir.

Beşüzvlü tsiklik naftenlər halında $k = -0.0001 \text{ mol/kC}$, $m = -9.8702$ -dir. Bizim baxdığımız halda bütün birləşmələr yalnız sadə rabitələri saxlayır. TI-lər molekulun strukturunu xarakterizə edir və riyazi abstrakt hesab olunur, belə ki, onların bir-birini əvəz etməsi [117] işində yoxlanılmışdır.

Cədvəl 3.15 verilən qiymətlərə görə aktivləşmə enerjisinin məxsusi qiymətlərin kvadratları cəmindən və topooloji indekslərdən asılılığı qurulmuşdur.

Özlü axının aktivləşmə enerjisi Viner indeksinin:

$$W = \frac{1}{2} \sum_{u,v \in Y(G)}^n d_G(u,v) + \frac{1}{2} \sum_{u,v \in Y(G)}^n (d_G(u,v))^2 \quad (3.44)$$

köməyilə (3.44) formuluna əsasən qiymətləndirilir və $\ln A$ (3.43) formulundan hesablanır. Alınan qiymətlər cədvəldə göstərilmişdir.

Cədvəl 3.15

Asılılıqların determinasiya koeffisiyentləri

TI	Determinasiya koeffisiyenti, R^2		
	$E_a(L, TI)$	$E_a(TI)$	TI(L)
Platt	0.93	0.91	0
Randiç	0.96	0.96	0
Balaban	0.40	0.61	0.17
Xarari	0.97	0.97	0
HiperViner	0.91	0.91(eksper)	0.02
Sseqed	0.96	0.94	0.01
Viner	0.95	0.95	0.01

Nəzəri və eksperimental alınan nəticələr bir-biri ilə müqayisə edilmiş və özlü axının ehtimal oluna aktivləşmə enerjisinin hesablanmasındakı nisbi xətanın 8%-dən çox olmadığı göstərilmişdir, hesablamalarda orta xəta 3.32%, Arrenius koeffisiyenti isə, uyğun olaraq, 4% və 2,62%-dir.

Naftenlər üçün özlü axının ehtimal olunan aktivləşmə enerjisinin inteqral spektral deskriptorlardan asılılığı müəyyən edilmişdir ki, bu göstərilən parametr üzrə özlülüü proqnozlaşdırmağa imkan verir. Topoloji indeksə əlavə olunan məxsusi qiymətlərin kvadratları cəminin (ikiparametrliliq) hesablanması yolu ilə alınan qiymətlər eksperimentdən alınan nəticələrə kifayət qədər yaxınlaşmanı təmin edir.

Cədvəl 3.16

Karbohidrogen mayeləri üçün özlü axının aktivləşmə enerjisinin və Arrenius koeffisiyentinin loqarifminin hesablanmış qiymətləri

N	Karbohidrogen mayelər	(5.21) formulu ilə hesablanmış $E_a \cdot 10^{-3}$, C/mol	(5.24) formulu ilə hesablanmış $\ln A$	$E_a \cdot 10^{-3}$ üçün nisbi xəta, %	$\ln A$ üçün nisbi xəta, %
1	Tsiklopentan	7945.92	-10.66	0.19	3.08
2	Metilsiklopentan	8345.64	-10.70	2.85	3.76
3	Etilsiklopentan	8444.28	-10.71	1.73	1.61
4	Propilsiklopentan	9029.16	-10.77	6.17	0.08
5	Butilsiklopentan	9599.76	-10.83	1.94	1.94
6	Pentilsiklopentan	10924.27	-10.96	1.26	2.07
7	Heksilsiklopentan	11024.67	-10.97	7.79	3.82
8	Heptilsiklopentan	12290.72	-11.10	2.18	2.94
9	Oktilsiklopentan	12916.41	-11.16	5.12	3.90
10	Nonitsiklopentan	14425.59	-11.31	1.55	3.14
11	Desilsiklopentan	155.75.31	-11.43	4.02	3.57
12	izopropilsiklopentan	9279.56	-10.80	4.94	0.85
13	1,3-dimetilsiklopentan	8936.67	-10.76	3.35	3.29
Orta qiymətlər				3.32	2.62

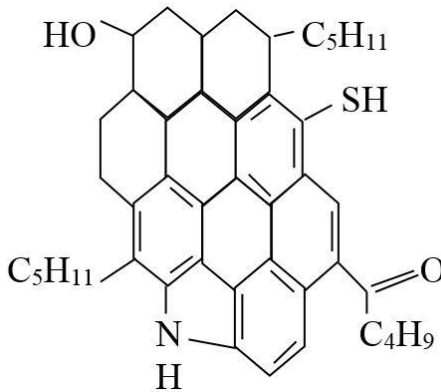
Cədvəl 3.17

Beşüzvlü tsiklik naftənlərin karbohidrogen mayeləri üçün topoloji indeksləri, özlü prosesin ehtimal olunan aktivləşmə enerjiləri və Arrenius koeffisiyentlərinin loqarifmləri

N	Birləşmənin adı	Dinamik özlülük		ln (η0) topoloji indekslər							L
		ln (η0)	E _a , C/mol	Platt	Randıç	Balaban	Xararı	Hiper Viner	Sshed	Viner	
1	tsiklopentan	-11.004	7961.40	10	2.5	2.08	7.5	20	20	15	12.62
2	metiltsiklopentan	-11.123	8590.88	14	2.89	2.18	10.17	39	33	26	14.62
3	etiltsiklopentan	-10.89	8300.44	16	3.43	1.83	12.83	75	52	43	14.18
4	propiltsiklopentan	-10.782	8504.45	18	3.93	2.06	15.57	135	78	67	16.59
5	butiltsiklopentan	-11.045	9790.01	20	4.43	1.76	18.38	227	112	99	18.38
6	pentiltsiklopentan	-11.194	10788.04	22	4.93	1.91	21.29	360	155	140	24.71
7	heksiltsiklopentan	-11.408	11955.60	24	5.43	1.69	24.27	544	208	191	22.06
8	heptiltsiklopentan	-11.435	12564.72	26	5.93	1.81	27.34	790	272	253	26.62
9	oktitsiklopentan	-11.615	13613.44	28	6.43	1.64	30.48	1110	348	327	26.04
10	noniltsiklopentan	-11.679	14205.95	30	6.93	1.75	33.69	1517	437	414	30.32
11	desiltsiklopentan	-11.851	14972.96	32	7.43	1.61	36.96	2025	540	515	31.84
12	izopropiltsiklopentan	-10.891	8842.67	20	3.8	2.24	16	114	73	62	18.62
13	1,3-dimetiltsiklopentan	-11.13	8647.39	18	3.29	1.93	13.08	68	51	41	17.66

Asfaltenlərin hipotetik strukturunun qurulması məqsədilə, həm də, İQ-spektral analiz aparılmışdır.

İQ-spektrdə qeydə alınan 1607 sm^{-1} udma maksimumu asfaltenin strukturunda kondensasiya olunmuş aromatik strukturların mövcud olduğunu göstərir. 1460, 2853, 2923, 1380 və 2960 sm^{-1} -dəki intensiv udma maksimumları asfaltendə olan uzunzəncirli alkil əvəzedicilərə aiddir. Ədəbiyyatda verilən məlumatlara görə, zəncirin uzunluğu 2-5 sayda karbon atomu arasında dəyişir [138, 139]. İQ- spektrdə 1697 və 1730 sm^{-1} tezliklərində müşahidə edilən intensiv udma maksimumları asfalten strukturunda, uyğun olaraq, karbonil qruplarının və mürəkkəb efirlərin olmasını təsdiq edir. 1377 və 1260 sm^{-1} udma zolaqları neft asfaltenlərində, həm də, azottərkibli birləşmələrin olduğunu göstərir. Bundan başqa, İQ-spektrlərin öyrənilməsi asfaltenin strukturunda pirrol həlqəsinin (3408 sm^{-1}), tiol qrupunun (2565 sm^{-1}) və OH qrupunun (3203 sm^{-1}) olduğunu təsdiq edir.



Şəkil 3.1. Asfalten molekulunun orta hipotetik strukturu.

3.13. Üzvi birləşmələrin fiziki-kimyasında elektronodonor xassələrin (ionlaşma potensialı və elektron həssaslığı) təyin edilməsi üçün metodikaların tətbiqi

Üzvi kimya elminin nəzəriyyəsiindən məlumdur [140] ki, molekulyar orbitalların enerjisi dien sisteminin olefinlərə birləşməsi reaksiyalarında, həmçinin, keçid metal komplekslərinin iştirakı ilə olan reaksiyalarda və s-də böyük mənə kəsb edir. Müəyyən edilmişdir ki, sərhəd molekulyar orbitalların enerjiləri - ASMO və YTMO, orbitala nəzarət edilə bilən kimyəvi reaksiyalarda (ONEKR) özünəməxsus mənəyə malikdir. ONEKR-a kimyəvi çevrilmələr aiddir: burada iki reagent arasındakı qarşılıqlı təsir onların sərhəd orbitallarının enerjilərinin qiyməti və onların bir-birini örtmə şərti ilə müəyyən olunur [141]. [142] işində müəyyən olunmuşdur ki, energetik yarıq, yəni İP ilə EH və ya $E_{YTMO} - E_{ASMO}$ enerjiləri arasındakı fərq nə qədər az olarsa, reaksiyaya uyğun gələn orbitallara nəzarətin ehtimalı bir o qədər böyük olar.

Bu reaksiya bir çox üzvi birləşmə siniflərinin əsasını təşkil edən karbo- və heterotsiklik birləşmələrin alınması yollarından biridir. Reaksiyanın strukturunun və fəza qanunauyğunluqlarının öyrənilməsi ilə yanaşı, onun mexanizminin nəzəri cəhətdən araşdırılması da böyük maraq kəsb edir.

Belə ONEKR misal olaraq Dils-Alder reaksiyasını göstərə bilərik. Bu reaksiyanın gedişində dienlər donor, akseptor dienofilləri isə elektronlardır. Uyğun olaraq, bu reaksiyada orbitala nəzarət hər iki reagentin kənar AO qarşılıqlı təsiri ilə xarakterizə olunur: burada dienin YTMO və dienofilin ASMO iştirak edir. Uyğun olaraq, reagentin daha çox elektron sıxlığına malik olan YTMO-lı ASMO-su az elektron sıxlığına malik olan reagentlə qarşılıqlı təsirə girir. Əgər reagentlər arasında kulon qarşılıqlı təsiri üstünlük təşkil edərsə, onda reaksiyada yükə nəzarən danışılır, lakin bir çox hallarda hər iki faktor reaksiyanın gedişində müəyyən

rol oynayır. Beləliklə, İP və EH qiymətləri ONEKR getməsi haqqında fikir yürütməyə imkan verir. Dils-Alder reaksiyaları dienofillərin [4+2] tsiklik birləşmə reaksiyalarıdır, bu reaksiyaların nəticəsində konyuqə dienlər altüzvülü tsikl əmələ gətirir.

Qeyd edək ki, dienin donor qabiliyyəti böyüdükcə, Dils-Alder reaksiyası sürətlənir, əks halda isə zəifləyir [ru.wikipedia.org> wiki, Реакция_Дильса - Альдера].

[143] işində reaksiyalarda tsiklik və atsiklik konyuqəli dienlərin, eninlərin $-C\equiv C-C\equiv C-$ və ya onların $-C=C-C=O$, $-C=C-C\equiv N$ zəncirlərinə malik olan heteroatomlu birləşmələrinin iştirak etdiyi qeyd edilir. Adətən, dienofillər elektron-akseptor əvəzedicilərlə aktivləşdirilmiş iki və daha çox rabitəsi olan alken və alkinlərdir. Reaksiyalarda dienofil kimi, həmçinin, heteroatomlu ikiqat rabitəsi olan ($> C=O$, $>C=N-$, $-CN$, $-N=O$, $-S=O$, $-N=N-$) birləşmələr də iştirak edə bilər.

Bu reaksiya, bəzi kiçik hallar istisna olmaqla, dien və dienofillərin uc atomunun uyğun gəldiyi ikitərəfli qarşılıqlı təsirin hesabınadır. Bu səbəbdən MO metodunun əsasında sürətin sərhəd orbitallarının enerjisi ilə əlaqədar olduğunu hesab etmək olar.

[4+2] tsiklik birləşmə reaksiyalarında iştirak edən dienlər müstəvi s-sis-konformasiyaya malikdir, bu diəndə hər iki ikiqat rabitə birqat C-C-rabitəsinin bir tərəfində yerləşir.

Müəyyən olunmuşdur ki, təbiətdə Saccharopolyspora spinosa bakteriyaları (mikroorqanizm) molekul daxili tsiklobirləşmə reaksiyalarını (Dils-Alder reaksiyaları) həyata keçirə bilərlər. Bu reaksiyaların nəticəsində bioloji aktiv politsiklik maddələr əmələ gəlir ki, bu prosesdə fermentlərin təsir mexanizminin olması mümkündür. Fermentlər bioloji katalizatorlardır (onları enzimlər də adlandırılır). Bunlar zülal molekulları, zülal və nuklein turşusu kompleksləri, zülalların metallarla kompleksləri ola bilər. Onlar ilkin molekullarda müəyyən rabitələrin zəifləməsinə səbəb olur, asanlıqla keçid hallarını formalaşdırır.

Katalizə hansı sahədə - qeyri-üzvi və üzvi kimyada və ya biologiyada, rast gəlməkdən asılı olmayaraq, onun mahiyyəti eynidir: keçid hallarının enerjisinin azalması (çünki, məhz, keçid hallarının və ilkin reagentlərin enerjiləri reaksiyanın potensial səddini təyin edir) reaksiyanın aktivləşmə enerjisinin azalmasına gətirir.

Spektrlərin tədqiqinə fenomenoloji deskriptor yanaşması bir tərəfdən İP və EH eyni zamanda təyin etməyə imkan verir, digər tərəfdən də təyin edilmənin dəqiqliyini artırır.

Beləliklə, elektron spektroskopiyasının fenomenoloji metodlarına sistemin inteqral optiki xarakteristikalarına görə maddələrin fiziki-kimyəvi xassələrinin təyini, onların strukturlarının təhlili, elektron strukturlarının və reaksiyaya girmə qabiliyyətlərinin tədqiqi daxildir.

Maddələrin elektron quruluşu bir tərəfdən onun fiziki-kimyəvi xassələrini, digər tərəfdən isə onların spektrlərini təyin edir ki, bu da elektron spektrlərdən istifadə etməklə maddələrin müxtəlif fiziki-kimyəvi xassələrinin təyin edilməsinə imkan verir. Beləliklə, “spektr-xassə” əlaqəsi kimyəvi quruluş nəzəriyyəsi çərçivəsində sadə şərhə malikdir. Yuxarıda göstərilən metodların obektivliyi kvant mexanikası nöqtəyi-nəzərindən daha sadədir.

FƏSİL IV

XROMOFORLARIN UDMA MAKSİMUMLARININ NƏZƏRİ HESABLANMASI QAYDALARI

Hal-hazırda UB-spektroskopiya sahəsində əldə edilmiş eksperimental materialların əsasında empirik qaydalar hazırlanmışdır ki, bu qaydaların əsasında eksperiment aparmadan bir çox mürəkkəb xromoforların udma maksimumlarının yerini təyin etmək olar.

4.1. Konyuqəli dienlərin udma zolaqları maksimumlarının yerinin hesablanması [55]

Konyuqəli dienlərin udma zolaqlarının maksimumlarının yerinin birləşmənin strukturundan asılı olması empirik qaydanın verilməsinə imkan yaratdı. Belə ki, bu qaydanın köməyi ilə dien birləşmələrinin maksimumunun yerini ($\lambda_{\text{maks.}}$) hesablamaq olar. Bunun üçün, məsələn, butadienin udma zolağının maksimumu (217 nm) λ_0 kimi götürülür və uyğun gələn inkrementlər (cədv. 4.1) onun üzərinə əlavə edilir.

Cədvəl 4.1

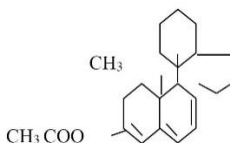
C=C-C=C sistemi üçün inkrementlər

Struktur fraqmentləri	İnkrementlər, nm
Birhəlqəli dien sistemi (homoannulyar dien)	36
Konyuqə zəncirini böyüdən ikiqat rabitə	30
İkiqat rabitənin ekzotsiklik yeri	5
Əvəzedicilər: alkil	5
o-alkil	6
o-asil	0
S-alkil	30
N(alkil) ₂	60
xlor, brom	5

Məsələn, konyuqə zəncirini böyüdən iki ikiqat rabitəni, üç ekzotsiklik ikiqat rabitəni, ikiqat rabitənin yanında beş alkiləvə-zedicini və asetoksiqrupu saxlayan homoannulyar dien üçün udma zolağı maksimumunun yeri belə hesablanır:

$$\lambda_{\text{maks.}} = 217 + 36 + 2 \cdot 30 + 3 \cdot 5 + 5 \cdot 5 + 0 = 353 \text{ nm}$$

Ekspərimental olaraq $\lambda_{\text{maks.}} = 356 \text{ nm}$ - dir.



Şəkil 4.1. Homoannulyar dien

4.2. α , β - Doymamış aldehid və ketonların udma maksimumlarının yerinin hesablanması üçün empirik qayda

α , β - Doymamış aldehid və ketonların udma maksimumlarının yerinin hesablanmasından ötrü əsas udma maksimumu olaraq (λ_0 -kimi) altıüzvlü və ya açıq zəncirli ketonların udma maksimumu üçün (215 nm), beşüzvlü ketonların udma maksimumu üçün (202 nm) və aldehidlərin udma maksimumu üçün (207 nm) qiymətləri götürülür. Uyğun gələn inkrementlər aşağıda cədv.4.2-də göstərilmişdir.

Cədvəl 4.2

C=C-C=C sistemi üçün inkrementlər

Struktur fraqmentləri	İnkrementi
Bir həlqəyə malik dien sistemi (homoannulyar dien)	39
Konyuqə zəncirini böyüdən ikiqat rabitə	30
İkiqat rabitənin ekzotsiklik yeri	5
Əvəzedicilər: aşağıdakı vəziyyətlərdə alkil əvəzedicisi	35
α	30

β	17
γ	31
δ	
β -vəziyyətində o – asil	6
β -vəziyyətində s – alkil	85
β -vəziyyətində N(alkil) ₂	95
α	15
-vəziyyətində Cl	12
β	
α	25
-vəziyyətində Br	30
B	
α	35
β -vəziyyətində OH	30
γ	50

Aldehid və ketonların 2,4-dinitrofenilhidrazonları üçün də udma zolağı maksimumunun hesablanması ötrü empirik qayda mövcuddur. Bu halda əsas maksimum kimi 2,4-dinitrofenilhidrazonun udma maksimumu $\lambda_{\text{maks.}}=330$ nm götürülür. C=O-grupu ilə əlaqə yaradan və ya konyuqə zəncirinin sonuna daxil edilən alkil əvəzedicisi üçün inkrement 7-yə bərabərdir. Konyuqəli birləşmənin birinci rabitəsinin inkrementi 17-dir, bundan sonra konyuqə sisteminə daxil edilən hər bir ikiqat rabitə üçün 9 nm bərabər inkrement daxil edilir. Bu birləşmələrin analizində izooktandan istifadə edilir.

Hesablamalar § 4.1-ki hesablama qaydasına uyğun olaraq aparılır.

4.3. Vudvord-Fizer qaydasına əsasən dien və enon xromoforlarında udma maksimumlarının yerinin hesablanması

Bəzi xromoforların $\pi \rightarrow \pi^*$ -keçidlərinin udma maksimumlarının yerini Vudvord-Fizer qaydasının köməyiylə də hesablamaq olar, bu qayda additiv sxemdən ibarətdir, burada hər bir struktur

fracmentinə uyğun gələn λ_i inkrement vardır (cə.d.4.3, 4.4). $\lambda_{maks.}$ udma zolağına aid maksimumun hesablanması baza xromoforuna uyğun λ_0 qiymətinə λ_i inkrementlərinin əlavə edilməsi yolu ilə aparılır [144].

Cədvəl 4.3-də konyuqəli dien xromoforlarında $\pi \rightarrow \pi^*$ -keçidlərinin udma maksimumlarının Vudvord-Fizer qaydasına görə hesablanması üçün olan uyğun inkrementlərin qiymətləri verilmişdir.

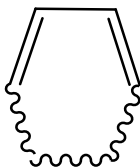
Dien sistemlərinə uyğun gələn udma maksimumlarının hesablanması üçün § 4.1-də olduğu kimi

$$\lambda_{maks.} = \lambda_0 + \sum \lambda_i \quad (4.1)$$

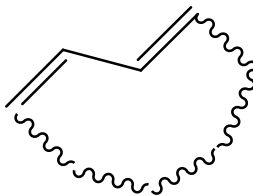
ifadəsindən istifadə edilir. Burada λ_0 – baza xromoforun udma maksimumu, λ_i – uyğun gələn inkrementlərdir.

Dienlər həm homoannulyar (hər iki ikiqat rabitə bir həlqədə yerləşir), həm də heteroannulyar (iki ikiqat rabitə iki həlqə arasında paylanmışdır) olurlar.

Baza xromoforları kimi aşağıdakı dienlərdən istifadə etməklə Vudvord-Fizer qaydasına əsasən onlara uyğun gələn udma maksimumlarını belə hesablamaq olar:



s-sis-homoannulyar diendə
 $\lambda_0 = 253 \text{ nm}$

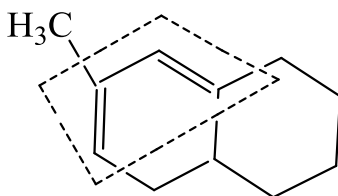


s-trans- heteroannulyar diendə
 $\lambda_0 = 214 \text{ nm}$

Cədvəl 4.3

Dien sistemlərində əvəzedici və inkrementlər

Dien sistemində əvəzedicilər	İnkrement λ_i , nm
Alkil qrupu və ya tsikl qalığı	5
Cl	5
Br	5
O- alkil qrupu	6
S- alkil qrupu	30
NR ₂	60
C=C rabitəsi, artan konyuqə zənciri	30
Ekzotsiklik C=C rabitəsi	5



üçün $\lambda_{\text{eks.}} = 280$ nm-dir.

Bu dien üçün inkrementlərdən istifadə etməklə udma maksimumunun yerini hesablasaq alarıq:

$\lambda_{\text{hesab.}} = 253 (\lambda_0, \text{ s-cis}) + 5 (1 \times \text{CH}_3) + 3 \times 5 (3 \times \text{tsikllərin qalığı}) + 5 (\text{C=C ekzorabitə}) = 278$ nm.

[144] işində dienin udma maksimumunun dalğa uzunluğunun hesablanması üçün aşağıdakı cədvəldən istifadə edilməsi təklif edilir.

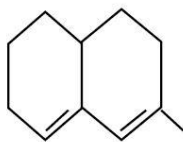
Cədvəl 4.4

Dienlərdə maksimal dalğa uzunluğunun qiymətinin hesablanması üçün qayda

Konstruktiv xüsusiyyət	$\lambda_{\text{maks.}}$ (nanometrə)
Heteroannulyar dien üçün əsas qiymət	214
Homoannulyar dien üçün baza qiyməti	253
Artım	

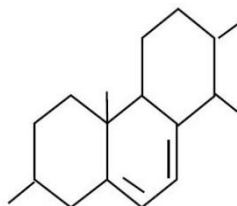
Konyuqasiyanı genişləndirən ikiqat rabitə	+30
Akil əvəzedici və ya həlqə qalığı	+5
Ekzotsiklik ikiqat rabitə	+5
Asetat qrupu	+0
Efir qrupu	+6
Tioefir qrupları	+30
Brom, xlor	+5
Təkrar (ikinci) amin qrupu	+60

Aşağıdakı heteroannulyar və homoannulyar dienlər üçün UB-udma maksimumlarının yerləşdiyi yerin qiymətini hesablayaq.



(I)

heteroannulyar dien: 214
 alkil əvəzedicilər $4 \times 5 = 20$
 ekzotsiklik ikiqat rabitə: 5
 absorbsiya maksimumu:
 $214 + 20 + 5 = 239 \text{ nm}$



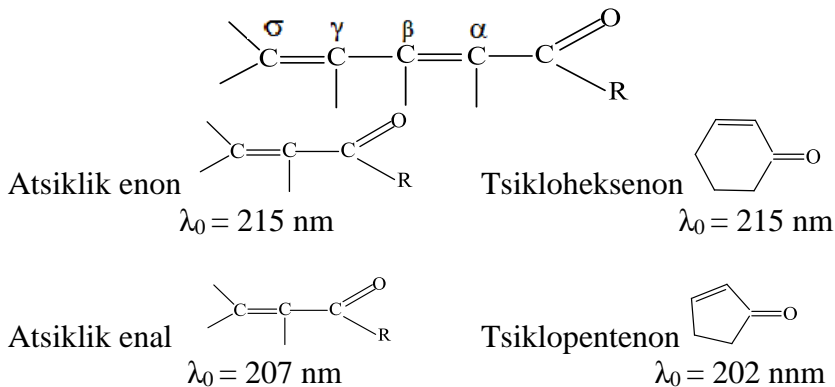
(II)

homoannulyar dien: 253
 alkiləvəzedicilər: 4×5
 ekzotsiklik ikiqat rabitə: 2×5
 absorbsiya maksimumu:
 $253 + 20 + 10 = 283 \text{ nm}$

(I) birləşməsində əsas udma maksimumunun yeri olaraq 214 nm qiyməti (heteroannulyar dien) götürülür. Bu dien qrupunun 4 alkiləvəzedicisi var və həlqənin birində ikiqat rabitə digərinə nisbətən ekzotsiklikdir (ekzotsiklik ikiqat rabitə üçün 214nm-ə 5nm əlavə edilir). Sağ tərəfdəki birləşmədə dien 4 alkiləvəzedici ilə homoannulyardır. Hər iki ikiqat rabitə mərkəzi həlqədə yerləşir və kənar həlqələrə nisbətən ekzotsiklikdir.

Enon xromoforlarında da udma maksimumlarının yerinin hesablanması uyğun qayda üzrə aparılır.

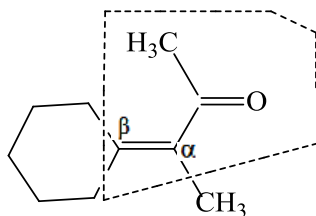
Burada baza xromoforlar kimi aşağıda göstərilmiş uyğun gələn enon birləşmələrindən istifadə edilir və (4.1) formulu tətbiq edilməklə nəzərdə tutulan enon birləşmələrinin udma maksimumu hesablanır.



Cədvəl 4.5

Enon sistemlərində udma maksimumlarının hesablanması üçün inkrementlər

Enon sistemində əvəzedici	İnkrement λ_i			
	A	B	Γ	δ
Alkil qrupu və ya tsikl qalığı	10	12	18	18
Cl	15	12	-	-
Br	25	30	-	-
O- alkil qrupu	35	30	-	-
S- alkil qrupu	-	85	-	-
NR ₂	-	89	-	-
OH	35	30	-	50
Asetoksiqrup -OC(=O)CH ₃	6			
Qoşulmuş zənciri böyüdən C=C başqa rabitələr	30			
C=C ekzotsiklik rabitəsi	5			
Homoannulyar dienin rabitəsi	39			



burada punktir xətlə xromofor fraqmentinə birləşmiş əvəzedicilər göstərilmişdir. Eksperimental olaraq UB-spektrdə udma maksimumunun yeri $\lambda_{\text{eks.}} = 257 \text{ nm}$ -dir. (4.1) formulundan və cədv. 4.5-dəki uyğun inkrementlərin qiymətlərindən istifadə edərək hesablama aparsaq, onda alarıq:

$$\lambda_{\text{hesab.}} = 215 (\lambda_0, \text{ atsiklik enon}) + 10 (1 \times \alpha \text{ CH}_3) + 2 \times 12 (2 \times \beta\text{-da tsikllərin qalığı}) + 5 (\text{C=C ekzorabitə}) = 254 \text{ nm}$$

Aromatik birləşmələrdə udma zolaqlarının maksimumları cədvəl 4.6-da verilmişdir.

Cədvəl 4.6

Aromatik birləşmələrdə udma zolaqlarının maksimumları

Rabitələr	$\lambda_{\text{maks.}}, \text{ nm}$	Rabitələr	$\lambda_{\text{maks.}}, \text{ nm}$
ROH	180-185	R-C=CH	185, 223
RSH	190-200; 225-230 (dar zolaq)	R-C=C-R	178, 196, 223
RCI	170-175	C-C-C	170-185, 230, 600
RBr	200-210	C=C=O	380
RI	255-260	RCOCl	280
R ₂ O	180-185	RCO ₂ H, RCO ₂ R'	195-210
R ₂ S	210-215	R-CONH ₂	175
RSSR	250	R-CN	< 170
Aminlər (birli, ikili və üçlü)	190-200	RCONHCOR	230-240
C ₂ H ₄	163, 174	RNO ₂	270, 280, 200-210
C ₂ H ₂	176		
R-C=CH	185, 223	RONO	350

R-C=C-R	178, 196, 223	RNO (monomer)	600-650
C-C-C	170-185, 230, 600	RN=NR	350-370
C=C=O	380	RNO ₂	270, 280, 200-210
RCOCl	280	RONO	350
RCO ₂ H, RCO ₂ R'	195-210	RNO (monomer)	600-650
R-CONH ₂	175	RN=NR	350-370
R-CN	< 170	RCHO	290, 185-195
RCONHCOR	230-240	R ₂ CO	270-290

4.4. Skott qaydası

Skott qaydasına əsasən K-zolağını qiymətləndirmək olar [145- 147].

Aromatik aldehidlərin, ketonların, turşu və mürəkkəb efirlərin elektron spektrlərindən mükəmməl məlumatlar almaq olar. Bu birləşmələr üçün, alifatik birləşmələrə uyğun olaraq, $n \rightarrow \pi^*$ -keçidlər xarakterikdir. Aromatik karbonil birləşmələrinə uyğun gələn zəif udma zolaqları uzundalğalı spektral sahəyə doğru sürüşmüşdür (320-350nm) və bu zolaqlar yükün daşınmasını xarakterizə edən udma zolaqları (YDUZ) ilə əlaqədardır və onlara uyğun gələn λ_{maks} . Skott tərəfindən təklif edilmiş bir sıra qaydaların köməyiylə hesablamaq olar (cəđ. 4.7).

Cədvəl 4.7

Aromatik karbonil birləşmələrin Ar-COR λ_{maks} . (YDUZ)-nın hesablanması üçün Skott qaydası

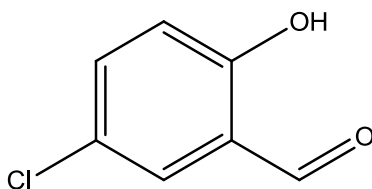
Xromofor	$\lambda_{maks.}$, nm
Ar-COR:	
R=H (aldehidlər)	250
R= alkil və ya həlqənin C atomu (ketonlar)	246
R=OH, O-alkil (turşular, mürəkkəb efirlər)	230

İkinci əvəzedici	Əvəzedicinin yeri	İnkrement, nm
- alkil və ya həlqənin C atomu	1,2 və ya 1,3	3
	1,4	10
- OR (R=H və ya alkil)	1,2 və ya 1,3	7
	1,4	25
-O ⁻	1,2	11
	1,3	20
	1,4	80
-Cl	1,2 və ya 1,3	0
	1,4	10
-Br	1,2 və ya 1,3	2
	1,4	15
-NH ₂	1,2 və ya 1,3	13
	1,4	58
-NH-COCH ₃	1,2 və ya 1,3	20
	1,4	45
-NH-CH ₃	1,4	73
	1,2 və ya 1,3	20
-N(CH ₃) ₂	1,4	85

Aşağıda bu qaydaların tətbiq edilməsinə dair bir neçə misal göstərilmişdir.

Misallar:

1)



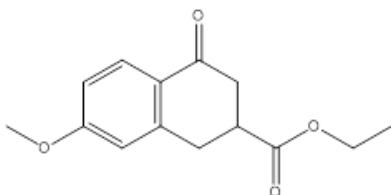
5-xlor-2-hidroksibenzaldehid

$\lambda_{\text{maks.}} = 250 + 0 + 7 = 257 \text{ nm};$

(tapılmışdır: 255 nm) aldehid (250 nm),

m-Cl (0 nm), o-OH (7 nm)

2)

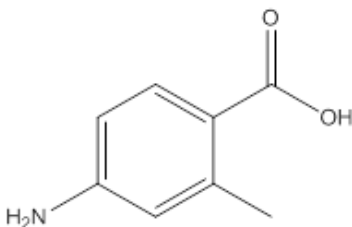


3-karboetoksi-6-metoksitetralon:

$$\lambda_{\text{maks.}} = 246 + 3 + 7 = 274 \text{ nm};$$

(tapılmışdır: 276 nm), keton (246 nm),
tsiklin o-rabitəsi (3 nm), n-OCH₃ (25 nm)

3)



4-amin-2-metilbenzoy turşusu:

$$\lambda_{\text{maks.}} = 230 + 58 + 3 = 291 \text{ nm};$$

(tapılmışdır: 288 nm) turşu (230 nm),
n-NH₂ (58 nm), o-CH₃ (3 nm)

Beləliklə, tədqiq edilən maddədə benzol nüvəsinin mövcud olması UB-spektrin köməyi ilə müəyyən edilə bilər.

FƏSİL V

ELEKTRON SPEKTROSKOPIYANIN TƏTBİQ SAHƏLƏRİ VƏ İSTİFADƏ OLUNAN METODİK QAYDALAR

5.1. Elektron spektroskopiyasının bəzi tətbiq sahələri

UB-spektroskopiya atomların, ionların, molekul və bərk cisimlərin enerji səviyyələrinin, keçid ehtimallarının və s. xarakteristikalarının tədqiqində tətbiq edilir. UB-spektral sahədə neytral, bir və ikiqat ionlaşmış atomların rezonans xəttləri, həmçinin, yüksək dərəcədə ionlaşmış atomların həyəcanlanmış konfigurasiyalarının buraxdığı spektral xəttlər yerləşir. Molekulların elektron-rəqsi-fırlanma zolaqları da əsasən yaxın UB-spektral sahədə qeydə alınır. Bu spektral sahədə, həm də, bir çox yarımkeçiricilərin spektrində valent zonadan keçirici zonaya düzünə keçid prosesi ilə əlaqədar olan udma zolaqları toplanmışdır. Bu spektroskopiya növü atmosferxarici astrofizikada Günəşin, ulduzların, dumanlıq və s.-nin öyrənilməsində böyük məna kəsb edir. Bir çox kimyəvi birləşmələr UB-spektral sahədə intensiv udma zolaqlarını verir ki, bundan maddələrin spektral analizində istifadə olunur.

UB-spektroskopiya, həm də, aşağıdakı tədqiqatlarda tətbiq edilə bilər:

1. Molyar udma əmsalına görə maddənin qatılığının təyin edilməsində;

Bu metod müəyyən qatılıqda götürülmüş maddənin işığı udması işıqudmanın əsas qanununa tabe olduqda tətbiq oluna bilər. Qatılıq aşağıdakı formulla təyin edilir:

$$c = D/k \cdot l \quad (5.1)$$

burada D - optiki sıxlıq, k - udma əmsalı, c - maddənin qatılığı, mol/l, l - optik yolun uzunluğudur (məhlul təbəqəsinin qalınlığıdır).

Miqdari hesablamaların aparılması zamanı qatılığın molla deyil, faizlə ifadə olunması əlverişlidir. Bununla əlaqədar olaraq, tez-tez molyar deyil, xüsusi udma əmsalından – $E^{1\%}_{1\text{sm}}$ istifadə olunur. Bu əmsalın qiymətini bilməklə maddənin qatılığı belə hesablanır:

$$c(\%) = (D / E^{1\%}_{1\text{sm}}) \cdot l \quad (5.2)$$

2. Kimyəvi birləşmələrin təmizliyinin yoxlanılmasında;
3. Neft və neft məhsullarının vəsfi və miqdarı analizində;
4. Politsiklik aromatik karbohidrogenlərin keyfiyyətinin və miqdarının təyinində;
5. S, N, O tərkibli və daha mürəkkəb heteroaromatik birləşmələrin tədqiqində;

Tədqiqat zamanı molyar ekstinksiya əmsalından və udma zolağı maksimumuna uyğun dalğa uzunluğundan istifadə edilir. Kiçik intensivlikli ($\lg \varepsilon \leq 2$) udma zolaqları $n \rightarrow \pi^*$ keçidində malik olan qruplara (C=O, C=S, C=N, N=N, NO₂, NO) aiddir. 250 – 300 nm spektral sahədə yerləşən və $\lg \varepsilon = 2-3$ olan udma zolaqları benzolun törəmələri tipli aromatik sırası birləşmələrlə əlaqədar ola bilər və bunların əksəriyyəti rəqsi struktura malikdir. İntensiv udma zolaqları ($\lambda_{\text{maks.}} > 224$ və $\lg \varepsilon \geq 4$) konyuqəli birləşmələri xarakterizə edir. İki və üçqat rabitələrin yanında xromofor qrupların nisbi yerləşməsi udma spektrlərinə təsir edir və *sis-* və *trans* izomerləri fərqləndirməyə imkan verir. *Trans* izomerin $\pi \rightarrow \pi^*$ keçidinin uzundalğalı udma zolağı batoxrom olaraq sürüşür və *sis-*izomerə nisbətən böyük intensivliyə malikdir.

Qeyd etmək lazımdır ki, xromofor qrupları olan üzvi birləşmələrin tədqiqi bu maddələrdə xromofor qruplaşmalarının – qoşma dien, polien və aromatik sistemlərin, həmçinin, karbonil qrupunun və nitroqrupun olub-olmamasını sübut edir. Burada xromoforun növü, qonyuqə zəncirinin uzunluğu, xromoforun yanındakı alkil qruplarının sayı təyin edilə bilər.

Keyfiyyət baxımından naməlum xromofor maddənin strukturu onun spektri tədqiq edilib- öyrənilmiş məlum xromofor maddənin spektri ilə müqayisə edilməklə müəyyən edilə bilər [12].

Adətən, molekullarında eyni xromoforları saxlayan birləşmələrin spektrlərinin oxşar olduğu hesab olunur. Əgər molekulda xromoforlar müəyyən rabitələrlə bir-birindən ayrılmışsa, onda birləşmənin spektri individual xromoforların spektral xarakteristikalarının cəmi ilə ifadə olunur. Lakin, əgər molekulda xromoforlar bir-birinə birləşmişsə, onda birləşmənin spektri individual xromoforların spektrləri cəmi deyil. Bu halda iki sadə qrup yeni spektral xarakteristikalara malik olan yeni, böyük xromoforu əmələ gətirir.

6. Neft məhsullarında porfirinlərin miqdarının hesablanmasında;

7. Metal komplekslərin öyrənilməsində;

8. Kation və anionların təyin edilməsində;

9. α - və β -naftolların təyin edilib, onların miqdarının hesablanmasında;

10. Aromatik həlqənin yan zəncirində karbon atomlarının sayının təyin edilməsində;

11. Reaktiv yanacaqlarda naftalin karbohidrogenlərinin miqdarının FOCT-la hesablanmasında;

12. İon birləşmələrində (məsələn, KCl, NaBr, ammonium halogenid, fosfonium halogenid və s.) eksiton udma zolaqlarının öyrənilməsində;

13. Üzvi birləşmələrdə, o cümlədən neft və neft məhsullarında baş verən foto- və radiasiya kimyəvi proseslərin tədqiqində;

14. Qətran molekulunda aromatik həlqənin sayının təyin edilməsində;

15. Kimyəvi maddə qarışıqlarının miqdarı tərkibinin kəmiyyət və keyfiyyətcə öyrənilməsində [148-150];

16. Qarışıq məhlullarda maddənin qatılığının təyin edilməsində;

17. Oliqonukleoidlərin miqdarının təyin edilməsində;

18. Maddələrin fotostabilliyinin öyrənilməsində;

19. Biokimyəvi tədqiqatların aparılmasında, o cümlədən də, tibbi-bioloji spektroskopik tədqiqatlarda nuklein turşularının (burada DNK, RNK və oliqonukleotidlər daxildir) təmizlik və konsentrasiyalarının təyin edilməsində.

Müxtəlif şəraitlərdə strukturları yaxşı məlum olub, bioloji baxımdan vacib birləşmə və makromolekulların tədqiqinin nəticəsində bir sıra empirik faktlar toplanmışdır ki, onları **biokimyada absorpsiyon spektroskopiyanın işçi qaydası adlandırmaq olar**. Bu qaydalar aşağıda göstərilmişdir:

1. Əgər amin turşuları (triptofan, tirozin, fenilalanin və histidin) polyarlığı nisbətən az olan mühitdədirsə, onda $\lambda_{maks.}$ və ϵ -nın qiymətləri böyüyür.

Uyğun olaraq:

- əgər zülalın tərkibində olan amin turşusunun polyar həlledicidə çəkilmiş spektrində $\lambda_{maks.}$ və ϵ -nın qiymətləri həmin həlledicidə eyni şəraitdə çəkilmiş sərbəst amin turşusunun uyğun gələn qiymətlərindən böyükdürsə, onda amin turşusu zülalın daxili hissəsində yerləşir (“gizlənilir”) və qeyri-polyar amin turşuları ilə əhatə olunub.

- əgər zülalın spektri həlledicinin polyarlığının dəyişməsinə qarşı həssasdırsa, onda $\lambda_{maks.}$ və ϵ -nu dəyişə bilən amin turşusu zülalın səthində yerləşməlidir.

2. Əgər titrlənən qruplar (məsələn, tirozinin OH və sisteinin SH) yüklənmişsə, amin turşusu halında $\lambda_{maks.}$ və ϵ kəmiyyətlərinin qiymətləri həmişə böyüyür. Uyğun olaraq:

- əgər bu amin turşularından hər-hansı birinin spektrində dəyişiklik olmazsa və pH-ın qiyməti sərbəst amin turşusunun ionlaşması üçün kifayətdirsə, onda amin turşusu zülal molekulu-nun qeyri-polyar sahəsində gizlənmə bilər.

- əgər ionlaşmış amin turşusu qrupunun pK qiyməti (bu qiymət göstərilən turşunun pH-nın dəyişməsi ilə spektrin dəyişməsinə əsasən təyin edilir) sərbəst amin turşusunun pH ilə eynidirsə, onda amin turşusu zülalın səthində yerləşir.

- əgər pK qiyməti məhluldakı sərbəst amin turşusunun pH qiymətindən fərqləndirsə, onda bu amin turşusu, çox ehtimal ki,

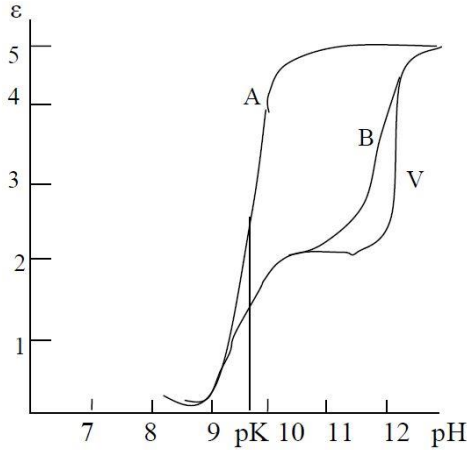
olduqca böyük polyar əhatəyə (məsələn, karboksil qrupları ilə əhatə olunmuş tirozin) malikdir.

UB-spektroskopiya, həmçinin, məsələn, bakteriofaqlarda DNK-nın və ya bakteriyaların konsentrasiyasının təyin edilməsində tətbiq edilir. Bu metoddan, həm də, makromolekulların struktur parametrlərinin (məsələn, zülalın α -spirallıq ölçüsü) müəyyən edilməsində istifadə olunur. Spektral ölçmələrə əsasən zülal molekullarının qarşılıqlı təsirinə nəzarət etmək və bu prosesin kinetikasını öyrənmək olar.

UB-spektroskopiya metodunun köməyi ilə zülallarda spiral-yumaq keçidləri və ya ikizəncirli DNK tədqiq edilir: pH, temperatur, ion gücünün dəyişməsi ilə **denaturasiya və renaturasiya**. Denaturasiya (makromolekulun o yana bu yana dönməsi) zamanı zülalın daxilində gizlənmiş xromofor həlledici ilə qarşılıqlı təsirdə olur ki, bu da **hiperxromizm** səbəb olur.

Bu metod, həm də, zülalların spektrofotometrik titrlənməsində istifadə edilir. Zülalların strukturunun araşdırılmasına həsr edilən bir çox tədqiqatlarda amin turşularının yan qruplarının ionlaşması nəticəsində protonların pK dissosiasiya əmsalının qiymətlərinin müəyyən edilməsinin vacibliyi ortaya çıxır. Çünki, bu qiymətlər zülalda amin turşularının lokallaşmasının göstəriciləridir. Bunu spektrofotometrik olaraq yerinə yetirmək olar, belə ki, dissosiasiya zamanı xromoforlardan birinin spektri dəyişir (məsələn, tirozin halında). Hipotetik olaraq tirozin saxlayan zülala baxaq və xarici tirozin qalıqlarını müəyyən etmək üçün 2 qaydasından istifadə edək. Bu zülalda beş tirozin qalığının olduğunu fərz edək. Əgər bu tirozin qalıqları səthdə yerləşibsə və pH-ın böyüməsi zamanı ionlaşırlarsa, onda tirozin qalıqlarına aid olan spektr pH-ın yüksək qiymətlərində sərbəst tirozinin spektrinə yaxınlaşacaq (şək.5.1). Digər sözlə, D_{295} -in (ionlaşmış forma üçün $\lambda_{maks.}$) pH-dan asılılığı A əyrisi formasındadır (şək.5.1). Əksinə, əgər daxilə üç tirozin qalığı ətrafında qeyri-polyar əhatə varsa, alınan əyri B formasındadır; birinci çiyinin qiymətinin ikinci çiyinin qiymətinə nisbəti $\sim 2/5$ -dir. Qeyd edək ki, pH-ın olduqca yüksək qiymətlərdə

mətlərində əyridə D_{295} –in qiyməti böyüyür. Bu daxili tirozin qalıqlarının həlledici ilə qarşılıqlı təsirdə olduğunu və zülalda denaturasiya prosesinin getdiyini göstərir. Əgər polyar mühitlə üç tirozin qalığı əhatə olunarsa, onda əyri V formasında olardı, bu üç qalığa aid pK qiymətinin ekspozisiya olunmuş qrup üçün olan uyğun qiymətdən fərqləndiyini göstərir [151].



Şəkil 5.1. Tirozinin titirlənmə əyriləri, bu əyrilərin qurulması üçün ekstinksiya əmsalından ϵ_{maks} istifadə edilmişdir. Hipotetik zülal 5 tirozin qalığını saxlayır: A- qalığın hər üçü səthdə yerləşir, B- qalığın ikisi səthdə, üçü isə daxildə qeyri-polyar mühitdədir və uyğun olaraq, titrlənmir. V- üç daxili qalıq polyar mühitdə olub, həlledici ilə qarşılıqlı təsirdədir.

Spektral üsullar sənaye proseslərinə nəzarət edilməsində də tətbiq edilir. Məsələn, o aromatik birləşmələrin hidrogenləşdirilməsi zamanı prosesə nəzarət olunmasında tətbiq olunur. Hidrogenizatin UB-spektrini çəkməklə, hidrogenləşmə dərəcəsini tez bir zamanda təyin etmək olur. Naftən karbohidrogenlərinin UB-spektral sahədə şəffaf olmasına baxmayaraq, göstərilən spektral sahədə politsiklik aromatik karbohidrogenlər güclü udma qabiliyyətinə malik olan xromoforlardır. UB-spektrofotometrlərin həs-

saslığı çox yüksək olduğundan, bu metodun köməyilə qarışıqlarda olan aromatik karbohidrogenlərin miqdarını 10^{-5} – 10^{-6} tərtibə kimi təyin etmək mümkündür.

Sənaye proseslərinin texnoloji sxeminə avtomatik spektrofotometrləri tətbiq etməklə, istehsal edilən məhsulun keyfiyyətinə nəzarət etmək olar.

Uzun müddət saxlanılan məhsulların keyfiyyətinin təyin edilməsində UB-spektrofotometrlərin böyük praktiki əhəmiyyəti var. Məsələn, uzun müddət saxlanılan raket yanacaqlarının keyfiyyətinə nəzarət edilməsində bu metodun əhəmiyyəti olduqca böyükdür.

5.1.1. Kimyəvi reaksiyaların kinetikasının və mexanizminin təyini

Kimyəvi qarşılıqlı təsir zamanı kimyəvi birləşmələrin strukturunun dəyişməsi öz əksini bu birləşmələrin spektrində tapır. Spektrlərdəki dəyişikliklərə görə kimyəvi reaksiyaların kinetikasını və mexanizmini izləmək olar. Lakin bu proseslərdə meydana çıxan əsas çətinliyi aralıq reaksiyalar zamanı əmələ gələn kimyəvi maddələrin strukturunun və quruluşunun təyin edilməsi yaradır. Lakin, illər boyu aparılmış eksperimentlər spektral metodlardan, yalnız, baş verən reaksiyaların sürətinin və mexanizminin təyin edilməsində istifadə etməyə imkan verirdi.

Kimyəvi reaksiyaların başa çatmasını götürülmüş ilkin maddələrin udma spektrlərində onlara xas olan udma zolaqlarının yox olması və reaksiya nəticəsində əmələ gələn yeni maddəyə uyğun udma zolağının (bu zolaqda əsasən ilkin maddələrin strukturları arasında yaranan rabitələr və onlara uyğun kvant keçidləri müəyyənləşdirilir, bu zaman UB-spektrlərdə udma zolağının yerinə və molyar ekstinksiya əmsalının qiymətinə ciddi diqqət yetirilməlidir) meydana çıxması təsdiq edir. Yeni udma zolağının əmələ gəlməsi yeni birləşmənin yarandığını göstərir.

Mürəkkəb kimyəvi reaksiyaların öyrənilməsində spektroskopik metodların xüsusi yeri var. Belə ki, adi kimyəvi üsullarla

təyin edilməsi mümkün olmayan və reaksiya gedən sistemdə əmələ gəlib, tez bir zamanda məhv olan, başqa sözlə yaşama müddəti olduqca az olan aralıq birləşmələrin spektroskopik üsullarla təyin edilməsi mümkündür. Məsələn, buna misal olaraq, Az. MEA-nın Neft-Kimyə Prosesləri İnstitutunda neft və neft məhsullarında fotofiziki və fotokimyəvi proseslərin (həm də, radiasiya kimyəvi proseslərin) və onların mexanizmlərinin öyrənilməsi və tədqiqi zamanı meydana çıxan aralıq məhsulların UB-, İQ-, NMR-, EPR- spektroskopiyaya və lüminessensiya kimi metodların köməyiylə öyrənilməsini göstərmək olar [152-162]. Belə ki, otaq temperaturunda yaşama müddəti çox az olan və foto və radiasiyanın təsiri altında yaranan hissəciklər (H, R[•], PAK[•] və s.) bir-biri ilə və mühitdəki oksigenlə O₂ reaksiyaya girərək bir sıra aralıq məhsulları əmələ gətirirlər ki, bunları adi kimyəvi üsullarla təyin etmək mümkün deyildir. Göstərilən spektroskopiyaya üsullarının köməyiylə, həm də, xarici foto- və termiki təsirlərdən sonra gedən fotokimyəvi çevrilmələrin son məhsulları müəyyən edilmiş, çevrilmə proseslərinin mexanizmləri verilmişdir.

UB-spektral sahədə aparılan tədqiqatlar zamanı, nəinki, ayrı-ayrı maddələri araşdırmaq, həm də, ilkin və aralıq maddələrin qatılığının dəyişməsini izləmək mümkün olmuşdur.

Müasir spektral cihazların həssaslığı yüksək (məsələn, UB-spek trofotometrlərin təxminən 10⁻⁶, lüminessensiya cihazlarının 10⁻¹² və s.) olduğundan, onlardan xüsusilə kiçik qatılıqlı maddələrin analizi zamanı istifadə edilir, spektral metodların dəqiqliyi adi kimyəvi üsulların dəqiqliyindən olduqca yüksəkdir. UB- və lüminessensiya metodlarının kompleks şəkildə tətbiqi qeyri-stabil molekulların və sərbəst radikalların öyrənilməsində (190-1100 nm spektral sahədə) özünü daha çox biruzə verir (radikalların öyrənilməsi zamanı, həm də EPR-spektroskopiyaya metoduna müraciət edilir). Spektral metodların üstünlüyü, həmçinin, onlarla maddələrin tez bir zamanda analiz edilməsində, ölçmələrin reaksiyaların gedişinə təsir etməməsindədir. Belə ki, kimyəvi analiz zamanı müxtəlif mərhələlərdə nümunələrin seçilməsi üçün reaksiyanı dayandırmaq lazım olduğu halda, spektral tədqiqatlarda

(məsələn, fotooksidləşmə proseslərinin öyrənilməsi zamanı) maddələrin analizi avtomatik olaraq arasıkəsilmədən aparılır.

5.1.2. Üzvi birləşmələrin strukturunun təyini

Yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi, kimyəvi maddələrin xarakterik udma zolaqlarına əsasən onların mövcud olub-olmaması haqqında həm keyfiyyət, həm də kəmiyyət baxımından fikir yürütmək olar. Lakin spektroskopiyanın üzvi birləşmələrin strukturunun və quruluşunun təyin edilməsində daha müvəffəqiyyətlə tətbiq edilməsi üçün bir sıra faktorları (molekulda elektron keçidlərinin xarakterini və onlara uyğun udma zolaqlarını; kimyəvi birləşmələrə əvəzedicilərin xarakterik təsiri zamanı udma maksimumlarının batoxrom və hipsoxrom sürüşməsini, udma zolaqlarının intensivliklərinin dəyişməsini və ya birləşmədə daxili və molekullararası qarşılıqlı təsirin olub-olmamasını və s.) bilmək olduqca vacibdir.

Məsələn, bu sahədə UB-spektroskopiyanın tətbiqinə dair aşağıdakı bir neçə misalı göstərə bilərik:

Xloralinin UB- udma spektrində (həlledici-heksan) karbonil qrupuna aid olan udma zolağı (udma maksimumu 290 nm-dir) qeydə alınır, ekstinksiya əmsalı 33-dür. Lakin bu zolaq göstərilən birləşmənin sudakı məhlulunda müşahidə edilmir. Onun sulu məhlulunda qeydə alınan uyğun udma zolağı uzaq UB-spektral sahədə yerləşir ki, bu xloralinin birləşməsində karbonil qrupunun yox olduğunu və xlorhidritin yarandığını göstərir.

[163] işində UB-spektroskopiyanın kütlə-spektrometrik metodla birlikdə kompleks şəkildə tətbiq edilməsi sayəsində 53 fenol birləşməsinin strukturu təyin edilmişdir ki, bunun 19-u yeni birləşmələrdir. [164] işi bromizatin izomerlərinin UB-spektrofotometrik metodla təyininə həsr edilmişdir. 4-Bromizat və 6-bromizatin dərəcələnmə qrafiklərinin, uyğun olaraq, 2-80 və 2-60 mq/l intervallarında xətti olduğu təyin edilmişdir.

[165] işində UB- və görünən spektral sahələrdə xalkon və bisxalkonların, [166] işində tetrakis (5,7-dixlor-8-xinolinolyat)

qadolinin (3+), [167]-da lasalosid turşusunun mürəkkəb o-, m- və p-nitrobenzil efirlərinin (nitrobenzil efirlərinin molekul daxili qarşılıqlı təsirlərinin təbiəti və strukturu), [168] işində disilanların strukturu, ikili-butylbenzol rotamerlərinin strukturu [169], hidrovadrat turşusunun 4-dimetilaminopiridini və onun törəmələrinin strukturu [170] təyin edilmiş və silisium oksid üzərinə çökdürülmüş vanadium oksid katalizatorunun molekulyar strukturuna hidratlaşmanın təsiri öyrənilmiş və araşdırılmışdır [171].

Yeni işıqverən material (lüminofor)-2 (anilinli salisilaldehid)-(1,10-fenantrolin) kalsium sintez edilmiş və onun molekulyar və kristallik strukturu, termiki stabilliyi və optiki xassələri UB-, İQ-spektroskopiyanın və termiki analizin köməyiylə öyrənilmişdir [172].

Bundan başqa, UB-spektroskopiyadan bir çox bioloji obyektlərin [173, 174], neft və neft məhsullarının tərkib komponentlərinin, onların strukturlarının tədqiq edilib, öyrənilməsində və müəyyən metodikalardan istifadə etməklə bu komponentlərin miqdarı analizlərinin aparılmasında [175 - 178] və s. istifadə edilir.

Uzun müddət saxlanılan məhsulların keyfiyyətinin təyin edilməsində UB-spektrofotometrlərin böyük praktiki əhəmiyyəti var. Məsələn, uzun müddət saxlanılan raket yanacaqlarının keyfiyyətinə nəzarət edilməsində bu metodun böyük praktiki əhəmiyyəti vardır.

5.1.3. Birkomponentli sistemlərin UB-spektroskopiya metodu ilə tədqiqi

UB-spektroskopiya metodu əczaçılıq sahəsində maddələrin analizi üçün geniş tətbiq edildiyindən bu sahədə yerinə yetirilən bir neçə analiz metoduna dair aşağıdakı misalları nəzərdən keçirək.

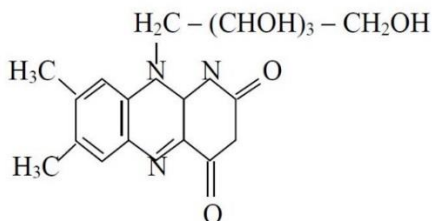
UB- spektral sahədə dərman preparatlarının analiz edilməsi üçün onların molekulyar strukturunda elektromaqnit dalğalarını udan və müxtəlif elektron keçidlərini təmin edən xromofor qruplar (konyuqəli rabitələr, aromatik nüvə və s.) olmalıdır.

Dərman preparatlarının keyfiyyətcə tədqiqi onların udma spektrlərinin xarakterlərinə - spektrdə alınan maksimum və minimumların yerinə və ya onların müxtəlif dalğa uzunluqlarındakı nisbətlərinə görə aparılır (analiz prosesində uyğun gələn müxtəlif həlledicilərdən istifadə edilir).

I. Xüsusi udma əmsalının köməyi ilə preparatda riboflavinin miqdarının təyin edilməsi metodu

UB- udma spektrində riboflavinin udma maksimumu $\lambda_{\text{rib.}}$ = 267 nm-dir.

Riboflavin (vitamin B₂ -C₁₇H₂₀N₄O₆, M=376,37 q/mol) acı dada, zəif məxsusi iyiyə malik olan sarı-çəhrayı rəngli kristallik tozdur. Işığa qarşı qeyri-stabildir. Bu birləşmə praktiki olaraq 95%-li spirtdə, efirdə, asetonda, benzol və xloroformda həll olmur, qələvi məhlullarında həll olur. O suda həll olan lazımı vitaminlərdən biri olub, bir çox biokimyəvi proseslərin koenzimidir.



Şəkil 5.2. Riboflavinin molekulyar strukturu

Riboflavinin analiz edilməsi üçün “xüs.t.” buzlu sirkə turşusundan (CH₃COOH); natrium asetat məhlulundan: 0,1 mol/dm³ konsentrasiyalı CH₃COONa · 3H₂O və deionlaşdırılmış sudan istifadə edilir.

UB udma spektri qeydə alınmazdan əvvəl riboflavin kapsulunun içindəki maddə tərəzidə çəkilib və çini qabda əzilərək, daha kiçik ölçülü dənəciklərə malik olan toz şəklinə salınır. Sonra hər bir kapsulun tərkibindəki maddənin 0,002 q-nın təsiredici birləş-

mə olduğunu nəzərə almaqla 1000 sm^3 həcmdə 0,006%-li məhlulun hazırlanması üçün neçə qram riboflavin götürülməsi hesablanır. Çəkisi hesablanaraq tərəzidə şəkilməmiş maddə həcmi 1000 sm^3 olan, ölçülü kolbada 2 sm^3 buzlu sirkə turşusu və 500 sm^3 su qarışığında su hamamında qızdırılmaqla qarışdırılır. Məhlul soyudulur və onun həcmi suyun köməyiylə kolbanın xəttinə kimi artırılır. Bu məhluldan 10 sm^3 götürülərək həcmi 100 sm^3 olan kolbaya tökülür və ona $3,5 \text{ sm}^3$ 0,1M natrium asetat əlavə edilir və məhlulun həcmi suyun köməyiylə kolbanın işarəsinə qədər artırılır. Hazırlanmış məhlulun konsentrasiyası 0,0006%-dir.

Spektroskopik analizin aparılması məqsədilə məhlul $d=1 \text{ sm}$ olan kvars küvetə tökülür, qapağı örtülür və spektrofotometrə qoyulur. Bu zaman etalon maddə olaraq yuxarıda hazırlanmış, yalnız tərkibində riboflavin olmayan məhluldan istifadə edilir. Etalon maddə $d=1 \text{ sm}$ -lik digər kvars küvetə tökülərək spektrofotometrə müqayisə kanalına yerləşdirilir və udma spektri çəkilir. Bundan sonra riboflavinin kapsuldakı miqdarı aşağıdakı formulun tətbiq edilməsi ilə hesablanır:

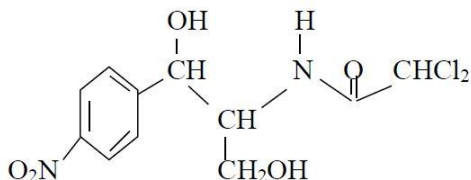
$$C = \frac{D \cdot 10000}{E_{1\text{sm}}^{1\%} \cdot m_{\text{çəki.}}} \quad (5.3)$$

Burada D- tədqiq edilən maddənin optiki sıxlığı; $m_{\text{çəki.}}$ - çəkilmiş birləşmədəki təsiredici maddənin çəkisi; $E_{1\text{sm}}^{1\%}$ - təmiz riboflavinin 267 nm dalğa uzunluğu maksimumuna uyğun xüsusi udma əmsalı olub, 850 bərabərdir.

II. Standartla müqayisə edilməklə levomisetinin miqdarının təyin edilməsi metodu

Levomisetin – D-(-)-treo-1- n- nitrofenil-2- dixlorasetilaminopropandiol- 1,3 ($\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_5$; $M = 323, 13 \text{ q/mol}$) acı dadı olan, iyisiz ağ və ya zəif sarı-yaşıl çalarlı kristallik tozdur. Bu birləşmə 95%-li spirtə asanlıqla həll olduğu halda, xloroformda praktiki olaraq həll olmur. Suda az, etilasetatda tamamilə

həll olur. O antibiotiklər qrupuna daxil olan sintetik dərman maddəsidir, geniş spektrli qram-pozitiv və qram-mənfi mikroorqanizmlərə qarşı təsirlidir.



Şəkil 5.3. Levomisetinin molekulyar strukturu

Levomisetinin udma maksimumu $\lambda_{lev.} = 278$ nm dalğa uzunluğunda qeydə alınır.

Substantın 0,002%-li məhlulunun 0,1M hidrogenxlorid turşusu məhlulunda udma spektri 220÷ 400 nm dalğa uzunluğu intervalında 278 nm-də maksimuma və 237 nm-də minimuma malikdir.

Analiz obyektini olaraq 0,5 q levomisetin həbbi götürülür. Analiz zamanı “kim.t.” natrium hidroksid birləşməsindən, onun 0,1 mol/dm³ qatılıqlı məhlulundan və deionlaşdırılmış sudan istifadə edilir.

Götürülmüş həbdə levomisetinin miqdarının təyini aşağıdakı kimi yerinə yetirilir:

I. UB-spektroskopik analizinin aparılması üçün əvvəlcə levomisetinin standart, lazımi konsentrasiyalı (0,002%) məhlulu hazırlanır: levomisetin həbbi tərəzidə çəkilir, sonra çini qaba qoyularaq əzilir. Hər bir həbdə 0,5 q təsiredici maddənin mövcud olması nəzərə alınmaqla 50 sm³ 0,05%-li məhlulun hazırlanması üçün götürüləcək həbb tozunun miqdarı hesablanır. Sonra bu miqdarda preparat tozu 50 sm³ kolbaya tökülür, isti (80-90°C) suda həll edilir və məhlulun həcmi suyun köməyiylə kolbanın işarəsinə kimi artırılır və qarışdırılır. Sonra bu məhluldan 2 sm³ götürülərək 50 sm³ həcmi olan ölçülü kolbaya tökülür və üzərinə

0,1M natrium hidröksid məhlulu əlavə edilməklə məhlulun həcmi kolbanın işarəsinə kimi artırılır, sonra məhlul qarışdırılır. Bu yolla hazırlanmış standart levomisetin məhlulunun qatılığı 0,002%-dir.

II. Standart və analiz edilən levomisetin məhlullarının optiki sıxlıqlarının ölçülməsi üçün qalınlığı 1 sm olan kvars küvetlərdən istifadə edilir. Hazırlanmış standart levomisetin məhlulu küvetə töküldükdən sonra spektrofotometrə yerləşdirilir və bu zaman etalon məhlul kimi 0,1M qələvi məhlulundan istifadə edilir (standart levomisetin məhlulunun optiki sıxlığı $\lambda=278\text{nm}$ -də ölçülür).

Analiz edilən məhlulun həcmi, həmçinin, 0,1M NaOH məhlulunun vasitəsilə kolbanın işarəsinə kimi artırılır və spektri çəkilir. Fotometrik ölçmə standart və analiz edilən məhlullar üçün, ən azı, üç dəfə təkrar edilir və miqdarı hesablamının aparılması zamanı optiki sıxlıqların orta qiyməti götürülür.

III. Nəticələrin hesablanması.

Analiz edilən məhlulda levomisetinin konsentrasiyası (C_x , %) aşağıdakı formulun köməyiylə hesablanır:

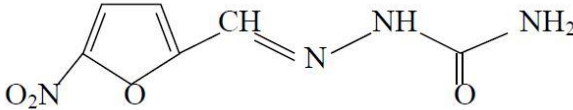
$$C_x = C_{\text{stan.}} \cdot \frac{D_x}{D_{\text{stan.}}} \quad (5.4)$$

burada $C_{\text{stan.}}$ (%) və $D_{\text{stan.}}$, uyğun olaraq, standart məhlulun konsentrasiyası və optiki sıxlığı; D_x – analiz edilən məhlulun optiki sıxlığıdır. C_x aparılan üç ölçmənin nəticəsində alınan orta qiymətdir.

III. Furasilinın miqdarının qrafikin dərəcələnməsi metodu ilə hesablanması

Furasilinın (5- nitrofurfurol semikarbazon) brutto formulu $C_6H_6N_4O_4$ olub, molekulyar şəkisi $M= 198,1$ q/mol-dur. Dadı acı olan, iyisiz, sarı və ya yaşılımtıl-sarı rəngli incə kristallik tozdur. Bu birləşmə qələvidə həll olur, onun suda və 95%-li spirtə həll olması zəifdir, efrdə isə, praktiki olaraq, həll olmur.

Furasilin qram+ və qram- mikroorqanizmlərin (stafilokoklar, streptokoklar, difteriya və bağırsaq çöpləri və s.) geniş spektrinə nisbətən daha yaxşı antibakterial aktivliyə malik olan mikrob əleyhinə vasitədir.



Şəkil 5.4. Furasilin molekulyar strukturu

Elektron spektroskopiyanın köməyi ilə analizin aparılması üçün 0,02 q-lıq furasilin həblərindən və deionlaşdırılmış sudan istifadə edilir və analiz aşağıdakı kimi yerinə yetirilir:

I. İşçi furasilin məhlulunun hazırlanması.

Furasilin həbi tərəzidə çəkilir, çini qaba boşaldılır və əzilərək daha kiçikzərrəcikli toz halına salınır. Furasilin həblərinin hər birinin 0,02 q təsiredici maddə saxladığı nəzərə alınmaqla, 50 sm³ həcmdə 0,02% furasilin məhlulunun hazırlanması üçün götürüləcək çəki hesablanır. Bu çəkiddə maddə 50 sm³ həcmdə olan kolbaya tökülür, üzərinə 30 sm³ su əlavə edilir və preperat tam həll olana kimi qarışıq 70-80°C temperaturda su hamamında saxlanılır. Sonra soyumuş işçi məhlulun həcmi suyun köməyi ilə kolbanın işarəsinə kimi artırılır və yavaş-yavaş qarışdırılır.

II. Dərəcələnmə qrafikinə qurulması üçün furasilin standart məhlulları hazırlanır:

Bunun üçün dörd ədəd 50 sm³ həcmdə ölçüsü olan kolba götürülür və bu kolbalara furasilin I bəndində hazırlanmış 0,02%-li işçi məhlulundan, uyğun olaraq, 0,25; 0,50; 1,00 və 1,50 sm³ tökülür və sonra bunların hər birinin üzərinə 5 sm³ 0,1M NaOH məhlulu əlavə edilir. Kolbalardakı məhlulların həcmi suyun vasitəsilə onların işarəsinə kimi artırılır. Bu zaman furasilin, uyğun olaraq, 0,0001%, 0,0002%, 0,0004% və 0,0006 % standart məhlulları alınır. Sonra məhlullar stabil rəngin alınması

məqsədlə 20 dəq. tərənəmz şəkildə saxlanılır və udma spektrləri spektrofotometrə çəkilir.

III. Spektrofotometrik ölçmələrin aparılması üçün qalınlığı $d = 1 \text{ sm}$ olan kvarts küvetə (furasilinin analizi zamanı optiki sıxlıqların qiymətləri $\lambda = 450 \text{ nm}$ udma nöqtəsində götürüldüyündən, spektrin çəkilişi zamanı şüşə küvetlərdən də istifadə etmək olar) hazırlanmış standart furasilin məhlulları tökülür və spektrofotometrə yerləşdirilir. Etalon məhlul kimi furasilinin işçi məhlulu əlavə edilməmiş məhluldan istifadə edilir. Alınan nəticələr aşağıdakı cədvəldə yerinə yazılır.

Cədvəl 5.1

Furasilin məhlullarının optiki sıxlıqlarının qiyməti üçün cədvəl

Məhlulların qatılığı, C, %	Optiki sıxlıq, D
0,0001	
0,0002	
0,0004	
0,0006	

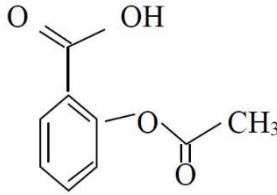
IV. Dərəcələnmə qrafikinin qurulması.

Hazırlanmış furasilin məhlullarının optiki sıxlıqlarının qatılıqdan asılılıq qrafiki qurulur və bu qrafikdən analiz edilən məhlulun tərkibindəki furasilinin miqdarı (C,%) təyin edilir.

IV. Asetilsalisil turşusu preparatında sərbəst salisil turşusunun miqdarının təyini

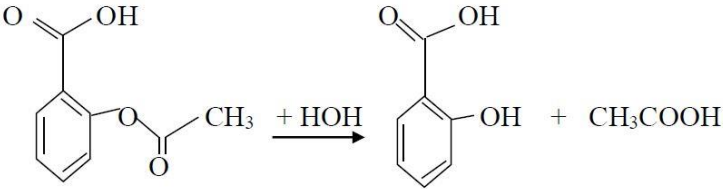
Analizin obyektı 0,5 q çəkisi olan aspirin həbbidir.

Asetilsalisil turşusu (2-asetoksi-benzoy turşusu) dərman vasitəsidir, o analgetik (ağrıkəsici), qızdırma, soyuqdəymə əleyhinə maddə olub, antiaqreqatik təsirə malikdir.



Şəkil 5.5. Asetilsalisil turşusunun molekulyar strukturu

Quru birləşməyə görə hesablama apardıqda əsas komponent $C_9H_8O_4$ onun 99,5%-ni təşkil edir. Preparatın əsas maddəsi saxlanılma zamanı xarici faktorların (temperatur, nəmlik, günəş şüaları) təsirindən destruksiyaya uğrayır. Destruksiyaya misal olaraq asetilsalisil turşusunun salisil turşusuna hidrolizini göstərə bilərik:



Analizin yerinə yetirilməsi üçün aşağıdakı reaktivlərdən istifadə edilir:

- 0,2 % qatılıqlı $Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ məhlulu və dəmir-ammonium sulfat duzu məhlulu (kristallohidrat);
- salisil turşusu;
- deionlaşdırılmış su.

Analiz aşağıdakı kimi yerinə yetirilir:

I. Tədqiq ediləcək işçi məhlul hazırlanır.

Aspirin həbbi tərzidə çəkilir, sonra çini qaba tökülərək əzilir. Toz şəklinə salınmış preparatın analiz üçün çəkisi o qədər götürülür ki, onun tərkibində 0,3 q təsiredici maddə olsun. Çəkilmiş tozşəkilli preparat həcmi 25 sm^3 olan kolbaya tökülür,

10 sm³ həcmdə 96%-li spirtdə həll edilir və üzərinə 1 sm³ 0,2%-li dəmir-ammonium sulfat duzunun sulu məhlulu əlavə edilir, su ilə məhlulun həcmi kolbanın işarəsinə kimi çatdırılır və məhlul qarışdırılır.

II. Standart məhlulun hazırlanması.

0,06 q salisil turşusu həcmi 100 sm³ olan kolbaya tökülür, 96%-li spirtə həll edilir, məhlulun həcmi 96%-li spirtlə kolbanın işarəsinə kimi artırılır və məhlul qarışdırılır. Alınan məhluldan 1 sm³ götürülərək, ona 39 sm³ 96%-li spirt, 4 sm³ 0,2%-li dəmir-ammonium sulfat duzunun sulu məhlulu əlavə edilir və su ilə 100 sm³ həcmə kimi həll edilir.

Udma spektrlərinin çəkilməsi üçün təzə hazırlanmış məhlullardan istifadə edilir, həm işçi məhlullar, həm də etalon məhlul d=1 sm olan şüşə küvetə doldurularaq spektrofotometrə yerləşdirilir və spektrləri çəkilir, etalon maddə kimi analiz edilən turşunun olmadığı, onun həll edildiyi məhluldan istifadə edilir.

Tədqiq edilən və standart məhlulların udma spektrlərindən istifadə edilməklə $\lambda=520$ nm udma maksimumuna uyğun nöqtədə hər iki məhlula uyğun optiki sıxlığın qiyməti hesablamının aparılması üçün götürülür.

Substratda sərbəst salisil turşusunun miqdarı (C_x , %) aşağıdakı formulla hesablanır:

$$C_x = \frac{D_x \cdot m_{\text{stan.}} \cdot 0,25}{D_{\text{stan.}} \cdot m_x} \quad (5.5)$$

D_x , m_x və $D_{\text{stan.}}$, $m_{\text{stan.}}$, uyğun olaraq, analiz edilən və standart məhlulların optiki sıxlıqları və preparatdakı təsiredici maddənin kütləsidir, q.

Analizin nəticəsində alınan sərbəst salisil turşusunun miqdarı 0,05%-dən böyük olmamalıdır.

5.1.4. UB- spektroskopiya metodu ilə çoxkomponentli sistemlərin tədqiqi

UB-spektroskopiya metodundan kimyəvi maddələr qarışığından ibarət olan çoxkomponentli sistemlərin tərkiblərinin təyininə də istifadə etmək olar.

Qarışığın istənilən dalğa uzunluğunda optik sıxlığı

$$D = \lg I_0 / I = (\varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c_2 + \dots + \varepsilon_n c_n) \cdot d \text{ -dir} \quad (5.6)$$

burada ε_i –verilmiş dalğa uzunluğunda i ($i=1,2,\dots,n$) komponentinin udma əmsalı, c_i –komponentin qatılığı, d –təbəqənin qalınlığıdır.

Əgər qarışıq n sayda komponentdən ibarətdirsə, onda optiki sıxlığın ölçülməsi n sayda müxtəlif dalğa uzunluqlarında aparılmalı və yuxarıdakı tipdə n sayda tənlikdən ibarət olan sistem həll edilməlidir.

İkikomponentli qarışıqlar üçün başqa üsul [179] da tətbiq olunur. Bu üsul ikikomponentli sistemdəki maddələrə aid iki müxtəlif dalğa uzunluğuna uyğun gələn maksimum nöqtədə qeydə alınan optiki sıxlıqların nisbətini hesablanmasına əsaslanır. Dalğa uzunluqları elə seçilir ki, hər bir komponentin optiki sıxlıqları ilə qatırılıqları arasında xətti asılılıq ödənilsin. Bu halda aşağıdakı tənliklər tətbiq olunur:

$$\left. \begin{aligned} D' &= \varepsilon_1' c_1 + \varepsilon_2' c_2 \\ D'' &= \varepsilon_1'' c_1 + \varepsilon_2'' c_2 \end{aligned} \right\} \quad (5.7)$$

D' və D'' , uyğun olaraq, λ' və λ'' -dalğa uzunluqlarında optiki sıxlıqlardır.

Əgər optiki sıxlıqların nisbətini götürsək, onda alarıq:

$$\frac{D'}{D''} = \frac{\varepsilon_1' c_1 + \varepsilon_2' c_2}{\varepsilon_1'' c_1 + \varepsilon_2'' c_2} \quad (5.8)$$

və əgər $\varepsilon_1'' = \varepsilon_2'' = \varepsilon''$ şərti ödənilərsə, bu nisbəti belə yazmaq olar:

$$\frac{D'}{D''} = \frac{\varepsilon_1' c_1 + \varepsilon_2' c_2}{\varepsilon'' (c_1 + c_2)} \quad (5.9)$$

$\varepsilon'' (c_1 + c_2) = \text{const}$ olduğundan, müşahidə edilən optik sıxlıqla hər bir komponentin molyar hissəsinin arasındakı asılılıq xətti qanuna tabe olur.

Bu üsul üzrə daha sadə hesablama forması təklif edilir [180]. Əgər məhlulda qatılıqları x_1 və x_2 olan iki komponent varsa, onda məhlulun müşahidə edilən optik sıxlığı

$$D_{\text{müs}} = \frac{x_1 \cdot D_1}{c_1} + \frac{x_2 \cdot D_2}{c_2} \quad \text{və ya} \quad (5.10)$$

$$\frac{D_{\text{müs}}}{D_1} = \frac{x_1}{c_1} + \frac{x_2 D_2}{c_2 D_1} \quad (5.11)$$

-dir, burada D_1 və D_2 qatılıqları c_1 və c_2 olan iki maddənin standart məhlullarının optiki sıxlığıdır. $\frac{D_{\text{müs}}}{D_1} = f\left(\frac{D_2}{D_1}\right)$ xətti asılılıqdır,

xəttin meyli $\frac{x_2}{c_2}$ -dir. Xəttin üzərində kəsilib ayrılan xətt parçası

$\frac{x_1}{c_1}$ -ə bərabərdir. Bu spektroskopik metoddan izobutiləndə tri-metilkarbinolun təyin edilməsində [181], əczaçılıq preparatlarının və onların sintezi zamanı alınan yarımməhsulların analizində [182] istifadə edilir.

[183] işində 2-dən 5-6-ya kimi komponent saxlayan və UB-spektrləri bir-birini örtən çoxkomponentli qarışıq tədqiq edilib. 2-3 komponentli model kimi dərman maddələrinin, 4-6 komponentli qarışıq kimi suda həll olan B-qrup vitaminlərinin qarışığından istifadə edilib. Bundan başqa, qarışıqların spektrlərinin modelləş-

dirilməsi müxtəlif sabitlərdən və standart dəyişən xətalardan istifadə edilməklə aparılıb.

[184] işi yaşıl çayda fulvonoidlərin təyin edilməsinə həsr olunub, belə ki, yaşıl çaydan etanol vasitəsilə məqsədyönlü maddə kimi fulvonoidlər ekstraksiya edildikdən sonra onlar UB-spektroskopiyanın köməyi ilə analiz edilir ($\lambda = 510$ nm, etalon-rutin).

[185] işində qarışıq su məhlullarında (1-20 mkq/ml) m-, o- və p-nitrofenolların eyni bir zamanda UB-spektrofotometrik təyin edilməsindən bəhs edilir ($\lambda = 300-520$ nm). Digər iş [186] nitrobenzol elektrolitində n-aminofenolun təyininə aiddir. Bu üsul Bertlo xromoqen reagentindən istifadə etməklə, reagentləri qarışdırdıqdan 10 dəq. sonra reaksiya qarışığının udma zolağı maksimumunun təyin edilməsinə ($\lambda = 633$ nm) əsaslanır. Bu zaman nitrobenzol və anilindən istifadə edilmir.

Qarışıq sulu binar həlledicilərdə hemosianin boyasının assosiasiyası spektroskopik olaraq (emission xassələri və elektron udma spektrləri) tədqiq edilmişdir [187]. [4 - [4-(dimetilamin) stiril]-1-dokozilpiridin bromid] – boyası müxtəlif təmiz həlledicilərdə və iki qarışıq binar həlledicidə (su+ etanol və su + asetoneitril) UB-spektroskopiyaya vasitəsilə öyrənilmişdir.

Misal olaraq çoxkomponentli dərman preparatlarında dərman maddələrinin miqdarı UB-spektroskopik analizinə dair aşağıdakı analizin yerinə yetirilmə qaydasını nəzərdən keçirək [188].

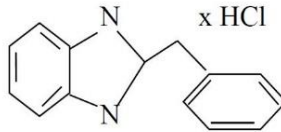
Bu işdə dərman maddələri (papaverin və dibazol hidroxloridlər) qarışığından ibarət olan ikikomponentli sistemin miqdarı analizi yerinə yetirilir.

İstifadə edilən metod optiki sıxlıqların additivliyi qanununa əsaslanır. Dibazol və papaverin hidroxloridlər işığı UB-spektral sahədə udur. Onların udma spektrləri bir-birini qismən örtür. Bu səbəbdən dibazol və papaverin hidroxloriddən ibarət olan maddə qarışığında komponentlərdən biri üçün onun işıq kvantlarını udma bilmədiyini dalğa uzunluğunun qiyməti götürülür, ikinci dalğa uzunluğunun qiyməti kimi isə elə dalğa uzunluğu götürülür ki, bu dalğa uzunluğunda hər iki komponent işıq kvantlarını udma bilsin.

Analizin yerinə yetirilməsi üçün obyektlər bunlardır: papaverin hidroxlorid həbi, 0,04 q; dibazol hidroxlorid həbi, 0,02q.

Dibazol hidroxlorid (2- benzilbenzilimidazol hidroxlorid- $C_{14}H_{20}N_2 \cdot HCl$, $M=244,73$ mol) ağ və ya azacıq boz və ya sarımtıl rəngə çalan duzlu, acı dada malik olan kristallik tozdur, hidroskopikdir. Suda və xloroformda pis, spirtdə asanlıqla, asetonda isə azacıq həll olur, efrdə həllolma qabiliyyəti yoxdur.

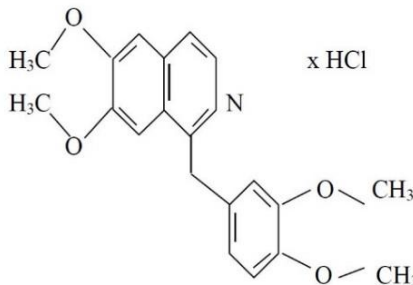
Bu birləşmə damargenişləndirici vasitədir, hipotenziv təsir xüsusiyyətinə malikdir, onurğa beyninin funksiyasını stimullaşdırır. Daxili orqanların və qan damarlarının hamar əzələlərinə antispazmatik təsir göstərir.



Şəkil 5.6. Dibazol hidroxloridin strukturu

Papaverin hidroxlorid (6,7- dimetoksi – 1- (3,4-dimetoksibenzil) –izoxinolin hidroxlorid), $C_{20}H_{21}NO_4 \cdot HCl$ ($M=375,84$ q/mol): iysisiz ağ və ya, demək olar ki, ağ kristal və ya kristallik toz olub, xloroformda tam, spirtdə azacıq həll olur, suda həll olması tədrici xarakter daşıyır.

Papaverin hidroxlorid birləşməsi spazmolitik və hipotenziv təsirli dərman maddəsidir:



Şəkil 5.7. Papaverin hidroxloridin strukturu

Spektral analizinin aparılması zamanı spektrofotometrədən, analitik tərəzidən, çini qabdan, pipetka və kolbalardan istifadə edilir. Analiz prosesində reaktivlər “xüs.təm.” xlorid turşusu, 0,01 mol/dm³ qatılıqlı HCl məhlulu və deionlaşdırılmış sudur.

Əvvəlcə standart məhlul hazırlanır:

I. Papaverin və dibazol hidroxloridlərin həbbləri çəkilir. Hər bir papaverin hidroxlorid həbbində təsiredici birləşmənin 0,04 q və dibazol hidroxlorid həbbində 0,02 q olduğu nəzərə alınmaqla, 100 sm³ 0,025%-li işçi məhlulun hazırlanması üçün tədqiq edilən birləşmələrin miqdarı hesablanır və maddələr tərəzidə çəkilir. Çəkilmiş papaverin hidroxlorid və dibazol hidroxlorid birləşmələrinin hər biri ayrı-ayrılıqda həcmi 100 sm³ olan kolbaya yerləşdirilir və üzərlərinə 0,01M HCl məhlulu tökülərək həll edilir. Sonra alınan papaverin və dibazol hidroxlorid məhlullarından 0,01M HCl köməyiylə 0,00010%, 0,00015% və 0,00020%-li standart məhlullar seriyası hazırlanır.

II. Papaverin və dibazol hidroxlorid məhlullarının udma spektrləri çəkilir.

0,00015 %-li papaverin və dibazol hidroxlorid məhlullarının 260-325 nm spektral diapozonda udma spektrləri (addım 5 nm) çəkilir. Spektrlərin çəkilişi zamanı etalon məhlul kimi 0,01M HCl məhlulundan istifadə olunur. Alınan nəticələr aşağıdakı cədvəle yazılır.

Cədvəl 5.2

Papaverin və dibazol hidroxlorid birləşmələri məhlullarına (C = 0,00015%) uyğun udma spektrlərindən götürülmüş dalğa uzunluqları və onlara uyğun götürüləcək optiki sıxlıqlar

λ , nm	D _{pap.}	D _{dib.}	λ , nm	D _{pap.}	D _{dib.}
260			295		
265			300		
270			305		
275			310		
280			315		
285			320		
290			325		

Cədvəl 5.2 -dən götürülmüş nəticələrə görə hər iki birləşmə məhlulunun eyni bir qrafikdə $D = f(\lambda)$ asılılıqları qurulur. Spektr üzərində $\lambda_1 = 275 \text{ nm}$ və $\lambda_2 = 310 \text{ nm}$ nöqtələri qeyd edilir. $\lambda_1 = 275 \text{ nm}$ papaverin və dibazol birləşmələrinin hər ikisinə aiddir, dibazol hidroxlorid birləşməsinə uyğun gələn $\lambda_2 = 310 \text{ nm}$ -də udmanı nəzərə almamaq olar.

III. Standart və tədqiq edilən birləşmə məhlullarının optiki sıxlıqlarının ölçülməsi.

Udma spektrlərində papaverin hidroxloridin optiki sıxlıqları iki dalğa uzunluğu nöqtəsində - $\lambda_1 = 275 \text{ nm}$ və $\lambda_2 = 310 \text{ nm}$, dibazol hidroxlorid məhlullarının optiki sıxlıqları $\lambda_1 = 275 \text{ nm}$ -də və tədqiq edilən birləşmənin optiki sıxlıqları isə göstərilən hər iki dalğa uzunluğu nöqtəsinə uyğun olaraq götürülür. Alınan qiymətlər aşağıdakı cədvəl 5.2-də yerinə yazılır.

IV. Nəticələrin hesablanması.

Papaverin hidroxlorid və dibazol hidroxlorid birləşmələrinin miqdarı iki üsulla hesablanır:

1. Hesablama metodu ilə (xüsusi koeffisiyent metodu)

Additivlik qanununa əsasən qarışıqın götürülmüş istənilən dalğa uzunluğuna uyğun nöqtəsində papaverin hidroxloridin optiki sıxlığının qiyməti ($D_{\text{pap.}}$) ilə dibazol hidroxlorid birləşməsinin optiki sıxlığının ($D_{\text{dib.}}$) qiyməti toplanır:

Cədvəl 5.3

Standart və analiz edilən məhlullara uyğun gələn udma maksimumları və spektroskopik tədqiqat nəticəsində alınacaq optiki sıxlıqların qiymətləri

Standart məhlullar			Tədqiq edilən məhlul	
C, %	Papaverin hidroxlorid		275nm	310nm
	275nm	310nm	275nm	
0,00010				
0,00015				
0,00020				

$$\sum D^\lambda = D_{\text{pap.}}^\lambda + D_{\text{dib.}}^\lambda \quad (5.12)$$

İki qeyri-müəyyən birləşmənin hesablanması üçün iki tənlik qurmaq lazımdır. Bu tənlik bizim seçdiyimiz iki dalğa uzunluğunda məhlulun ümumi optiki sıxlığını əks etdirir. Bu halda tənlik aşağıdakı şəkildə olur:

$$\begin{aligned} \lambda_1 = 275 \text{ nm} : \sum D^{\lambda_1} &= E_{\text{pap.}}^{\lambda_1} \cdot C_{\text{pap.}} \cdot d + E_{\text{dib.}}^{\lambda_1} \cdot C_{\text{dib.}} \cdot d \\ \lambda_2 = 310 \text{ nm} : \sum D^{\lambda_2} &= E_{\text{pap.}}^{\lambda_2} \cdot C_{\text{pap.}} \cdot d \end{aligned} \quad (5.13)$$

$E = \frac{C \cdot d}{D}$ formuluna əsasən papaverin və dibazol hidroxlorid $C \cdot d$ birləşmələrinin xüsusi udma koeffisiyentləri ($E_{\text{pap.}}^{\lambda_1}$, $E_{\text{dib.}}^{\lambda_1}$) iki standart məhlulun optiki sıxlığının qiymətlərinə əsasən hesablanır.

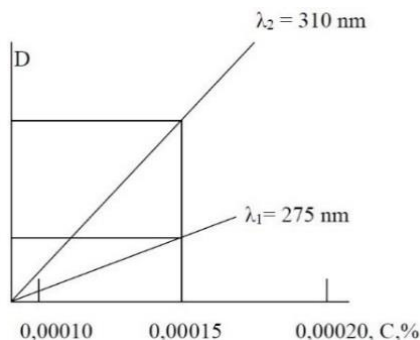
Qeyd edək ki, eyni bir maddə üçün (məsələn qarışıq üçün) xüsusi udma əmsalları eyni bir dalğa uzunluğu nöqtəsində sabit ədəd olub, konsentrasiyadan asılı deyil. Hesablama zamanı orta qiymətdən istifadə edilir.

Sonra verilmiş məhlulda papaverin və dibazol hidroxlorid birləşmələrinin konsentrasiyalarının hesablanması məqsədilə yuxarıda verilmiş xətti tənliklər sistemi həll edilir.

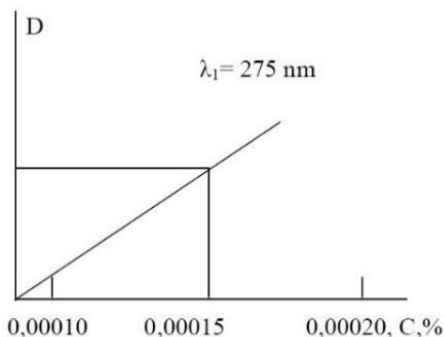
2. Dərəcələnməmiş qrafiklər metodu:

Papaverin və dibazol hidroxloridlərin standart məhlullarının spektral analizdən alınmış optiki sıxlıqlarının qiymətlərinə əsasən dərəcələnməmiş qrafikləri qurulur (şək. 5.8 və 5.9). Şək. 5.8-dən papaverin hidroxloridin konsentrasiyası ($C, \%$) təyin edilir ki, bu onun tədqiq edilən qarışıq məhluldakı miqdarına uyğun gəlir.

Papaverin hidroxloridin 310 nm-də (şək. 5.8) qrafiklə təyin edilən optiki sıxlığı ilə ümumi optiki sıxlığın arasındakı fərq dibazol hidroxloridin $\lambda = 275$ nm-də optiki sıxlığının qiymətini verir. Bu qiymətə əsasən tədqiq edilən məhlulda dibazol hidroxloridin miqdarı tapılır (şək. 5.9 bax.).



Şəkil 5.8. Papaverin hidroxlorid birləşməsinin konsentrasiyasının qrafiklə təyini



Şək. 5.9. Dibazol hidroxlorid birləşməsinin qarışıqdakı miqdarının qrafiklə təyini

5.1.5. Məhlulda məlum olmayan birləşmənin konsentrasiyasının təyini

Məhlulda məlum olmayan birləşmənin konsentrasiyası aşağıdakı kimi təyin edilir:

1). Benzoy turşusunun etanolda 10^{-3} , $5 \cdot 10^{-4}$, 10^{-4} , $5 \cdot 10^{-5}$, $5 \cdot 10^{-6}$ M qatılıqlı məhlulları hazırlanır. Bunun üçün məlum formula ($c = v/V$) əsasən göstərilən konsentrasiyaların əsasında

benzoy turşusunun analiz edilən nümunələrinin çəkisi hesablanır. Nümunələr 10 ml etanolda həll edilir;

2) hər bir məhlulun udma spektri çəkilir;

3) müəyyən dalğa uzunluğu intervalında udma intensivliyinin (optiki sıxlığın) məhlulun konsentrasiyasından asılılıq qrafiki qurulur.

Digər tərəfdən məlumdur ki, məhlulların optiki sıxlığı udan maddənin konsentrasiyası ilə düz mütənəsidir (Buqer-Lambert-Ber qanunu). Bu səbəbdən tədqiq edilən məhlul üçün müəyyən dalğa uzunluğunda optiki sıxlığın qiymətini udma spektrindən götürməklə (udma maksimumuna uyğun olaraq) analiz edilən nümunənin konsentrasiyasını təyin etmək olar.

Çoxkomponentli nümunələrin bir-birini örtən UB-spektrlərindən istifadə etməklə miqdarı hesablamların aparılması üçün [189] işinin müəllifləri tərəfindən yeni metodika təklif edilmişdir

5.1.6. Molekulyar çəki və ekstinksiya əmsalının təyini

UB-spektroskopiya, həmçinin, maddələrin bəzi fiziki-kimyəvi xassələrinin, xüsusən də, onların molekul çəkisinin təyin edilməsində istifadə oluna bilər.

Məlumdur ki, Lambert-Ber qanununa görə maddənin məhlulu tərəfindən işığın udulma qabiliyyəti məhlulun molyar qatılığından asılıdır. Uyğun olaraq, məhlulun udma spektrlərindən istifadə edərək onların molyar qatılığını təyin etmək olar. Məhlulların məlum qatılığına əsasən molekul çəkisini müəyyən etmək mümkündür:

$$M = \frac{\epsilon cd}{D} \quad (5.14)$$

Molyar qatılığın təyin edilməsi üçün molyar udma koeffisientini bilmək lazımdır, o molekul çəkisi məlum olmayan maddələr üçün təyin oluna bilməz.

Xarakterik udma spektri məlum olan struktura aid qruplar molekul çəkisi məlum olmayan maddəyə aid qruplarla birləşdirilibsə, belə bir təyin edilməni yerinə yetirmək olar. Bu qruplara xas olan xarakterik udma zolaqlarının intensivliklərinə görə daxil edilmiş qrupların **molyar qatılığını**, uyğun olaraq, məhluldakı məlum olmayan maddənin isə **ekvivalent qatılığını** müəyyən etmək mümkündür. Struktura daxil olan qrupların aşağıdakı xüsusiyyətləri olmalıdır: a) bu qrupların udma zolaqları tədqiq olunan maddənin udma zolağına nisbətən başqa spektral sahədə yerləşməli, kifayət qədər intensivliyə malik olmalıdır; b) strukturda əsas qrupun və daxil olan qrupun və ya qrupların udan xromoforları bir-birinə təsir etməməlidir.

Əgər tədqiq edilən maddənin hər bir molekulyar qrupu birləşsə, onda ölçmələrin nəticəsində **molekulyar çəki**, bir neçə qrup birləşsə, onda **ekvivalent çəki** təyin edilir.

Məlum qrup daxil edilməklə molekulyar çəkinin təyin edilməsi üçün, ən azı, bir birləşmənin molekulyar çəkisini bilmək lazımdır. Əgər c_1^m və c_2^m məhlulların molyar qatılığıdırsa, onda

$$D_1 = \varepsilon c_1^m \quad \text{və} \quad D_2 = \varepsilon c_2^m \quad (5.15)$$

D_1 - məlum olmayan maddə məhlulunun optik sıxlığı;

D_2 - məlum maddə məhlulunun optik sıxlığıdır.

Daxil edilən qrupları saxlayan müxtəlif maddələr üçün ε – koeffisiyenti xarakterik udma zolağı maksimumunda eynidir.

Yuxarıda göstərilən bərabərliklərdən naməlum maddənin optik sıxlığı üçün

$$D_1 = \frac{c_1^m \cdot D_2}{c_2^m} \quad (5.16)$$

alırıq. Digər tərəfdən maddənin molyar qatılığı $c^m = c^{\text{bir}} / M$ olduğundan

$$D_1 = \frac{c_1^{\text{bir}} \cdot M_2 D_2}{c_2^{\text{bir}} M_1} \quad \text{və ya} \quad \frac{M_2}{M_1} = \frac{D_1 c_2^{\text{bir}}}{c_1^{\text{bir}} \cdot D_2} \quad \text{-dir.} \quad (5.17)$$

c_1^{bir} və c_2^{bir} , uyğun olaraq, naməlum və məlum birləşmələrin qatılıqları, M_1 və M_2 isə molekul çəkiləridir.

Naməlum maddənin molekul çəkisi bu maddənin xüsusi molekul çəkisi ilə struktur qruplaşmasının molekul çəkisinin M_{qr} cəmindən ibarətdir:

$$M_1 = M_{\text{xüs}} + M_{\text{qr}} = \frac{M_2 c_1^{\text{bir}} \cdot D_2}{D_1 c_2^{\text{bir}}} \quad (5.18)$$

və ya

$$M_{\text{xüs}} = \frac{M_2 D_2 \times c_1^{\text{bir}}}{D_1 c_2^{\text{bir}}} - M_{\text{qr}} \quad (5.19)$$

Bu üsul pikrolonatların, reynekatların, nitrofeniluretanların [190, 191] molekul çəkisinin təyini zamanı yoxlanılmışdır.

Molekulyar çəkisi məlum olmayan maddə olduqda, qatılığı və udma təbəqəsinin qalınlığı məlum olan maddənin optik sıxlığından istifadə edilir. Qaydaya görə, bu halda udma 1%-li məhlulun santimetrlik təbəqəsinə aiddir və $D_{\text{sm}}\%$ -lə işarə edilir. Əgər molekulyar çəkini təyin etmək mümkün olarsa, onda molyar ekstinksiya əmsalı belə təyin edilir:

$$\varepsilon = D_{\text{sm}}\% \cdot \frac{M}{10} \quad (5.20)$$

$D_{\text{sm}}\%$ - qalınlığı 1 sm olan küvetdə 1%-li məhlulun optiki sıxlığıdır.

Molyar udma əmsalının (ε) qiyməti müəyyən elektron keçidi ehtimalı ilə mütənasibdir. Aşağı ehtimallı keçidlər üçün bu əmsalın qiyməti olduqca az ($10-10^3$), yüksək ehtimallı keçidlər üçün isə yüksəkdir – təxminən 10^5 -dir.

5.1.7. Politsiklik aromatik karbohidrogenlərin miqdarının təyini

Strukturlarına və nüvələrinin tiplərinə görə bir-birindən fərqlənən aromatik karbohidrogenlərin (benzollar, naftalinlər, ant-rasenlər, fenantrenlər, xrizenlər və s.) udma spektrləri də ultrabənövşəyi və görünən spektral sahələrdə qeydə alınır.

Politsiklik aromatik karbohidrogenlərin UB-spektrləri keyfiyyətə araşdırıldıqdan, yəni alınmış spektr individual maddələrin spektrləri ilə müqayisə edilib, PAK-ın növü keyfiyyətə təyin edildikdən və kənar aşqarların olub-olmaması müəyyənləşdirildikdən sonra ayrı-ayrı struktur qrupların miqdarını məlum metodikalardan [192-197] istifadə etməklə hesablamaq olar. Lakin neft və neft məhsullarında benzol və PAK – in miqdarı analizinə aid olan metodikalar hal-hazırda Az.NKPI-nin UB-spektroskopiyaya qrupunun alimləri tərəfindən müasir UB-spektrofotometrlərinə uyğun olaraq bir qədər təkmilləşdirilmişdir ki, onlar həm xam neftlərdə, həm də, neftin ilkin və təkrar emalından alınan neft məhsullarında politsiklik aromatik karbohidrogenlərin miqdarca təyin edilməsində tətbiq olunur.

Metod. Neft və neft məhsulları elektron tərəzidə dəqiq çəkildikdən sonra həlledicilərin (məsələn, izooktan, heksan və s.) köməyiylə lazımi konsentrasiyalı məhlullar hazırlanır və eni 1 sm olan şəffaf kvarts küvetə tökülərək, UB-spektrofotometrə yerləşdirilir. Etalon maddə kimi istifadə edilən uyğun həlledici nümunə üçün götürülmüş kvarts küvetlə eyni ölçüyə malik olan digər kvarts küvetə doldurulur və spektrofotometrin küvet bölməsində etalon maddənin yerləşdirilməsi üçün nəzərdən tutulmuş pəncərənin qarşısına qoyulur. Sonra maddənin UB-spektri 190-1100 nm intervalında qeydə alınır. UB-spektrin qeydə alınma prosesində, əgər lazım gələrsə, müxtəlif qatılıqlı məhlullardan istifadə edilir. Məhlulun qatılığı və küvetin qalınlığı elə tənzimlənəməlidir ki, nümunənin optiki sıxlığının qiyməti $0,3 \div 0,8$ intervalında dəyişsin.

Sonra tədqiq edilən aromatik karbohidrogenlərin udma zolaqlarının maksimumlarına uyğun gələn dalğa uzunluqlarında udma əmsallarının (k) və ekstinksiya əmsallarının (ϵ) qiymətləri hesablanır.

Dalğa uzunluqları maksimumları:

435 nm: perilenlər

385 nm: benzpirenlər

340 nm: pirenlər

295 nm: 1,2-benzantrazenlər; 3,4-benzfenantrenlər

270 nm: xrizenlər

266 nm: benzfluorenlər

255 nm: fenantrenlər

226 nm: naftalinlər.

Hesablanmış ekstinksiya qiymətlərinin əsasında benzol və PAK-ın miqdarı (% küt.) ilə təyin edilir.

Əgər neft və neft məhsullarının tədqiqi zamanı onun tərkibi yalnız benzol, naftalin və fenantrenlərdən ibarətdirsə, bu zaman [192] metodundan istifadə etməklə uyğun gələn karbohidrogenlərin miqdarını hesablamaq olar.

Müəyyən edilmişdir ki, benzol həlqəsində əvəzedicilərin sayı artdıqca udma maksimumu 187-dən 206 nm-ə kimi yerini dəyişir. Mono-, di- və üçlüəvəzədilmiş karbohidrogenlərin bir hissəsi 200 nm-dən kiçik, tetra- və pentaəvəzedicilər isə 200 nm-dən böyük spektral sahədə maksimal udmaya malikdirlər. Molyar udma koeffisiyentinin qiyməti 200 nm spektral sahədə $0,7 \cdot 10^4$ -dən (monoəvəzədilmişlər) $7,7 \cdot 10^4$ -ə kimi (pentaəvəzölunmuşlar) dəyişir. Bütün benzol karbohidrogenləri üçün 210-215 nm spektral sahəsində udma koeffisiyentinin sabit olmasına baxmayaraq, bu spektral sahə benzol həlqələrinin miqdarının hesablanması üçün kontrol sahə ola bilməz (əgər tədqiq edilən maddədə fenantren nüvəsi varsa). Çünki təqribən 215 nm-də fenantrenlərin intensiv elektron keçidi mövcuddur. Müxtəlif növ benzol karbohidrogenləri üçün yüksək intensivliyin və sabit udmanın mövcud olduğu 190 nm dalğa uzunluğu maksimumu ətrafında analizlərin apa-

rılması daha əlverişlidir. Lakin bir sıra texniki çətinliklər – həlledicinin udmasının kəskin artması, havanın oksigeni ilə udulma, səpələn işıq belə bir seçimdən imtina edilməsinə və analitik dalğa uzunluğu üçün 200 nm dalğa uzunluğunun götürülməsini tələb edir (lakin bu dalğa uzunluğunda da müxtəlif benzol karbohidrogenləri üçün udma əmsalları, demək olar ki, 10 dəfə fərqlənir).

Cədvəl 5.4

Udma və ekstinksiya əmsallarının orta qiymətləri

	200 nm		230 nm		255 nm	
	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	K	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	K	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	K
Benzollar; mono-, di-və üçlüəvəz- olunmuşlar	27	375,0	2,5	34,7	0,23	3,13
tetra- və pentaəvəz- olunmuşlar	48	666,7	2,5	34,7	0,23	3,19
naftalinlər	15	125,0	75	625,0	1,8	15,00
fenantrenlər	18	107,0	14	83,3	51	303,6

Alınmış koeffisiyentlərə görə iki tənlik sistemi qurulmuşdur: I – sistem dalğa uzunluğu 200 nm-dən kiçik, II – sistem isə $\lambda_{\max} = 200$ nm və ondan böyük uyğun dalğa uzunluqlu maksimumlar olduqda tətbiq edilir.

$$I \begin{cases} C_{ab} = 0.272 \cdot K_{200} - 0.052 \cdot K_{230} - 0.082 \cdot K_{255} \\ C_{an} = -0.015 \cdot K_{200} + 0.164 \cdot K_{230} - 0.040 \cdot K_{255} \\ C_{af} = -0.002 \cdot K_{200} - 0.007 \cdot K_{230} + 0.332 \cdot K_{255} \end{cases} \quad (5.21)$$

$$II \begin{cases} C_{ab} = 0.152 \cdot K_{200} + 0.029 \cdot K_{230} - 0.045 \cdot K_{255} \\ C_{an} = -0.008 \cdot K_{200} + 0.163 \cdot K_{230} - 0.042 \cdot K_{255} \\ C_{af} = -0.001 \cdot K_{200} - 0.008 \cdot K_{230} + 0.331 \cdot K_{255} \end{cases} \quad (5.22)$$

Verilmiş maddənin UB-spektrləri miqdarı hesablamalar aparılmazdan əvvəl keyfiyyətə araşdırılır və 200, 230 və 255nm-də, uyğun olaraq, benzol, naftalin və fenantrenlərə aid udma zolağı maksimumları aydın müşahidə olunarsa, bu maksimumlara uyğun gələn spektral parametrlərin əsasında PAK birləşmələrinin miqdarı ya yuxarıda göstərilən sistemlər üzrə, ya da aşağıda göstərilən orta sistem üzrə hesablanır:

$$\text{III} \quad \begin{cases} C_{ab} = 0.212 \cdot K_{200} - 0.040 \cdot K_{230} - 0.063 \cdot K_{255} \\ C_{an} = -0.011 \cdot K_{200} + 0.163 \cdot K_{230} - 0.041 \cdot K_{255} \\ C_{af} = -0.002 \cdot K_{200} - 0.007 \cdot K_{230} + 0.332 \cdot K_{255} \end{cases} \quad (5.23)$$

C_{ab} , C_{an} , C_{af} - çəki faizləri ilə, uyğun olaraq, benzol, naftalin və fenantrenlərin strukturlarının miqdarıdır; $K_j = \frac{D_j}{cd}$, D_j - göstərilən birləşmələrdə PAK-ın udma maksimumlarına uyğun gələn optiki sıxlıqların qiymətləridir, c- nümunənin məhluldakı qatılığı q/l, d – təbəqənin qalınlığıdır-sm.

Molekulların hər birinin yalnız bir aromatik nüvə saxladığını hesab etsək, onda analiz edilən strukturlarda uyğun karbohidrogenlərin molyar faizlərlə miqdarı belə hesablanı bilər:

$$C_{\text{molyar.struktur}} = \frac{C_{\text{struktur}} \cdot M \cdot P}{M_{\text{struktur}}} \quad (5.24)$$

burada $C_{\text{molyar.struktur}}$ -strukturun molekulyar çəkisi; M- fraksiyanın molekul çəkisi, P - fraksiyada karbonun miqdarı (~0.87), M_{struktur} - strukturun molekul çəkisidir.

Təklif edilən üsul, nəiki, neft və neft fraksiyalarında aromatik karbohidrogenlərin təyin edilməsi üçün, o həm də dərindən təmizlənmiş parafin və yağlarda az miqdarda aromatik karbohidrogenlərin təyin edilməsi üçün yararlıdır [197]. Mövcud üsul (ГОСТ437-60) aromatik karbohidrogenlərin miqdarını 0.2-dən 2%-ə kimi dəqiqliklə təyin etməyə imkan verir.

Bu metoda əsasən UB-spektrofotometrin köməyiylə parafinlərdə də aromatik karbohidrogenlərin miqdarını 0.001%-ə kimi dəqiqliklə müəyyən etmək mümkündür (10 nis.% dəqiqliklə).

PAK-ın göstərilən metodikaya əsasən hesablanmış miqdarlarına aid bəzi misallar aşağıda verilmişdir [198 - 204].

Cədvəl 5.5

Suraxanı yüngül (quyu 75348) neftindən ayrılmış I–III qr.AK-da aromatik karbohidrogenlərin miqdarı

Aromatik karbohidrogenlər	I	II	III
Monotsiklik AK	31.6(1.54)	19.6(2.05)	20.6(2.5)
Ditsiklik AK	19.5(0.8)	25.7(2.45)	28.8(3.15)
Fenantrenlər	-	-	1.02 (0.29)
Cəmi	51.3	45.5	50.5

*Mötərizədə optiki sıxlqların qiymətləri verilmişdir.

Cədvəl 5.6

Ağır Suraxanı nefti və komponentlərində AK-ın UB- metodu ilə hesablanmış miqdarı

PAK, % küt.	Neft	Iqr.AK	IIqr.AK	IIIqr.AK	IVqr.AK
Benzollar (206)	4.3 (1.82)	20.1 (1.8)	18.7 (2.21)	17.4 (2.51)	15.2 (1.75)
Naftalinlər (226)	3,2 (1.55)	12.2 (0.9)	20.6 (2.62)	20.1 (3.05)	13.7 (1.07)
Fenantrenlər (255)	2,4, (0.46)	2.5 (0.5)	3.1 (0.3)	3.04 (1.65)	4.2 (0.1)
Antrasenlər (275)	Izi	-	Izi	4.1 (0.2)	6.1 (0.07)
Cəmi:	10.1	34.8	42.5	44.6	39.1

*Mötərizədə optiki sıxlqların qiymətləri verilmişdir.

Cədvəl 5.7

**Balaxanı (yağlı) nefti və onun aromatik qrup
karbohidrogenlərinin tərkibində olan aromatik
karbohidrogenlərin miqdarı**

№	Maddənin adı	Molekul çəkisi	Aromatik karbohidrogenlərin miqdarı,% küt.				
			Benzollar	Naftalınlar	Fenantrenlər	Antrasenlər	Ümumi miqdarı
							UB-spektroskopiya üzrə
1	Balaxanı nefti	284	9.2 (2.02)	5.2 (1.64)	1.3 (0.62)	0.9 (0.07)	16.5
2	I qr.AK	333	11.3 (1.43)	8.3 (1.13)	3.5 (0.46)	-	23.1
3	II qr.AK	525	13.1 (2.57)	10.5 (1.74)	8.2 (0.20)	4.6 (0.20)	36.6
4	III qr.AK	545	10.4 (0.70)	11.9 (1.49)	8.1 (0.29)	9.3 (0.21)	39.7
5	IV qr.AK	562	10.2 (1.82)	13.8 (1.96)	6.1 (1.62)	8.2 (0.20)	38.5
6	Qətran	600	8.2 (2.16)	14.1 (1.40)	3.3 (0.75)	3.4 (0.09)	29.7

*Mötərizədə AK məxsus udma zolaqlarına aid optiki sıxlıqların qiymətləri verilmişdir.

Cədvəl 5.8

**UB-spektral metodla Balaxanı ağır neftindən ayrılan aromatik
qrup karbohidrogenlərində olan AK-nin hesablanmış miqdarı**

Benzol və digər PAK-lar	Balaxanı ağır neftinin adsorbsiya üsulu ilə ayrılmış komponentləri.			
	Iqr.AK	IIqr.AK	IIIqr.AK	IVqr.AK
Benzollar, %küt.	17.4 (1.64)	16.2 (1.96)	14.2 (1.0789)	11.3 (0.4044)

Naftalinlər, %küt.	16.6 (1.47)	20.2 (2.73)	17.2 (1.5578)	13.2 (0.4656)
Fenantrenlər, %küt.	-	7.3 (1.8136)	8.1 (0.3702)	10.2 (0.3576)
Antrasenlər, %küt.	1.1	2.1 (0.091)	4.2 (0.2216)	6.7 (0.3312)
Cəmi: UB- spektroskopiya	35.2	43.8	44.7	42.3
Cəmi NMR- spektroskopiya	34	42	44	41
Cəmi İQ- spektroskopiya	34.1	42.5	44.4	41.7

Beşhəlqəli aromatik karbohidrogenlər- perilenlər ayrıca 435 nm-də təyin edilir. Perilenlərin konsentrasiyası (c %) 435 nm-də maddənin udma koeffisiyentini bu perilenin xüsusi udma koeffisiyentinə bölməklə təyin edilir. Bu spektral sahədə neft və neft məhsullarının digər aromatik karbohidrogenləri də udma qabiliyyətinə malikdirlər. Lakin onların miqdarı olduqca az olduğundan göstərilən spektral sahədə bu karbohidrogenlərin udmasını nəzərə almamaq olar.

Hesablamaların aparılması zamanı hər bir dalğa uzunluğunda beşhəlqəli aromatik birləşmələrin tədqiq edilən nümunələrin udma koeffisiyentinə təsiri nəzərə alınmalıdır. Bu uyğun gələn dalğa uzunluqlarında perilenin çəkisinin onun xüsusi udma koeffisiyentinə vurulması ilə həyata keçirilir. Perilenin təsirinin hesablanmış qiyməti uyğun gələn dalğa uzunluğunda nümunənin xüsusi udma koeffisiyentindən çıxılır. Belə bir üsul benzpirenlərə görə düzəlişlərin aparılmasında da tətbiq edilir.

Sonra kükürdə görə (əgər tədqiq edilən birləşmədə kükürd varsa) düzəliş aparılır. Aromatik kükürdtərkibli birləşmələr neft

və neft məhsullarının elektron udma spektrlərinə ciddi təsir göstərir. Tədqiqatlar göstərir [205, 206] ki, kükürdtərkibli krekinq qazoyllarının əksəriyyətində kükürdtərkibli birləşmələr dibenztiofen şəklində toplanmışdır. Uyğun gələn dalğa uzunluqlarında kükürdə görə düzəliş, məsələn, qazoyl halında, krekinq qazoylundan ayrılmış kükürdtərkibli konsentratların spektrlərinin əsasında aparılır. “Dibenztiofenin” konsentrasiyası (çəki % ilə) kükürdün faizinin 5,75 ədədinə vurulması ilə tapılır. Sonra hər bir dalğa uzunluğunda kükürdün təsiri hesablanır.

Bəşləqəli aromatik birləşmələrin və kükürdün təsirləri hesablandıqdan sonra verilmiş matrisa elementləri olan tənliklər sistemi təşkil edilir.

Yanacaqlarda naftalin, fenantren, antrasen, xrizen və piren strukturlarının miqdarının UB-metodu ilə təyin edilməsi üçün bir sıra hesablama metodlarından [204, 207 - 210] istifadə edilir. Bunun üçün reaktiv yanacaqlar ya absorbsiya metodu ilə sındırma əmsalları üzrə, ya da müəyyən qaynama temperaturları intervallarında [məsələn, 165-240°C (I fraksiya), 165-260°C (II fraksiya), 165-280°C (III fraksiya) və 195- 315°C (IV fraksiya)] fraksiyalara ayrılır və alınan fraksiyalar etalon həlledicilərin köməyiylə uyğun gələn müxtəlif konsentrasiyalar hazırlanmaqla 190 – 1100 nm spektral diapazonda, qalınlığı $d=1$ sm olan kvarts küvetdə UB-spektrofotometrə çəkilir. UB- spektrlər çəkildikdən sonra seçilmiş analitik dalğa uzunluqlarında məhlulun həllediciyə nisbətən optiki sıxlığının alınmış qiyməti spektrdən götürülür. Analitik nöqtələr olaraq naftalin, fenantren, antrasen, xrizen və piren karbohidrogenlərinə uyğun gələn 230, 255, 270, 338 və 375 nm dalğa uzunluqlarından istifadə edilir. Verilmiş dalğa uzunluqları üçün xüsusi udma əmsalı həll edilmiş neft fraksiyasının qatılığı (q/l) nəzərə alınmaqla (2) formuluna əsasən hesablanır. Naftalin (C_{Arn}), fenantren (C_{Arn}), antrasen (C_{Ara}), xrizen (C_{Arx}) və piren (C_{Arp}) karbohidrogenlərinin konsentrasiyalarının (küt.%) hesablanması üçün aşağıdakı tənliklər sistemindən istifadə edilir:

$$\left. \begin{aligned} C_{\text{Arn}} &= 0,157 \cdot K_{230} - 0,028 \cdot K_{255} - 0,027 \cdot K_{270} - 0,187 \cdot K_{338} - 0,133 \cdot K_{375} \\ C_{\text{Arf}} &= -0,001 \cdot K_{230} + 0,385 \cdot K_{255} - 0,168 \cdot K_{270} + 0,073 \cdot K_{338} - 6,6 \cdot K_{375} \\ C_{\text{Arx}} &= -0,014 \cdot K_{230} - 0,092 \cdot K_{255} - 0,292 \cdot K_{270} - 0,221 \cdot K_{338} + 1,752 \cdot K_{375} \\ C_{\text{Arp}} &= 0,001 \cdot K_{230} - 0,002 \cdot K_{255} - 0,009 \cdot K_{270} + 0,796 \cdot K_{338} - 0,617 \cdot K_{375} \\ C_{\text{Ara}} &= 0,003 \cdot K_{255} - 0,008 \cdot K_{270} - 0,038 \cdot K_{338} + 2,763 \cdot K_{375} \end{aligned} \right\} (5.25)$$

Monoaromatik karbohidrogenlərin ümumi miqdarı (küt.%) belə təyin olunur:

$$C_{\text{Arb}} = C_{\text{Ar}} - C_{\text{Arn}} - C_{\text{Arf}} - C_{\text{Arx}} - C_{\text{Arp}} - C_{\text{Ara}} \quad (5.26)$$

Qeyd edək ki, neft və onun komponentlərinin tədqiqi zamanı analitik nöqtələrin seçilməsi böyük diqqət tələb edir. Məsələn, naftalin karbohidrogenləri model kimi götürüldükdə onların udma zolağı maksimumları 221-230 nm diapazonda yerləşir. Lakin neftin komponent tərkibindən asılı olaraq analitik nöqtələrin yerində sürüşmə ola bilər. Məsələn, neftin qazoyl komponentinin tərkibində alkilnaftalinlər üstünlük təşkil etdiyindən, analitik nöqtə kimi 221 nm və 224 nm-dən istifadə edilir.

Neft və neft məhsullarında analizlərin yerinə yetirilməsi üçün bir sıra standart metodlar [207-209, 211-214] da mövcuddur.

Təklif edilən metodlarla aparılan hesablamalara sərf edilən zamanı azaltmaq və səhvlərə yol verməmək üçün proqramlaşdırma aparılmışdır ki, bu uyğun gələn analizlərdə hesablamaların daha dəqiq və düzgün yerinə yetirilməsinə səbəb olur.

5.1.8. Reaktiv mühərrik yanacaqlarında naftalin karbohidrogenlərinin miqdarının təyin edilməsinin xüsusi metodu

UB- spektroskopiyanın köməyiylə reaktiv mühərrik yanacaqlarında naftalin karbohidrogenlərinin miqdarının təyin edilməsi üçün [208] metodundan istifadə edilir.

Bu metoda əsasən yanacaqda (q.s.250°C) naftalin karbohidrogenlərinin ümumi miqdarı çəki faizi ilə (X_1) aşağıdakı formul üzrə hesablanır:

$$X_1 = \frac{D \cdot 100}{28,7 \cdot c} \quad (5.27)$$

D – analiz edilən yanacağın və ya onun məhlulunun izoqonda $\lambda=285$ nm-də optiki sıxlığıdır. 28,7 qaynama sonu 250°C olan yanacağa uyğun gələn naftalin karbohidrogenlərinin udma koeffisiyentlərinin orta qiymətidir, l/q-sm (analiz qalınlığı 1 sm olan kvarts küvetdə yerinə yetirilir).

c – tədqiq olunan məhlulda yanacağın qatılığı, q/l (təmiz yanacaq üçün qatılıq 1 litr yanacağın q-la çəkisidir).

Qaynama sonu 315°C olan yanacaqda naftalin karbohidrogenlərinin ümumi miqdarı aşağıdakı formulla hesablanır:

$$X_2 = \frac{D \cdot 100}{33,9 \cdot c} \quad (5.28)$$

D – yuxarıda göstərilən mənanı daşıyır; 33,9 qaynama sonu 315°C olan naftalin karbohidrogenlərinin udma koeffisiyentlərinin orta qiymətidir, l/q-sm.

5.1.9. Neftlərdə asfaltenlərin miqdarının təyin edilməsinin ekspress metodu

Neft asfaltenləri xüsusi maraq kəsb etdiyindən, fəsil III qeyd edildiyi kimi, alimlər tərəfindən müxtəlif metodların köməyi ilə uzun müddətdir ki, ətraflı öyrənilir [115, 123, 126, 128, 210, 215-218]. Bu metodlardan biri də neftlərdə asfaltenlərin miqdarının təyin edilməsinin ekspress metodudur.

Neftdə asfaltenin keyfiyyətə təyin edilməsi üçün onun 900 nm-də qeydə alınan udma intensivliyindən istifadə edilir. Metod bu dalğa uzunluğunda asfaltenin udma koeffisiyentinin onun spirt-benzol qətranınındakı udma koeffisiyentindən bir tərtib, neftin digər komponentlərinin udma koeffisiyentlərindən isə iki tərtib böyük olmasına əsaslanır. Neftin udma spektrində 900 nm dalğa uzunluğu maksimumunda işıq kvantları əsasən asfalten

molekulları tərəfindən udulur. Bu zaman spirtobenzol qətranında udulmaya görə düzəliş neftlərdə asfalten və qətranın orta statistik nisbəti nəzərə alınmaqla yerinə yetirilir. Əgər lazım olarsa, qətranın mövcud olması ilə əlaqədar olan xətanın tamamilə aradan qaldırılması məqsədilə əlavə olaraq deasfaltlaşdırılmış neftin optiki sıxlığı təyin edilir.

Neftdə asfaltenlər aşağıdakı kimi təyin olunur:

1. Spirt-benzol qətranının miqdarına görə hesabi düzəliş daxil edilməklə.

Təqribən 100 mq neft 10 ml xloroformda həll edilir. UB-spektroskopiya metodu ilə məhlulun udma spektri çəkilir və 900 nm dalğa uzunluğu maksimumuna uyğun gələn optiki sıxlığın qiyməti götürülür (küvetin qalınlığı 1 sm, etalon maddə xloroformdur). Əgər optiki sıxlığın ölçülmüş qiyməti 0.1 – 0.7 intervalından kənara çıxarsa, onda bunun qarşısının alınması üçün məhlulun konsentrasiyası korreksiya olunur (optiki sıxlıq məhlul təbəqəsinin qalınlığı və konsentrasiyası ilə düz mütənasibdir).

Analiz edilən neftdə asfaltenlərin miqdarı (çəki faizi ilə) aşağıdakı kimi hesablanır:

$$C_a = \frac{100 D}{(K_a + K_{sb}) \cdot C_{neft} \cdot d} - \frac{B K_{sb}}{K_a + K_{sb}} \quad (5.29)$$

Burada, D -optiki sıxlıq; $K_a + K_{sb}$ - 900 nm udma nöqtəsində asfalten və spirtobenzollara uyğun gələn qrup (udma) koeffisiyenti ($l \text{ q}^{-1} \text{ sm}^{-1}$); C_{neft} – neft məhlulunun konsentrasiyası (q/l); d – neft təbəqəsinin qalınlığı; A və B neftlərdə spirtobenzol qətranlarının miqdarı ilə (C_{sb}) asfaltenlərin miqdarı (C_a) arasındakı asılılığı xarakterizə edən koeffisiyentlərdir, bu miqdarlar arasındakı asılılıq aşağıdakı tənliklə ifadə olunur:

$$C_{sb} = AC_a + B \quad (5.30)$$

Müxtəlif mənşəli 40 kimi neft nümunəsinin asfalten və qətranlarının tədqiqinin nəticəsində, uyğun olaraq, $K_a = 0,72 l \text{ q}^{-1} \text{ sm}^{-1}$ və $K_{sb} = 0,075 l \text{ q}^{-1} \text{ sm}^{-1}$ qiymətləri alınmışdır. Burada A və B – koeffisiyentlərinin orta qiymətləri, uyğun olaraq, 1,9 və 6,0-dır.

Analiz edilən nümunə təbəqəsinin qalınlığı 1 sm, neft məhlulunun qatılığı 10 q/l olduqda (əgər A və B koeffisiyentlərinin yuxarıda təyin edilmiş qiymətləri götürülsə) (5.29) tənliyi sadə bir şəkil alır:

$$C_a = 11,6D - 0,52 \quad (5.31)$$

Bu ifadədən istifadə etməklə neftdə asfaltenlərin miqdarını UB-spektroskopiya metodunun köməyiylə hesablamaq olar.

Asfaltenlərin miqdarı analizi aparılan zaman **xətanın qiyməti** aşağıdakı faktorlarla təyin olunur:

-hər bir neft üçün asfalten və qətranların udma (qrup) koeffisiyentlərinin bu komponentlərin faktiki koeffisiyentlərindən fərqlənməsi ilə;

-benzol qətranlarının udmasının nəzərə alınmaması ilə.

Xətanın ümumi orta qiyməti (nisbi), əgər $C_a \geq 1,5\%$ -sə, 0,2-dən artıq olmamalıdır. C_a -nın kiçik qiymətlərində xəta böyüyür, bu halda hesablama mənfi qiymətlər verə bilər. Beləliklə, analizin bu üsulu $C_a \geq 1,5\%$ qiymətləri üçün tətbiq edilə bilər (əks halda $C_a < 1,5\%$ göstərilir və konkret rəqəm verilmir).

Qeyd. 900 nm dalğa uzunluğuna uyğun gələn nöqtədə bütün optiki/grup koeffisiyentlər asfalten və qətranların individual nümunələrinə aid koeffisiyentlərin orta qiymətləri götürməklə alınır.

Optiki sıxlıq yalnız asfaltenlərlə əlaqədardırsa, onda onların miqdarının hesablanması üçün aşağıdakı ifadədən istifadə edilir:

$$C_a^{\text{maks.}} = \frac{100 D}{K_a \cdot C_{\text{neft}} \cdot l} \quad (\text{çəki \%}) \quad (5.32)$$

5.1.10. Neftdən qətranı çıxartmaqla asfaltenlərin təyini

Müxtəlif mənşəyə malik olan neftlərdə asfaltenlərin təyini üçün başqa bir üsul qətranın udması ilə xarakterizə olunan xətanın

tam aradan qaldırılmasıdır. Bu üsul tərkibində asfaltenlərin miqdarı az (1,5%-dən az) olan neftlərə tətbiq edilir.

§5.1.8-də göstəriləni kimi, neftin xloroformlu məhlulu və bundan başqa, əlavə olaraq petrolei efirində təxminən 20 q/l qatılıqlı 10 ml neft məhlulu hazırlanır. Hazırlanmış məhlul otaq temperaturunda 24 saat saxlanılır (bu zaman asfaltenlərin çökməsi baş verir) və sonra filtr kağızından süzülür və süzüntüdən sonra filtr kağızında qalmış çöküntüdə asfaltenlərin mikrosuspenziyasının çökməyən hissəsi toplanır. Bu çöküntüdə asfaltenlərlə birlikdə müəyyən miqdarda qismən qətranın, parafin karbohidrogenlərinin və neftin digər komponentlərinin olması, praktiki olaraq, analizin nəticələrinə təsir etmir. Çünki çökmüş “əlavə” komponentlərin ümumi optiki sıxlığı asfaltenlərin optiki sıxlığına nisbətən olduqca kiçikdir.

Asfaltenlərin miqdarının (C_a) hesablanması aşağıdakı formula həyata keçirilir:

$$C_a = \frac{D_x - D_e m \cdot n}{0,01 C_n K_a} \quad (5.33)$$

burada D_x - neftin xloroform məhlulunun optiki sıxlığı; D_e - neftin efir məhlulunun optiki sıxlığı; $m = C_n / C_n'$; $n = l_x / l_e$; l_x , l_e , uyğun olaraq, neftin xloroform və efir məhlullarının qatılıqlarıdır.

Neftlərdə asfaltenlərin miqdarının təyin edilməsinin bu üsulunda ümumi nisbi udma yalnız asfaltenlərin udmasının və faktiki koeffisiyentlərin fərqi ilə təyin edilir. Onun orta qiyməti 0,2-dən böyük deyil.

Analizin bu variantı neftlərdə asfaltenlərin C_a miqdarını 0, 2% qatılıqlı məhlullarda təyin etməyə imkan verir (məhlulun qatılığı daha kiçik olduqda neftin konsentrasiyasının olduqca artırılması tələb olunur ki, bu C_{neft} -in təyin edilməsində xəyata səbəb olur).

Kifayət qədər dəqiq nəticənin alınması üçün neftin optiki sıxlığının C_a -dan asılılıq qrafikindən də istifadə etmək olar. Bu halda analizin dəqiqliyi artır.

5.1.11. Aromatik nüvənin yan zəncirində karbon atomlarının sayının təyin edilməsi

Benzol, naftalin və fenantren karbohidrogenlərinin təyin edilməsi zamanı aromatik həlqələrin (C_a) və ona uyğun gələn aromatik karbohidrogenlərin (C_y) miqdarları hesablanır, onların fərqi əvəzedicilərin miqdarını verir:

$$\Delta = C_y - C_a \quad (5.34)$$

Yan zəncirdəki karbon atomlarının sayını aşağıdakı formullara əsasən təyin etmək olar:

$$\begin{aligned} n_{cb} &= \frac{6 \cdot \Delta_b}{C_{ab}} ; & n_{cf} &= \frac{14 \cdot \Delta_f}{C_{af}} \\ n_{cn} &= \frac{10 \cdot \Delta_n}{C_{an}} ; & & \end{aligned} \quad (5.35)$$

burada Δ_b, Δ_n və Δ_f , uyğun olaraq, benzol, naftalin və fenantren həlqələrinin əvəzedicilərinin faizlə miqdarıdır.

5.1.12. Orta kütləli qətran molekulunda müyyən struktura malik olan aromatik həlqələrin sayının hesablanması

Neftin emalı zamanı alınan yüksəkmolekullu qalıqların (tullantıların) utilizasiya edilməklə, səmərəli və məqsədyönlü istifadəsi neftlərdən selektiv-ekstraksiya yolu ilə alınan nativ qətranların struktur-qrup tərkibinin təyin edilməsini tələb edir və bu qoyulan problemin olduqca aktual olduğunu göstərir. Qətran nümunələrinin 190-1100 nm spektral UB-görünən sahələrdə tədqiqi onların udma əyrilərinin ağır neft qalıqlarının udma əyrilərinə oxşar olduqlarını göstərir. Belə ki, tədqiqatların aparılması zamanı $\lambda=204$ nm, 230 nm, 254-263 nm-də bir sıra xarakterik piklər qeydə alınır. Qətranların miqdarı analizi aromatik həlqələrin

(benzolların, naftalinlərin, fenantrenlərin) faizlə miqdarının hesablanması ilə məhdudlanır, çünki uyğun karbohidrogenlərin miqdarının hesablanmasının sonrakı mərhələsi bu qruplardan hər birinin yalnız bir molekulda olmasını tələb edir ki, qətranlarda bu nöqtəyi-nəzərə riayət edilmir. Aromatik həlqələrin miqdarı üzrə olan məlumatlardan və həmçinin, qətranların molekul çəkilərinin qiymətlərindən istifadə etməklə bir molekuldakı benzol, naftalin və fenantren həlqələrinin miqdarı (n_x) aşağıdakı formul üzrə hesablanır:

$$n_x = \frac{M_c \cdot C_a}{100 \cdot W_x} \quad (5.36)$$

W_x – uyğun gələn aromatik həlqənin çəkisidir.

Ağır neft qalıqlarından səmərəli surətdə istifadə edilməsi problemi və ekoloji məsələlərlə əlaqədar olaraq UB-spektroskopiyanın köməyiylə maddələrin struktur-qrup tərkibinin öyrənilməsi spektral tədqiqatlar sahəsində mühüm yerlərdən birini tutur. Məsələn, bu növ tədqiqatlardan Az. MEA-nın Neft-kimya Prosesləri İnstitutunun “Neft lüminoforları və fotokimya” laboratoriyasının alimləri tərəfindən artıq 1985-ci ildən bəri aparılan tədqiqatları göstərə bilərik [218-225]. Göstərilən laboratoriyanın alimləri tərəfindən neftin təkrar emalı proseslərindən (katalitik krekinq və piroliz prosesləri) alınan ağır qazoyl fraksiyasının əsasında neft lüminoforları işlənib hazırlanmışdır ki, bu maddələr sintetik lüminoforlara nisbətən daha ucuz və asan başa gəlməklə yanaşı, işıq kvantlarını geniş spektral diapazonda (190-550 nm) udma imkanına malik olduqlarından, məqsədyönlü olaraq müxtəlif məqsədlər üçün tətbiq olunurlar. Aparılan tədqiqatların və araşdırmaların nəticəsində neft lüminoforlarının geniş tətbiq edilmiş sahələri müəyyən edilmişdir: bu lüminoforlar Günəş enerjisi akkumulyatorları, ionlaşma potensialı böyük olan maddələr, məsələn, parafinlər, spirtlər və s. üçün fotosensibilizatorlar, fotooksid-

ləşmə proseslərinin qarşısının alınması üçün inhibitorlar, təbii boya maddələri və s. kimi tətbiq oluna bilirlər. Neft lüminoforları artıq Rusiyanın və Azərbaycanın 20-dən artıq müəssisəsində sınaqdan keçirilmiş və tətbiqini tapmışdır.

Ağır neft qalıqlarının emalı sahəsində qarşıya qoyulan bütün məsələlərin həlli bilavasitə UB-spektral tədqiqatlarla əlaqədardır ki, bu tədqiqatların sırasında qətran və asfaltinlərin xüsusiyyətlərinin öyrənilməsi, həm nəzəri, həm də praktiki nöqteyi-nəzərdən xüsusi əhəmiyyət kəsb edir.

5.1.13. Neftlərdə metalporfirinlərin təyin edilməsi metodu

Neftlərdə metalporfirinlərin (MP) udma spektrlərində görünən spektral sahədə bir sıra xarakterik udma zolaqları qeydə alınır, bu zolaqların analizi neftlərdə müxtəlif növ metal porfirinləri aşkar etməyə və hesablamağa (vanadium, nikel və s. metal kompleksləri) və bəzi hallarda isə porfirin nüvəsinin strukturunu təyin etməyə imkan verir. Miqdarı hesablama aparılmamışdan əvvəl porfirinlərin dəqiq miqdarının təyin edilməsi üçün tədqiq edilən neft qətranlarından təmizlənməlidir, çünki qətranlar neftin UB-spektrlərində fonun artmasına səbəb olur ki, bu da uyğun gələn spektral rəqəmlərin (məsələn, optik sıxlıq, ekstinksiya və s. aid) dəqiq götürülməsini çətinləşdirir.

Tədqiq edilən neftin qətrandan ayrılması əvvəlcə selektiv-ekstraksiya yolu ilə yerinə yetirilir. Əgər analizlərin daha dəqiq aparılması tələb edilərsə, ekstraksiya olunmuş MP xromotoqrafik təmizlənməyə məruz qalır. Sonuncu təmizlənmənin aparılması zamanı ümumi MP fraksiyası uyğun metal kompleksinə (məsələn, vanadium, nikel və s.) ayrılır ki, bu da verilmiş maddənin tam və dəqiq təyin edilməsinə imkan yaradır.

MP elektron udma spektrləri UB-spektrofotometrin köməyi ilə >500 nm spektral sahədə qeydə alınır. Məhlulun dəqiq qatılığı və analiz aparılan küvetin qalınlığı elə seçilir ki, optik sıxlıq 0,4-0,8 arasında dəyişsin.

İstifadə edilən metod istənilən vanadium (nikel) kompleksinin α udma zolağının [193] ekstinksiya koeffisiyentinin, uyğun gələn, etioporfirin kompleksinin vanadium (nikel) udma zolağının ekstinksiya koeffisiyentindən fərqlənməməsi haqqında olan ehtimala əsaslanır. [193] işinə uyğun olaraq, hesablamalar 500-600 nm spektral sahədə aparılır: porfirinlərin udma maksimumlarının (574 nm- vanadiumporfirinlərin α -udma zolağı, 553 nm – nikelporfirinlərin α -udma zolağı və 535 nm- vanadiumporfirinlərin β -udma zolağı) qeydə alındığı spektral sahədə uyğun fon əyrisi çəkilir və bu əyriyə göstərilən udma maksimumlarından perpendikulyar endirilir və optiki sıxlığın həqiqi qiymətini tapmaq üçün tədqiq edilən neft maddəsinin spektrində metalporfirinə uyğun gələn maksimal udma nöqtəsinə aid optiki sıxlığın qiymətindən fona aid optiki sıxlığın qiyməti çıxılır (D-nin həm neftə, həm də fona aid qiyməti eyni dalğa uzunluğunda – λ_{maks} . götürülür) və aşağıdakı formulalara əsasən porfirinlərin tədqiq edilən neftdə olan miqdarı hesablanır:

$$C_{\text{vp}} = \frac{4.76 \cdot D_{574}}{c \cdot d} ; \quad C_{\text{np}} = \frac{3.15 \cdot D_{553}}{c \cdot d} \quad (5.37)$$

Burada C_{vp} (C_{np}) – vanadiumporfirin (VP) və nikelporfirinin (NP) mq/100q-la qatılığı; D_{574} (D_{553})- analitik zolağın maksimumunda optiki sıxlıqdır.

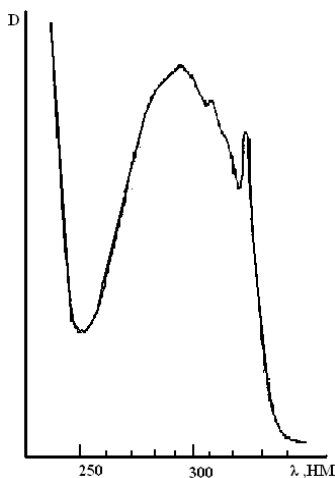
5.1.14. α - və β - Naftolların miqdarı analizi

Az.MEA-nın NKPI-nun “Neft lüminoforları və fotokimya” laboratoriyasının UB-spektroskopiya qrupunun alimlərinin qarşısında duran əsas məsələlərdən biri də reaksiya qarışıqlarında α - və β - naftolların təyin edilməsi üçün metodun hazırlanması, alınan və istifadə edilən α - naftolların təmizliyinin təyin edilməsi

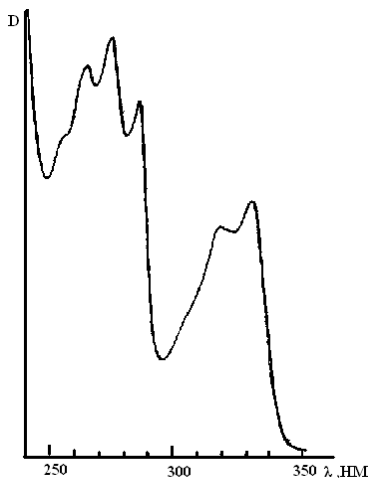
olmuşdur. Bu məqsədlə α - və β -naftolların miqdarı analiz edilməsi üçün mövcud olan metodlar bir-biri ilə müqayisə edilmişdir ki, bu müqayisə spektrofotometrik metodların əksəriyyətinin rəngli maddələrin fotometriyasına əsaslandığını göstərir [226 - 232]. Müəyyən edilmişdir ki, analiz edilən birləşmələrin, o cümlədən də, α - və β -naftolların, optiki sıxlığının bilavasitə ölçülməsi ona uyğun gələn udma zolağına əsasən aparılmır, tədqiq edilən nümunə elə bir şəkildə işlənir ki, nəticədə rəngli maddələr alınır. Sonra alınmış məhlulun optik sıxlığının qiymətindən istifadə edilir. Bütün bu metodlar olduqca çox mürəkkəbdir, belə ki, maddə üzərində əlavə işlənilmə, adətən, uzun zaman və əmək tələb edir.

Adı çəkilən laboratoriyanın alimləri UB-spektral sahədə α - və β -naftolların xarakterik udma zolaqlarına əsasən onların miqdarının bilavasitə müəyyən edilməsi üçün metod işləyib hazırlamışlar [197]. Bu məqsədlə təmiz α - və β -naftolların UB-spektrlərindən istifadə edilmişdir (şək. 5.10 və 5.11). Bu spektrlərdən naftolun izomerlərinin spektral xarakteristikalarının özünəməxsus xüsusiyyətlərinin nəzərə çarpması bizə yeni miqdarı analiz metodunu işləyib hazırlamağa imkan verdi. Şək.5.11-dən görünüyü kimi, β -naftolun udma spektri daha uzundalğalı spektral sahəyə yerini dəyişmişdir ki, bunun nəticəsində onun ən uzundalğalı udma zolağı ($\lambda_{\text{maks.}}=331,5 \text{ nm}$) α - naftolun udma zolağına nisbətən zəif udma oblastına düşür. α -Naftolun, öz növbəsində, uzundalğalı spektral sahədə olduqca ensiz, xarakterik udma zolağı ($\lambda_{\text{maks.}}=324 \text{ nm}$) vardır (şək.5.10). Bu udma zolağından analitik zolaq kimi istifadə etmək olar. Hesablamalar aşağıdakı tənliklər sistemi vasitəsilə yerinə yetirilir:

$$\left. \begin{aligned} K_{324} &= 24,8 \cdot C_{\alpha\text{-H}} + 13 \cdot C_{\beta\text{-H}} \\ K_{331,5} &= 2,5 \cdot C_{\alpha\text{-H}} + 16,7 \cdot C_{\beta\text{-H}} \end{aligned} \right\} (5.38)$$



**Şəkil 5.10. α - naftolun
UB- udma spektri**



**Şəkil 5.11. β - naftolun
UB- udma spektri**

Metod süni qarışıqlardan istifadə edilərək yoxlanılmış və zavod məhsullarına tətbiq edilmişdir. Təyin edilmə zamanı xəta α -naftol üçün 0,5-2 %, β -naftol üçün 1-13 %-dir.

Analizin aparılması üçün aşağıdakı ardıcılığa riayət edilməsi tövsiyyə edilir:

1. Nümunə (0,03-0,04q) tutumu 20 ml olan təmiz şüşə kolbaya tökülür.

2. Bu kolbaya 15 ml etil spirti əlavə edilir və alınan məhlul qalınlığı 0,0097 sm olan şəffaf kvarts küvetə tökülərək, UB-spektrofotometrin pəncərəsinin qarşısına yerləşdirilir. Etalon küvetə həlledici-etil spirti tökülür və bu etalon maddə UB-spektrofotometrin digər pəncərəsinin qarşısına qoyulur.

3. Analitik dalğa uzuluqlarında: D_{234} və $D_{331,5}$ optik sıxlıqları $D = \lg \frac{T_0}{T}$ əsasən təyin edilir.

Burada T_0 -etalonun- həlledicinin (etil spirtinin), T isə tədqiq edilən nümunənin işıq şüalarını maksimal buraxma qiymətləridir.

Xüsusi udma koeffisiyenti aşağıdakı formulla təyin edilir:

$$K_{\lambda} = \frac{D}{c \cdot d} \quad (5.39)$$

Burada c- məhlulda nümunənin q/l-lə qatılığı, d- küvetin qalınlığıdır.

4. K_{λ} -nın belə bir şəkildə tapılmış qiymətləri (5.38) tənliyində yerinə qoyulur və tənlik $C_{\alpha-H}$ və $C_{\beta-H}$ əsasən həll edilir, alınan qiymət 100-ə vurularaq nümunədə α -naftolun və β -naftolun faizlə miqdarı tapılır.

5.1.15. Parafinlərdə aromatik karbohidrogenlərin kütlə payının təyin edilməsi

[233] standartı maye parafinlərdə (190 - 365⁰C) karbamid deparafinsizləşdirmə qurğusunda və seolit üzərində adsorbsiya metodu ilə ayrılmaqla alınan aromatik karbohidrogenlərin miqdarının (0,005-5,0%) spektrofotometrik təyin edilməsi üçün nəzərdə tutulub.

Parafinlərdə aromatik karbohidrogenlərin faizlə miqdarının təyin edilməsi üçün aşağıdakı ifadədən istifadə edilir:

$$X = \frac{D \cdot n}{\rho \cdot K \cdot d \cdot l g e} \cdot 100 \quad (5.40)$$

burada D-parafin və ya onun məhlulunun optiki sıxlığı;
n – həllölmələrin sayı (həll edilməmiş parafinlər üçün n=1-dir);
K- udma əmsalıdır ($\text{dm}^3 \cdot \text{q}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$).

Parafinin optiki sıxlığının təyin edilməsi üçün işçi küvetə filtrdən keçirilmiş parafin tökülür, onun UB-spektri çəkilir (analiz edilən maddənin spektrinin müqayisə ediləcəyi etalon maddə üçün küvet boş götürülür). Bu zaman əgər optiki sıxlıq 0,8-dən böyükdürsə, mütləq parafin nümunəsinin məhlulu hazırlanmalıdır. Bunun üçün həcmi 10 sm^3 olan kolbaya pipetka ilə 4 sm^3

parafin tökülür və sonra həlledici ilə yuyulur və yenidən həmin kolbaya tökülür, həlledici əlavə edilməklə məhlulun həcmi kolbanın işarələnmiş yerinə çatdırılır. Həllolmaların sayı 2,5-dir. Hazırlanmış məhlul yavaş-yavaş qarışdırılır. Parafinin həll edilməsi məqsədilə həcmi 25 sm^3 olan kolbadan istifadə edilir.

Parafinin sıxlığı ГОСТ 3900-85, q/dm^3 -la təyin edilir; udan maddə təbəqəsinin qalınlığıdır, sm ; $\lg e = 0,43$ -ə bərabərdir. Buna misal gətirək:

1. Əgər parafinin sıxlığı 760 q/dm^3 ; durolun udma əmsalı $K_{\text{dur.}} = 10,9 \text{ dm}^3 \cdot \text{q}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$; işıq udan təbəqənin qalınlığı 1 sm -sə, onda həll edilməmiş, təmiz parafin üçün optiki sıxlıq $0,24$ olduğundan, aromatik karbohidrogenlərin kütləsi tədqiq edilən parafində belə olar:

$$X = \frac{0,24 \cdot 100}{10,9 \cdot 760 \cdot 1 \cdot 0,43} = 0,0067\% \quad (5.41)$$

Analiz təkrarlanaraq orta qiymət götürülür.

2. Əgər təmizlənmiş, həll olunmamış parafinin optiki sıxlığı $0,8$ -dən böyükdürsə, bu məhluldan (məhlul A) 1 sm^3 pipetka ilə götürülür və həcmi 10 sm^3 olan kolbaya tökülür və hər dəfə pipetka həlledici ilə yuyulur, sonra məhlulun həcmi uyğun həlledici tökülərək, kolbadakı işarəyə kimi artırılır (B məhlulu) və məhlul bircinsliliyin təmin olunması üçün qarışdırılır. Sonra parafin məhlulu kvars küvetə tökülərək onun udma spektri çəkilir. Əgər B məhlulunun optiki sıxlığı yenidən $0,8$ -dən böyük olarsa, onda həllolma prosesi optiki sıxlığın $0,8$ -dən kiçik olan halı alınana kimi yenidən təkrarlanır.

Bu halda parafin nümunəsi $2,5$ dəfə həll olunur və yenidən məhlulun UB-spektri şəkilir və spektrdən optiki sıxlığın qiyməti götürülür, bu qiymət $0,40$ -a bərabərdir. Aromatik karbohidrogenlərin parafində miqdarının kütlə miqdarı aşağıdakı kimi hesablanır:

$$X = \frac{0,40 \cdot 100 \cdot 2,5}{1 \cdot 760 \cdot 10,9 \cdot 0,43} = 0,028\% \quad (5.42)$$

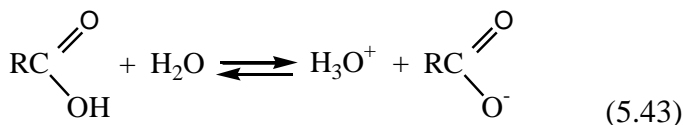
Analiz bir neçə dəfə təkrarlanır və təkrar təyin edilmədən sonra alınan nəticələrin orta qiyməti götürülür.

5.1.16. Turşu və əsasların dissosiasiya sabitinin təyini

UB-spektroskopiyanın köməyiylə turşu və əsasların dissosiasiya sabitini təyin etmək olar [234]. Karboksil və hidrosil funksional qruplarına malik olan üzvi birləşmələrin elektron spektrləri, təbii ki, mühitdə olan hidrogen ionlarının konsentrasiyasından asılıdır.

Turşu ədədinin pH-ın qiymətləri müxtəlif olan mühitlər üçün dissosiasiya əmsalının spektroskopik təyini udma spektrlərində baş verən dəyişikliklərin izlənməsinə əsaslanır.

Üzvi maddələrin suda dissosiasiyasını aşağıdakı kimi təsvir etmək olar:



Kütlə qanununa əsasən durulaşdırılmış məhlulda dissosiasiya əmsalı uyğun gələn ionların konsentrasiyası vasitəsilə aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$K = C_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot \frac{C_{\text{RCOO}^-}}{C_{\text{RCOOH}}} \quad (5.44)$$

$$-\lg K = C_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot \lg \left(\frac{C_{\text{RCOO}^-}}{C_{\text{RCOOH}}} \right) \quad \text{və} \quad (5.45)$$

$$pK = pH + \lg \left(\frac{C_{\text{RCOO}^-}}{C_{\text{RCOOH}}} \right) \quad (5.46)$$

Tənlikdən göründüyü kimi, əgər mühitdə pH və RCOOH və RCOO⁻ qatılıqları məlumdursa, onda pK-nı hesablamaq olar.

UB-spektroskopiya C_{RCOOH}/C_{RCOO⁻} nisbətinin təyin edilməsində tətbiq edilir. Nisbətən zəif turşular və əsaslar üçün pH-ın qiyməti elə seçilir ki, maddə ya turşu, ya da əsas olsun.

Məsələn, turşularda RCOOH (pH>7)-in UB spektrində D_{RCOO⁻} maksimumu RCOO⁻ anionunun udmasına, pH<7 olduqda isə ilkin maddənin udma spektrində D_{RCOOH} maksimumu RCOOH-in udmasına uyğundur. pH müntəzəm olaraq dəyişdikdə (məsələn, qələvi mühitindən turş mühitə keçdikdə) maddə iki formada mövcud olur və müşahidə edilən udma zolağı və uyğun olaraq optik sıxlığın qiyməti maddənin hər iki formasının udmasından asılı olur. Əgər maddənin müəyyən qatılığı üçün optik sıxlıqlar: D_{RCOOH} və D_{RCOO⁻} məlumdursa, onda pH-ın istənilən qiymətində nisbi qatılığı hesablamaq olar.

Qələvilərin dissosiasiya əmsalı da analoji şəkildə hesablanır [236].

5.1.17. UB-spektroskopiyanın köməylə ionların təyin edilməsi

Biz artıq qeyd etdiyimiz kimi, müxtəlif obyektlərin (məsələn, əcazalıq preparatlarının, mürəkkəbin, neft və neft məhsullarının və s.) tərkibinin təyin edilməsi üçün UB-spektrofotometrlərdən istifadə etmək olar. Hal-hazırda bu cihazların və tətbiq edilən metodikaların getdikcə təkmilləşdirilməsinin sayəsində külli miqdarda metal ionlarını aşkar etmək mümkün olmuşdur. Buna aid bir sıra misalları göstərə bilərik: flüoridin iştirakı ilə porfirinin Sc(3+) dimer struktur əmələ gətirmə qabiliyyətini [236], C₁₈ disklərində Hg(2+)-in n-sulfobenzilidentifodaninlə kompleksini [237], turş mühitdə (100°C) Ru(3+)-ün kalium bromatın “metilen yaşılı” ilə katalitik oksidləşməsindən alınan kompleksi [238] və s. Bu birləşmələr UB-spektroskopiya metodunun köməylə tədqiq edilərək, onların tərkibində olan metal kationları analiz edilmişdir.

Metal kationlarını elektron udma spektrlərinin köməyiylə təyin etmək üçün yeni metodikalar işlənib hazırlanır. Məsələn, [239] işinin müəllifləri volframın W(6+) kationunu təyin etmək üçün R:n-PBPCl=1:1 (burada R-qırmızı pirroqolol, n-PBPCl isə n-polibenzolpiridin xloriddir) kompleksi analiz edilmişdir. Kompleksmələgəlmə fosforturşu mühitində - 0,1÷0,5 qatılıqlı ortofosfor turşusunda öyrənilmişdir: W(6+) $\lambda = 570$ nm-də aşkar edildiyi halda, W(3+) uyğun udma maksimumunun yeri W(6+) –ya uyğun udma maksimumunun yerindən 100 nm-ə kimi fərqlənir.

[240] işinin müəllifləri nitrit-ionların miqdarını ətraf mühitdə təyin etmək üçün 9 yeni metodika işləyib hazırlamışlar. Metodikalar zəif natrium xlorid mühitində sulfonilamidin, sulfadoksinin və ya sulfametoksazolun oksidləşdirilməsinə və oksidləşmə məhsullarının fenoksazinlə, 2-xlorfenoksazinlə və ya 2-triflüor-metilfenoksazinlə stabil, qırmızı rəngli törəmələr əmələ gətirməsinə əsaslanır. Son birləşmələrin udma maksimumları 530-540 nm-də qeydə alınır. Dərəcələmə qrafiki 0,13-1,60 mq/ml diapazonunda xəttidir.

[241] işində bis(salisilaldehyd)-o-fenilendiamindən istifadə edilməklə sənaye obyektlərində, ətraf mühit obyektlərində, bioloji obyektlərdə və torpaq nümunələrində kobaltın UB-spektroskopiya vasitəsilə təyininə bəhs edilir. Müəyyən edilmişdir ki, 50 həcm % dioksanın iştirakı ilə 0,0002-0,001M H₂SO₄ mühitində bis(salisilaldehyd)-o-fenilendiamin kobalt (komponentlərin nisbəti 1:1-dir) 2 saat müddətində stabil qırmızı-çəhrayı rəngli xelat əmələ gətirir, onun udma maksimumu 458 nm dalğa uzunluğundadır. Molyar udma əmsalı $1,109 \times 10^4$, Sendellə görə həssaslığı 20 mq/sm²-dir. Dərəcələmə qrafiki 0,1-15mq/l diapazonunda xəttidir. Korrelyasiya əmsalı 0,995-dir. Kationlar, anionlar və kompleks əmələ gətirən maddələr böyük miqdarda olmalarına baxmayaraq, onlar tədqiqata mane olmurlar.

Cədvəl 5.9

**Bəzi ionların UB-spektroskopiya metodunun köməyi ilə alınmış
udma maksimumları**

Metal ionu	λ, nm	E	Kompleks	Mühit
1	2	3	4	5
Fe ³⁺ [242]	433	1875	Fe ³⁺ - 2- [2-hidroksi-3-sulfo-5-nitrofenilimin] pentanon-4	2-amin-4-nitro-6-sulfofenilinin iştirakı ilə (FeR ₁), pH=2 Fe:R ₁ = 1:1
Hg ²⁺ [243]	545	Mol. sönmə əmsalı 1,22·10 ⁵	Hg ²⁺ -in n-sulfobenzilidentifodaninlə kompleksi Hg : reaqent= 1:2	Na-asetat bufer maddəsi, pH=3,8; mühitində
Ru ³⁺ [238]	625		“metilen yaşılının” kalium bromatla oksidləşməsi reaksiyasına katalitik təsirin öyrənilməsi	-
Ga(3+) [244] In(3+) [245]	505 505		4-(2-piridilazo)-rezorsinlə Ga(3+) və In(3+) kompleksi	pH 5,5-6,5 pH 6,0-6,5
W(6+) W(3+) [239]	570 (valentlik dəyişdikdə udma maksimumlarının arasındadır 100nm fərq yaranır)		volframın qırmızı pir-oqalol(R)-CAM (n-polibenzolpiridinium xlorid)-n-PBPCI-la kompleksi, W(6+):R:n-PBPCI=1:1:1	fosforturşu mühiti, ortofosfor turşusunun qatılığı 0.1-0.5M

1	2	3	4	5
Eu(3+) [246]	612		oksitetrasiklin-Eu(3+)	
Cu(2+) [247]	480 374 477 373		Cu(2+)-in piroqallolun azoəvəzedicilərlə kompleksi: CuR ₁ CuR ₂	pH4 pH2
Re [249]	522		renium metal çəhrayı (MÇ) ilə rəngli kompleks əmələ gətirir.	pH 1.5 Re:MÇ=1:1
Bi(3+) [249]	691		Bi(3+)-in 2-(4-xlor-2-fosfofenolaz)-7-(2,4-dixlorfenilazo)-1,8-dihidroksi-3,6-naftalinsulfoturşu ilə kompleksi	0.06MHNO ₃
Skandium [250]	680		skandiumun xlorianformazanla kompleksi	pH2.0-4.0
Cd ²⁺ [251]	430	2,5·10 ⁴	monohidroklordibistiosemikarbazon 5,5-dimetil-1,3-tsikloheksandiondan istifadə edilib-	
PO ₄ ³⁻ [252]	600	1,26·10 ⁵	metodda yaşıl malaxitdən istifadə edilir	pH1.0
Mo ⁶⁺ [254]	405	molyar udma əmsalı 9,96x10 ³	Salisil aldehidinin 3-oksobutanoilhidrazindən istifadə edilir	0.02-1.0 HCl
Li ²⁺ [255]	450	2,1 10 ⁴	0.1M LiClO ₄	asetonitrildə
Al ³⁺ [255]	625	molyar udma əmsalı	abbreviaturası açıqlanmayıb	pH5.15
Pa ²⁺ [256]	520		natrium nitratın iştirakı ilə palladiumun(2+) nitrozo-R-duzu ilə kompleksi	pH4-6
I ₂ , I ⁻ və I ₃ ⁻ [257]	200-500		maye mühitdə	

5.1.18. UB-spektroskopiyanın köməyilə kompleksmələgəlmənin müəyyənləşdirilməsi

Əgər qarışıqda iki komponent bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olarsa, UB-spektrdə ya ilkin komponentlərin spektrində qeydə alınan udma maksimumları yerini dəyişir, ya da udma intensivliyi komponentlərin optik sıxlıqlarının additiv cəmindən fərqlənir [12, 258-261].

Birinci halda komponentlərin arasında qarşılıqlı təsirin olduğu təsdiq olunur, bu qarşılıqlı təsirin nəticəsində kompleks formalaşır. İkinci hal üzərində ətraflı dayanaq. İndividual birləşmənin udması məxsusi udmaya malik olan digər birləşmələrin mövcud olmasından asılı deyil. Beləliklə, əgər müəyyən dalğa uzunluğunda komponentlər qarışıqının optiki sıxlığı qarışıqın komponentlərinin optik sıxlıqlarının cəminə bərabədirsə, onda bu iki komponent öz aralarında qarşılıqlı təsirdə olmur və kompleksin formalaşması baş vermir. Əgər komponentlər qarşılıqlı təsirdə olarsa, qarışıqın optiki sıxlığı eyni bir dalğa uzunluğunda qarışıqdakı komponentlərin optiki sıxlıqlarının cəminə bərabər deyil, bu halda

$$D = \sum \varepsilon_n l c_n \quad (5.47)$$

Bu additivlik tənliyi çoxkomponentli sistemlərin analiz metodunun əsasını təşkil edir.

Kompleksmələgətirmənin tədqiqi üçün kompleks əmələ gətirən keyfiyyətində makrotsikl ((tia)kaliks [263] aren və ya pillar[n]aren) saxlayan sistem tədqiq ediləcək.

Bu birləşmələr daxili boşluğun və yuxarı və aşağı hissələrdəki funksional qrupların, metal kationlarının, müxtəlif üzvi turşular (karbon, dikarbon, aminturşuları və s) kimi götürülən “qonağın” sayəsində kompleks əmələ gətirmədə iştirak edirlər.

Tədqiqat aşağıdakı kimi yerinə yetirilir:

1) uyğun gələn həlledicilərdə (dixlormetan, etanol, xloroform, su) iki məhlul hazırlanır (makrotsiklə və “qonağa” aid).

Makrotsikl üçün məhlulun qatılığı $3 \cdot 10^{-5}$, həcm 10 ml-dir.

“Qonaq” üçün məhlulun qatılığı $1 \cdot 10^{-3}$, həcm 10 ml-dir.

2. Küvetdə komponentlərin qarışığının hazırlanması üçün küvetə 0.5 ml $3 \cdot 10^{-5}$ M qatılığa malik olan makrotsikl və ondan 100 dəfə artıq qatılığı olan “qonaq” (100-qat artıq “qonaq” – molla) tökülür. Sonra məhlulun həcmi istifadə edilən həlledicinin köməyilə 3 ml-ə çatdırılır və komponentlər qarışığının udma spektri çəkilir (etalon kimi uyğun gələn həlledicidən istifadə edilir).

3. Küvetdə makrotsiklin məhlulu hazırlanır: $3 \cdot 10^{-5}$ M qatılığa malik 0.5 ml makrotsiklin həcmi həlledici əlavə edilməklə 3 ml-ə çatdırılır və udma spektri çəkilir.

4. 2-ci mərhələdə götürülmüş $1 \cdot 10^{-3}$ M qatılıqlı “qonağın” həcmi həlledici vasitəsilə 3 ml-ə çatdırılır və udma spektri çəkilir.

5. Hər üç spektr üçün müəyyən dalğa uzunluğunda (udma maksimumuna yaxın) optiki sıxlığın qiyməti tapılır. Komponentlər qarışığının optiki sıxlığının qiyməti ilə additiv qiymət (komponentlərin udma spektrlərindən götürülmüş iki komponentin optiki sıxlıqları cəmi) müqayisə edilir. Bunun əsasında komponentlərin arasında qarşılıqlı təsirin olub-olmaması, kompleksin əmələ gəlib-gəlməməsi aşkarlanır.

5.2. UB- spektroskopiyanın köməyilə bioloji obyektlərin tədqiqi

Biomolekulların (zülallar, nuklein turşuları və s.) əksəriyyətinin elektron udma spektrləri UB-spektral sahədə yerləşir. Bu spektrlərdən tədqiq edilən maddələrin strukturlarının öyrənilməsində, kimyəvi reaksiyaların kinetikasının tədqiqində, həmçinin, tədqiq edilən maddə məhlullarının udma maksimumlarına aid optiki sıxlıqların götürülmüş qiymətlərinə əsasən onların konsentrasiyasının hesablanmasında istifadə edilir.

Zülalların və nuklein turşularının udma spektrləri üçün iki udma maksimumu xarakterikdir. Bunlardan biri vakuum UB-spektral sahəsi ilə sərhəddə (200-210 nm), ikincisi isə UB-spektral sahənin orta hissəsində (uzundalğalı udma maksimumu) qeydə

alınır. Zülalların uzundalğalı udma maksimumu üç amin turşusu (triptofan, tirozin və fenilalanin) ilə ifadə olunur. Bu udmaya aromatik həlqə müstəvisində $\pi \rightarrow \pi^*$ - elektron keçidləri səbəb olur.

5.2.1. Zülalların konsentrasiyasının təyini

UB- spektrlərə əsasən zülalların konsentrasiyasını təyin etmək üçün ən yaxşı metod O.Q.Varburq və Kristianın (O.Warburg and W. Christian) təklif etdiyi metoddur [264]. Bu metod zülalların udma spektrlərində qeydə alınan iki dalğa uzunluğu maksimumunda (280 və 260 nm) qeydə alınan optiki sıxlıqların qiymətlərinə əsaslanır. Bu analizdə standart maddədən istifadə edilmir. Burada müxtəlif zülallar üçün D_{280}/D_{260} nisbətlərindən alınan qiymətlər arasında fərq, demək olar ki, yoxdur və bu nisbət 1,75 bərabərdir. Bu da zülalların qarışığını analiz edən zaman onların ümumi konsentrasiyasını təyin etməyə imkan verir:

$$C_{\text{zülal}} (\text{mq/ml}) = 1,55 \cdot D_{280} - 0,76 \cdot D_{260} \quad (5.48)$$

Bu metod, həm də, nuklein turşuları ilə qarışıqda zülalların miqdarını təyin etməyə imkan verir. Bu halda f hesablama vuruğundan (cəđ.5.8) istifadə edilərək, zülalların konsentrasiyasının hesablanması məqsədilə aşağıdakı formül tətbiq olunur:

$$C_{\text{zülal}} (\text{mq/ml}) = D_{280} \cdot f \quad (5.49)$$

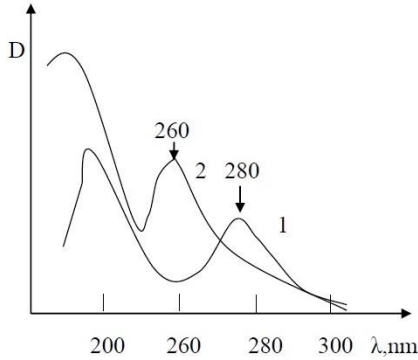
Zülalların konsentrasiyasını hesablamaq üçün olan 1,55 və 0,76 əmsalları və f vuruğunun qiymətləri kristallik maya enolazının (I) və təmizlənmiş maya nuklein turşusunun (II) udma spektrlərinin çəkilməsi yolu ilə əldə edilir, burada hər iki maddə üçün konsentrasiya 1mq/ml götürülür və (I) və (II) üçün, uyğun olaraq, $D_{260} = 0,512$; $D_{280} = 0,894$ və $D_{260} = 22,1$; $D_{280} = 10,8$ alınır.

Cədvəl 5.10**Zülalların konsentrasiyasının hesablanması üçün f vuruğu**

D ₂₈₀ / D ₂₆₀	Nuklein turşu sunun miqdarı	f	D ₂₈₀ / D ₂₆₀	Nuklein turşu sunun miqdarı	f
1	2	3	4	5	6
1,75	0	1,118	0,86	5,2	0,671
1,60	0,30	1,078	0,84	5,6	0,650
1,50	0,56	1,047	0,82	6,1	0,628
1,40	0,87	1,011	0,80	6,6	0,605
1,30	1,26	0,969	0,78	7,1	0,581
1,25	1,49	0,946	0,76	7,8	0,555
1,20	1,75	0,921	0,74	8,5	0,528
1,15	2,05	0,893	0,72	9,3	0,500
1,10	2,40	0,863	0,70	10,3	0,470
1,05	2,80	0,831	0,68	11,4	0,438
1,00	3,3	0,794	0,66	12,8	0,404
0,96	3,7	0,763	0,64	14,5	0,368
0,92	4,3	0,728	0,62	16,6	0,330
0,90	4,6	0,710	0,60	19,2	0,289
0,88	4,9	0,691			

Bununla, cədv. 5.10 üzrə, nəinki, f vuruğunun qiymətinin, həm də, tədqiq edilən məhlulda nuklein turşusunun miqdarının hesablanması mümkündür.

UB-spektrofotometrlərdə zülalın udma spektrinin ölçülməsi üçün əvvəlcə 0,1 mq/ml; 0,2 mq/ml; 0,4 mq/ml və 0,6 mq/ml konsentrasiyalı tripsin (tərkibində triptofan var), ribonukleaz (tirozin saxlayan zülal) və aktomiozin (işıqsəpici zülal kompleksi) məhlulları hazırlanır.



Şəkil 5.12 . Zülal (1) və nuklein turşusunun (2) udma spektrləri

Göstərilən zülalların spektrləri çəkilir və onlar bir-biri ilə müqayisə edilir. Zülal məhlulları üçün Lambert-Ber qanununun yerinə yetirilib-yetirilməməsi yoxlanılır və D_{280}/D_{260} nisbəti hesablanır.

Aşağıdakı formullardan istifadə etməklə tripsin üçün triptofan və tirozin qalıqlarının molla miqdarı hesablanır:

$$M_{\text{tir.}} = 10^{-3} (0,592 \cdot \epsilon_{294} - 0,263 \cdot \epsilon_{280}) \quad (5.50)$$

$$M_{\text{triptofan}} = 10^{-3} (0,263 \cdot \epsilon_{280} - 0,170 \cdot \epsilon_{294}) \quad (5.51)$$

Tripsinin molekul kütləsi – 23000 q/mol-dur.
Aktomiozinin spektrində Reley səpilməsini

$$\lg D_r = \lg B - n \cdot \lg \lambda \quad (5.52)$$

formulu üzrə nəzərə alıb, bu maddənin həqiqi spektrini tapmaq lazımdır.

5.2.2. Zülalda tirozin və triptofan qalıqlarının təyin edilməsi

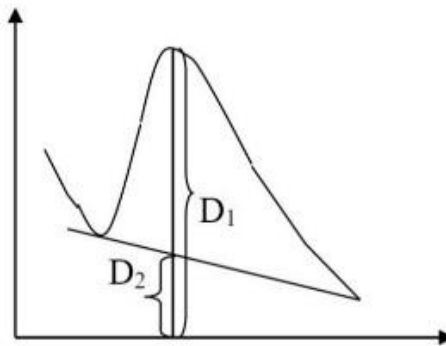
UB- spektrofotometrik metoddla zülalda tirozin və triptofan qalıqlarının analiz edilməsi üçün əvvəlcə 0,1N qələvi məhlulunda

məlum molyar konsentrasiyaya c (mol/l) malik olan məhlul hazırlanır, udma spektri çəkilir. Zülalə məxsus iki dalğa uzunluğunda – 280 nm və 294 nm, optiki sıxlığın qiyməti təyin edilir və ε aşağıdakı kimi hesablanır:

$$\varepsilon_{280} = \frac{D_{280}}{c \cdot l} \quad \text{və} \quad \varepsilon_{294} = \frac{D_{294}}{c \cdot l} \quad (5.53)$$

Qudvin və Morton metoduna görə bir mol zülalə düşən tirozin və triptofanın molla miqdarı (5.50) və (5.51) formulları ilə hesablanır.

Zülalların UB-spektrləri üçün 310 nm-dən böyük dalğa uzunluqlarında optiki udmanın olmaması xarakterikdir. Yaxın UB-spektral sahədə optiki udma məhlulda zülal molekullarının işıq saçan aqreqatlarının olduğunu göstərir. Bu, xüsusən, fizioloji şəraitlərdə aqreqasiyaya uğrayan zülallara (miozin, tropomiozin və s.) aiddir. Buna görə də, analiz prosesində işığın səpilməsi nəzərə alınmalıdır. Belə ki, bu proses zamanı udma spektrində işığın səpilməsinin nəticəsində spektrin ümumi fonu qalxır. D-nin həqiqi qiymətini bilmək üçün onun maksimal qiymətindən (D_1) qalxmış fona uyğun qiyməti (D_2) çıxmaq lazımdır: $D_1 - D_2$.



Şəkil 5.13. Zülalın udma spektrində optiki sıxlığın həqiqi qiymətinin hesablanması

5.3. Nuklein turşularının UB-udma spektrləri

Nuklein turşularının işığı udması purin və pirimidin əsasları ilə təyin olunur. Adenin, urasil, timin, quanin və sitozin üçün $\lambda_{\max.} = 260 \text{ nm}$ -də optiki sıxlıqların qiymətləri, uyğun olaraq, $(13,4; 8,2; 7,4; 7,2; 5,55) \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{sm}^{-1}$ -dir.

Denaturasiya zülalların strukturunun istənilən qeyri-hidro litik dəyişikliyi ki, bu onların bioloji aktivliklərinin və funksiyalarının dəyişməsinə səbəb olur. Denaturasiyaya bir çox faktorlar (qaynama, yüksək temperatur, ultrabənövşəyi və ionlaşdırıcı şüalar, əlavə təzyiqin olması, ağır metal duzları, pH-ın ekstremal qiyməti (güclü turşular və qələvilər), bəzi üzvi birləşmələrin təsiri səbəb ola bilər.

Zülallara müxtəlif növ şüaların təsirinin və onların qızdırılmasının nəticəsində molekula məxsus hidrogen və ion rabitələri qırılır. İon rabitələrinin qırılmasına güclü turşular, qələvilər və qatılaşdırılmış duz məhlulları səbəb olur. Ağır metallar karboksianionlarla möhkəm əlaqə yaradır və ion rabitələrini qırır. Üzvi həlledicilər və detergentlər hidrofob qarşılıqlı təsiri pozur və zülallarda hidrogen rabitələrinin qırılmasına gətirir. Zülallarda denaturasiya prosesində bütün zəif rabitələr (hidrogen, elektrostatik, hidrofob və s.) dəyişir və ya qırılır, bu halda, yalnız, peptid rabitələri dəyişməz qalır.

Denaturasiyanın əlamətləri aşağıdakılardır:

- həllolma qabiliyyətinin dəyişməsi. Zülalı suda həll etdikdə o çökür və ya, əksinə, həll olmayan zülal məhlula keçir;
- optiki aktivlik, polyarlaşdırıcı şüa müstəvisinin fırlanma bucağı dəyişir;
- denaturasiyaya kimi zülalın daxilində gizlənən yeni reaksiyaqabiliyyətli qrupların meydana çıxması;
- müəyyən strukturlu zülalda boşalma baş verir və fermentlər katalitik aktivliklərini itirir.

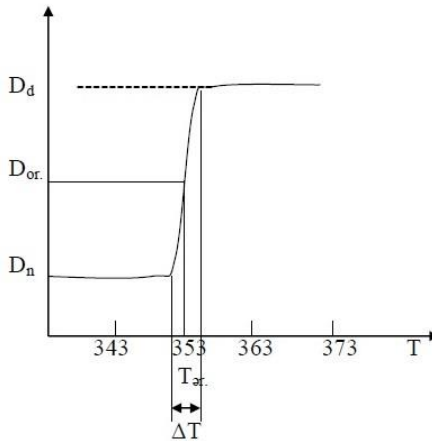
DNK-nın denaturasiyası 260 nm dalğa uzunluğu maksimumunda optiki sıxlığın kəskin artmasına, yəni hiperxrom effektdə (H.e.) səbəb olur. DNK-nın optiki sıxlığının (D_{260}) temperaturdan

asılılıq əyrisi (şək. 5.14) onun ərimə əyrisidir. Bu əyridən H.e. (%) belə hesablanır:

$$H.e. = \frac{D_d - D_n}{D_n} \cdot 100\% \quad (5.54)$$

burada D_d və D_n , uyğun olaraq, denaturasiyaya uğramış və nativ DNK-nın optiki sıxlıqlarıdır.

DNK molekulunda zəncirin uzunluğu böyüdükcə, hiperxrom effekt güclənir. DNK preparatlarından asılı olaraq hiperxrom effektin sayəsində optiki sıxlıq 40%-ə kimi arta bilər. DNK-nın ərimə əyrisindən temperatur intervalı (ΔT) və ərimə temperaturu ($T_{\text{ərimə}}$) təyin edilir (şək. 5.14).



Şəkil 5.14. DNK-nın optiki sıxlığının (D_{260}) temperaturdan asılılığı: D_n – nativ DNK-nın optiki sıxlığı; D_d – denaturasiya olunmuş DNK-nın optiki sıxlığı; $D_{or} = 0,5(D_d - D_n)$

DNK-nın ərimə temperaturu elə temperaturdur ki, bu temperaturda onun yarı hissəsi denaturasiyaya məruz qalır (hidrogen rabitələrinin yarısı pozulmuş olur). DNK-nın denaturasiyası dar temperatur intervalında müşahidə edilir ki, bu da prosesin yüksək

kooperativliyini göstərir. ΔT -nin qiyməti DNK-nın tərkibindən asılı olaraq onun heterogenliyini əks etdirir.

Müxtəlif mənşəli DNK preparatlarının ərimə temperaturları ($T_{\text{ərimə}}$) müxtəlifdir.

DNK-da dörd növ azotlu əsasə rast gəlmək olur: adenin (A), quanin (Q), timin (T) və sitozin (S). Bir zəncirin azotlu əsasları digər zəncirin azotlu əsasları ilə hidrogen rabitələri vasitəsilə birləşmişdir (burada tamamlama prinsipinə riayət olunur): adenin yalnız timinlə (AT), quanin isə yalnız setozinlə (QS) birləşir. Beləliklə, hidrogen rabitələri qeyri-kovalentdir, onlar asanlıqla qırıla və bərpa oluna bilirlər. Yüksək temperaturda və ya fermentlərin (xelikazlar) təsiri altında ikispirallı zəncirlər kimi açıla bilirlər. Əsasların yaratdığı cütlər müxtəlif miqdarda hidrogen rabitələrini əmələ gətirir. AT iki, QS isə üç hidrogen rabitəsi ilə əlaqədar olduğundan, QS-nin qırılması üçün daha çox enerji tələb olunur. QS cütün %-lə miqdarı və DNK molekulunun uzunluğu zəncirin dissosiasiyası üçün lazım olan enerjinin miqdarını təyin edir: böyük miqdarda QS-saxlayan uzun zəncirli DNK molekulaları daha çox odadavamlıdırlar.

Ekspərimental olaraq ərimə temperaturunun DNK-nın QS-cütünün miqdarından xətti asılı olması göstərilmişdir. Tədqiqatçılar Marmur və Doti (Julius Marmur, Paul Doty) DNK-kı QS-cütlərinin miqdarını (δ) $T_{\text{ərimə}}$ ilə əlaqələndirən formulu təklif etmişlər ($T_{\text{ərimə}}$, adətən, DNK-nın molekulyar çəkisindən asılı deyil):

$$\delta = 2,44 \times T_{\text{ərimə}} - 834\% \quad (5.55)$$

Qızdırılmış DNK nümunələrini soyutduqda optiki sıxlıq azalır və hipoxrom effekt müşahidə olunur. DNK-nın spiral strukturunun yenidən tamamlanaraq bərpa olunması prosesi **renaturasiya** adlanır.

Renaturasiya denaturasiya prosesinin əksinə olan bir prosedir ki, bu zaman zülallar öz əvvəlki təbii vəziyyətinə qaydır. Lakin zülalların hamısı renaturasiya ola bilmir; zülalların əksəriyyətinin denaturasiyası dönməyəndir. Zülalların denaturasiyası

prosesi zamanı bütün fiziki- kimyəvi dəyişikliklər polipeptid zəncirinin nizamlı haldən nizamsız düzülüş halına keçməsi ilə əlaqədardır. Renaturasiya zamanı zülalların öz strukturunu yenidən bərpa etmək qabiliyyəti meydana çıxır (bu proses polipeptid zəncirindəki amin turşusu ardıcılığından sonra olur).

İkizəncirli DNK molekulunun təqribən 100°C-yə kimi qızdırılması zamanı əsasların arasındakı hidrogen rabitələri qırılır və DNK-nın tamamlayıcı zəncirləri aralanır – DNK denaturasiya edir. Lakin yavaş qızdırılma prosesində tamamlayıcı zəncirlər yenidən müntəzəm olaraq birləşə bilər. DNK-nın renaturasiya etmə qabiliyyətindən süni hibrid DNK molekulalarının alınmasında istifadə edilir (bu molekulyar hibridləşmə adlandırılır). DNK-nın tam renaturasiyaya uğradığını bilmək üçün məhlul yenidən qızdırılır. Bu halda əgər DNK-nın ərimə temperaturu intervalı sabit qalmaqda hiperxrom effekt əvvəlki kimi kəskindirsə, renaturasiya tam getmişdir. Yox əgər keçid böyük temperatur intervalında baş verərsə, onda əsaslar DNK-nın tərkibində spesifik olmayan bir şəkildə birləşmişdir.

Uyğun olaraq, UB-spektrofotometriya bir çox hallarda zülalların və nuklein turşularının strukturlarının necə təşkil olunduğunu öyrənmək üçün ən sadə metoddur.

UB-spektroskopiya metodu ilə DNK-da hiperxrom effekt belə təyin edilir:

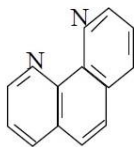
DNK-nın 0,15M NaCl məhlulunda 0,2-0,25 mq/ml konsentrasiyalı 6-7 ml məhlulu hazırlanır, UB-spektri çəkilir və $\lambda_{maks.} = 260$ nm dalğa uzunluğu maksimumunda optiki sıxlığın qiyməti götürülür. Sonra məhlul bərabər olaraq qapaqları olan iki sınaq şüşəsinə tökülür və sınaq şüşələri isti su hamamına ($T=368K, 10-15$ dəq.) qoyulur. Bundan sonra sınaq şüşələrindən biri əzilmiş buzun içərisinə yerləşdirilir, ikincisi isə su hamamında saxlanılaraq otaq temperaturuna kimi soyudulur. Denaturasiya (tez soyudulmuş) və renaturasiyaya (yavaş-yavaş soyudulmuş) uğramış DNK-ın spektrləri çəkilir, $\lambda_{maks.} = 260$ nm-də optiki sıxlıqların qiymətləri götürülür və alınmış qiymətlər bir-biri ilə müqayisə edilir.

Hiperxrom effekt (5.54) formuluna əsasən hesablanır.

5.4. Metal komplekslərin köməylə DNK-nın UB-spektrofotometrədə təyini

[263] metal komplekslərin köməylə DNK-nın UB-metodu ilə təyininə həsr edilmişdir. Bu iş fenantrelainin müxtəlif metallarla kompleksəmələgətirməsinə əsasən yerinə yetirilir. Fenantrelainin UB- udma maksimumu $\lambda_{\text{fen.}} = 270$ nm.

Qeyd etmək lazımdır ki, fenantrelain və onun törəmələri xərçəng xəstəliyinə, viruslu, bakterial və göbələk infeksiyalarına qarşı yüksək aktivliyə malik olduqlarından hər zaman diqqəti cəlb edir. Onun strukturu belədir:



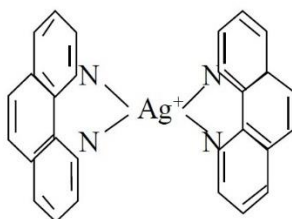
Şəkil 5.15. Fenantrelainin strukturu

Müəyyən olunmuşdur ki, fenantrelain və metal ionları daxil olan su mühitində asanlıqla tərkibində fenantrelain saxlayan kompleks formalaşır. Qeyd etmək lazımdır ki, metalkomplekslərin DNK ilə qarşılıqlı təsirinə öyrənilməsi üçün ən geniş yayılmış metod UB- spektrofotometriya metodudur. Belə ki, DNK-nın əlavə olunması ilə metalkompleksin şüaudmasındakı (udma spektrində) dəyişiklik metalkomplekslə DNK arasında qarşılıqlı təsirin olduğunu göstərir.

Lakin bu kompleksin əmələ gəlməsi fenantrelainin UB-spektrində ciddi dəyişikliyə səbəb olmadığı halda, metalkompleksə uyğun gələn udma maksimumu uzundalğalı spektral sahəyə tərəf yerini dəyişməyə məruz qalır. Əgər aşağıdakı metalkomplekslər üçün xromoforlar DNK-nın azotlu əsası ilə əlaqəyə girib rənglənməyə səbəb olarlarsa, onda DNK-nın konsentrasiyasının artırılması uyğun gələn udma maksimumlarının uzundalğalı

spektral sahəyə doğru hipoxrom sürüşməsinə səbəb olur: Zn (4-propionil-3-metil-1-(3-xlorfenil) pirazolon -5 – odin)₂ H₂O; Zn (4-propionil-3-metil-1- fenil pirazolon 5 – odin)₂ H₂O; Zn (4-propionil-3-metil-1- fenil pirazolon 5 – odin)₂ (1,10 – fenantrelain); [M(L) (1,10 – fenantrelain)₂] Cl₂ (M = C(II), Ni(II), Co(II); L – Şiffer əsasıdır); Ru (1,10 – fenantrelain)₂] Cl₂ 2 – (4-metilfenil) imidazo [4,5 - f] 1,10 fenantrelain; Ru (1,10 – fenantrelain) (pirado [2', 3': 5,6] pirazino [2, 3 - f] (1,10 – fenantrelain)₂ (ClO₄)₂ .

Metalkomplekslər DNK molekulu ilə birləşə və ya onu fosfodiefir əlaqəsi üzrə parçalaya bilər, bu da hüceyrədə DNK sintezini inhibirləşdirməyə imkan verir.



Şəkil 5.16. Metalkompleksin strukturu

Beləliklə, bu metod DNK-nın metalla kompleks əmələ gətirməsinin sayəsində onu təyin etməyə imkan verir.

Beləliklə, bu kitabda UB- spektroskopiyaya sahəsində üzvi birləşmələrin, o cümlədən də, neft və neft məhsullarının molekulyar və struktur-qrup tərkiblərinin kəmiyyət və keyfiyyətə tədqiqi üçün elektron spektroskopiyasının nəzəri əsasları, bu sahədə tətbiq edilən müasir cihazlar və metodikalar dərinlən təhlil edilərək araşdırılmışdır. Kimyəvi birləşmələrin elektron spektrləri ilə strukturları və fiziki-kimyəvi xassələri arasında əlaqə təhlil edilmiş, xromoforların udma maksimumlarının nəzəri hesablanması qaydaları, bu sahədə tətbiq edilən metodikalar göstərilmiş və onların tətbiq sahələri haqqında məlumatlar verilmişdir.

İstifadə edilən ədəbiyyatların siyahısı

1. Кусаков М.М., Шиманко Н.А., Шишкина М.В. Ультрафиолетовые спектры поглощения ароматических углеводов. Москва, Изд.-во АН СССР, 1963, 269с.
2. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. М.: Мир, 2003, 683 с.
3. Пентин Ю.А., Курамшина Г.М. Основы молекулярной спектроскопии. М.: Изд.-во МГУ, 398с.
4. Нурмухаметов Р.Н. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. –М.: Химия, 1971, 216 с.
5. Штерн Э., Тиммонс К. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. Москва, Мир, 1974.
6. Лещенко В.Г. Введение в спектральный и люминесцентный анализ. Учебно-методическое пособие. Минск, Изд.-во Белорусского Государственного Медицинского Университета, 2002, 39 с.
7. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия.- М.: Мир, 2001, 519 с.
8. Грибов Л.А., Муштаков С.П. Квантовая химия: Учебник. М.: Гардарики, 1999, 390 с.
9. Dyall K/G/, Knut F. Introduction to relativistic quantum chemistry. England : Oxford University Press, 2007, 545 p.
10. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика (нерелятивистская теория). Издание 6-е, исправленное. М.: Физматлит, 2004, 800 с.
11. Надиров Н.К., Низовкин В.М., Суриков Т.П., Куанышев Б.И. Электромагнитные излучения и их воздействие на окружающую среду/ Материалы V Казахстанского-Рос. межд. конф., Атырау, 2005, с.194-197.
12. R.Ə.Cəfərova Ultrabənövşəyi spektroskopuya və kimyəvi birləşmələrin tədqiqində onun rolu. Dərs vəsaiti. Bakı, 1912, 228 с.

13. Кириллова Е.А., Маряхина В.С. Методы спектрального анализа: учебное пособие. Оренбург: ОГУ, 2013, 105 с.
14. Якимова Л.С. Метод УФ-спектроскопии и его применение в органической и физической химии. Учебно-методическое пособие.-Казан: Казан. Ун-т, 2015, 19 с.
15. Кулакова И.И., Федорова О.А., Сотникова Ю.А., Хорошутина А. В. и др. Методы оптической спектроскопии. Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова, методическое пособие. Москва, 2015, 117с.
16. Буков Н.Н., Кузнецова С.Л., Костырина Е.В. Физические методы исследования: Электронная спектроскопия. Краснодар: КубГУ, 2006, 47с.
17. Современные методы исследования нефтей: Справ. Метод. пособие под ред. А.И.Богомолова, М.Б. Темянка, Л.И. Хотынцевой. – Л.: Недра, 1984. 431с.
18. Столяров К.П. Химический анализ в ультрафиолетовых лучах. М.-Л.,1965.
19. Зайдель А.Н., Островская Г.В., Островский Ю.И. Техника и практика спектроскопии, 2 изд., М., 1976.
20. Шуткова С.А. Структурно-химические свойства наночастиц нефтяных асфальтенов и способ получения электропроводящих материалов на их основе: дисс. к.х.н., УГНТУ, Уфа, 2013, 216 с.
21. Armarego W.L.F. Physical Methods in Heterocyclic Chemistry // New York: Academic Press, 1971, vol.3, p. 79-87.
22. Ясинский О.А., Сирюк А.В., Абрамов И.Г. Стрoение вещества. Молекулярные орбитали. Электронные спектры молекулярных структур и молекулярные орбитали. Природа и структура возбуждения в ультрафиолетовой области. Учебное пособие. Ярославль: Ярославл. Гос. Техн. ун.-т., 2006, 84 с.
23. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. Ростов-н-Дону: Феникс, 1997, 425 с.

24. Перлин Ю.Е., Цукерблат Б.С. Эффекты электронно-колебательного взаимодействия в оптических примесных парамагнитных ионах. Штиинца, Кишенев, 1974, 368 с.

25. Mulliken R.S. // Journal American chemical society, 1952, vol. 74, p.811.

26. Dyall K.G., Knut F. Introduction to relativistic quantum chemistry. England: Oxford University Press, 2007. -545p.

27. Грибов Л.А., Муштаков С.П. Квантовая химия: Учебник. М.: Гардарики, 1999, 390 с.

28. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. –М.: Мир, 2001, 519 с.

29. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. 2 изд.-М.: Эдиториал УРСС, 2001, 896 с.

30. Xu Muk. Ru (www.Xumuk.Ru/encyclopedia/2/4657.html)

31. Li Zhenyu, Abramavicius D., Zhuang Wei, Mukamel Shaul. Twodimensional electronic correlation spectroscopy of the $n\pi^*$ and $\pi\pi^*$ protein backbone transitions: A simulation study. Chem.Phys. 2007, 341, N1-3, p.29-36.

32. Ludwig Valdemir, Coutinho Kaline, Canuto Sylvio A Monte Carlo-quantum mechanics study of the lowest $n-\pi^*$ and $\pi-\pi^*$ states of urasil in water. Phys. Chem. Chem. Phys., 2007, 9, N35, p. 4907- 4912.

33. www.chemicmania.Ru/chemise-5023-2.html

34. Вязьмин С.Ю., Рябухин Д.С., Васильев А.В. Электронная спектроскопия органических соединений. Учебное пособие для студентов-химических и химико-технологических специальностей высших учебных заведений. Санкт-Петербург, СПб ГЛТА, 2011, 43 с.

35. Курбатова Л.Д., Курбатов Д.И. Спектрометрическое определение скандия с хлорцианформазоном. Завод. Лаб. Диагност. Матер., 2006, 72, №9, с.18-20.

36. Мамедова М.Ф. Фотометрическое определение железа (3+) 2-[2-гидрокси-3-сульфо-5-нитрофенилимин] пентаноном- 4(К) в присутствии 2-амино-4-нитро-6-сульфофенола (FeR₁). Журн. Хим. Проб., 2006, №1, с. 151-152.

37. Алиева Р.А., Чырагов Ф.М., Кабиян Т.В., Алиева С.А. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования меди (II) с азопроизводными пирагалла. Ж. Хим. Пробл., 2006, №3, с. 531-535.

38. Васильев А.В. Методы молекулярной спектроскопии. Электронная спектроскопия. Chem.spbu.ru / files/Vladimir/Vasiliev/Elektronnaya Spektr. pdf.

39. Бартон Ф.Р. Общая органическая химия, т.2: Кислородосодержащие соединения. Пер. с англ. А.Я. Черняка.- М.: Химия, 1982, 855 с.

40. Бартон Ф.Р. Общая органическая химия, т.8: Азотсодержащие гетероциклы. Пер. с англ. А.Я. Черняка.- М.: Химия, 1982, 752с.

41. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973, 398 с.

42. Полещук О.Х., Максютин Ю.К. // Успехи химии, 1976, т.45, вып.12, с.2097-2120.

43. Клар Э. Полициклические углеводороды. Пер. с англ., т.1, М.: Химия. 1971, 442 с.

44. Клар Э. Полициклические углеводороды. Пер. с англ., т.2, М.: Химия. 1971, 456 с.

45. Ворожцов Г.Н., Карпов В.В. Развитие ассортимента красителей для легкой промышленности. М.: Легкая промышленность и бытовое обслуживание, 1990, 39с.

46. Бородкин В.Ф. Химия красителей. М.: Химия, 1981, 248с.

47. Макарова Т.А. Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризованных фуллеренов. Физика

и техника полупроводников (обзор), 2001, т.35, вып.3, с. 257-293.

48. Паукштис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. – Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1992, 255 с.

49. Уотерс У. Химия свободных радикалов. М.: Издательство иностранной литературы, 1948, 320 с.

50. Эндриус Л., Кифер Р. Молекулярные комплексы в органической химии, пер. с англ. М.И.Калинкина под ред. канд.хим. наук И.И.Моисеева. М.: Мир, 1967, 208 с.

51. Браун Д., Флайд А., Сейнзбери М. Спектроскопия органических веществ. Пер. с англ. М.: Мир, 1992, 300 с.

52. Берштейн И.Я. Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: 1986, 200 с.

53. Aldehyd və ketonlarda hipsoxrom sürüşmə: [info.sernam.ru/book-org-chem. php](http://info.sernam.ru/book-org-chem.php).

54. Анисимова Н.А. Идентификация органических соединений: учебное пособие (для студентов, обучающихся по специальности «Химия»). Горно-Алтайск: РИО ГАГУ, 2009, 95 с.

55. Мамедов А.П., Салманова Ч. К., Наджафова М.А., Ахмедбекова С.Ф., Джафарова Р. А., Йолчуева У. Дж. Особенности фото- и термохемилюминесценции групп ароматических углеводородов балаханской нефти и стадии их окисления // Журнал «Нефтепереработка и нефтехимия», 2018, №3, с.12 – 17.

56. Jafarova R. A., Yolchuyeva U. C., Salmanova C. G., Ibrahimova R. A. Spectral study of structure-group composition of light surakhsny petroleum and photooxidation processes in it// PPOR, 2019, vol. 20, №2, pp.183-189.

57. Аббасов В.М., Джафарова Р.А., Салманова Ч.К., Гусейнова Г.А., Йолчуева У.Дж., Рашидова С.Ю. Исследование

фотохимических превращений ароматических углеводов Сураханской нефти // Нефтепереработка и нефтехимия, 2019, №5, с.11-16.

58. Любашкин А.В., Краснов П.О., Товбис М.С., Фроленко Т.А. Физико-химические методы исследования в органической химии: учеб. пособие, СибГУ им. М.Ф. Решетнева, Красноярск, 2017, Электронные издание, 78 с.

59. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектрологии в органической химии. М., изд.во Московского Университета, 1979, 240 с с ил. 2-е изд. переработанное и дополненное.

60. Ильичев И.С., Лазарев М.А., Щепалов А.Л. Основы физико-химического анализа продуктов нефтепереработки и нефтехимического синтеза. Электронный учебно-методический комплекс. Нижний- Новгород, 2010, 163 с.

61. Справочник химика 21. Химия и химическая технология.

62. Большая Энциклопедия Нефти и Газа.

63. Reichardt C., Welton T. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. Weinheim WILEY-VCH, 2011, 718 p.

64. Цеплин Е.Е., Цеплина С.Н., Хвостенко О.Г. // Оптика и спектроскопия, 2011, т.110, №6, с.956; Tseplin E.E., Tseplina S.N., Khvostenko O.G. // Opt. Spectrosc. 2011, v.110, N6, p.903. doi 10.1134/ 50030400x11060166.

65. Цеплин Е.Е., Цеплина С.Н., Хвостенко О.Г. // Оптика и спектроскопия, 2012, т.113, №4, с.454; Tseplin E.E., Tseplina S.N., Khvostenko O.G. // Opt. Spectrosc. 2012, v.113, N4, p.411. doi 10.1134/ 50030400x12080206.

66. Цеплин Е.Е., Цеплина С.Н., Хвостенко О.Г. Влияние полярного растворителя $\pi\pi^*$ - полосы поглощения изомеров хлорфенола. // Оптика и спектроскопия, 2018, т.125, вып.4, с.485-490.

67. Цеплин Е.Е., Цеплина С.Н., Хвостенко О.Г. // Оптика и спектроскопия, 2016, т.120, №2, с. 286; Tseplin E.E., Tseplina S.N., Khvostenko O.G. // Opt. Spectrosc. 2016, v.120, N2, p.224. doi 10.1134/50030400x16010203.

68. Exner O. Dipole Moments in Organic Chemistry. Stuttgart Thieme, 1975, 122 p.

69. Караванова Е.И. Оптические свойства почв и их природа. Москва, 2003, 146 с.

70. Справочник химика 21. Химия и химическая технология, chem. 21/info/info/275704/

71. Марков В.А., Девянин С.Н., Маркова В.В. Оценка экологической безопасности силовых установок с дизельными топливами. Безопасность в техносфере, 2014, №2, с.23-31.

72. www.chem21.info / 18828851. УФ- и видимый область спектра.

73. Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Ленинград, Гидрометеиздат, 1988, 207 с.

74. Фурье- КР и Фурье-ИК спектры полимеров: Справочник / Кунцов А.Х., Жижин Г.Н. М.: Физматлит, 2001, 582 с.

75. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1967.

76. Смит А. Прикладная спектроскопия. Основы, техника, аналитическое применение. 1982, 328 с.

77. Тарасевич Б.Н. Основы ИК спектроскопии с преобразованием Фурье. Подготовка проб в ИК – спектроскопии. Пособие к спецпрактикуму по физико-химическим методам для студентов-дипломников кафедры органической химии, Москва, 2012, 22 с.

78. Васильев А.В., Гриненко Е.В., Щукин А.О., Федупина Т.Г. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: Учебное пособие. СПб.: СПб ГЛТА, Санкт-Петербург, 2007, 54 с.

79. ASTM D1840-07. Стандартный метод определения нафталинов в авиационных топливах для турбореактивных двигателей с помощью УФ-спектрофотометрии.

80. ГОСТ 17749-72. Reaktiv mühərriklər üçün yanacaqqlar. Naftalin karbohidrogenlərinin miqdarının təyin edilməsi üçün spektrofotometrik metod.

81. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. Изд. 2, перераб. Л.: Наука, 1985. 248 с.

82. Кушлинский А.Я., Пушкина Р.А., Тверкова В.Л. Ароматические углеводороды высококипящих фракций нефти // Нефтехимия, 1976, т.16, №1, с.28-31.

83. Патент 1259606 ФРГ, 1968. Способ определения остатка при коксовании углеводородных масел // Корресхал Н.Д., Норрис М.С.

84. Мархасин И.Л. Физико-химическая механика нефтяного пласта. М.: Недра, 1974.

85. Кузьмина З.Ф., Сарманаев Р.С., Галиакбаров М.Ф. и др. Оптическая плотность как показатель нагарообразующей способности бензинов. // Нефтепереработка и нефтехимия, 1979, №11, с. 76-78.

86. Кузьмина З.Ф. Исследование спектральными методами дисстиллятных и остаточных нефтепродуктов, как сырья термических процессов. Автореф. дисс. к.т.н. УФА:УНИ, 1980.

87. Todeschine R., Consonni V. Handbook of molecular descriptors/ Germany: WILEY-VCH VERLAG GMBH. 2008, 667p.

88. Зык Н.В., Белоглазкина Е.К. Ароматичность и ароматические углеводороды. Методическая разработка для

студентов медицинских факультетов университета. Москва, 1998г.

89. Доломатов М. Ю., Мукаева Г.Р. Способ определения потенциалов ионизации и сродство к электрону атомов и молекул методом электронной спектроскопии // Журнал прикладной спектроскопии. 1992, т.56, №4, с.570-574.

90. magazine.neftegaz.ru/articles/geologorazvedka/5182-27-issledovaniya-slorhnykh-uglevodorodnykh-sistem/. Nefte gaz.RU/2020.

91. Доломатов М. Ю. Применение электронной феноменологической спектроскопии для идентификации и исследования сложных органических систем. // Химия и технология топлив и масел, 1995, №1, с. 29-32.

92. Патент № 4464576, Россия, 1991. Способ определения потенциалов ионизации молекул ароматических соединений / Доломатов М. Ю., Мукаева Г.Р.

93. Патент на изобретение № 4120231/ 23-04, Россия, 1998. Способ определения потенциала ионизации молекул органических соединений / Доломатов М.Ю., Хайрудинов И.Р., Унгер Ф.Г.

94. Касьянова А.Б., Доломатов М.Ю., Майданов В.В. Определение характеристик реакционной способности в гомологических рядах сероорганических соединений по электронным спектрам поглощения. Уфа: Вестник БГУ, 2001, №1, с. 31-35.

95. Доломатов М.Ф. Физико-химические основы новых методов исследования сложных многокомпонентных систем. Перспективы практического использования. М.: ЦНИТЭРефтехим, 1991, 72 с.

96. Кузьмина З.Ф. Исследование спектральными методами дистиллятных и остаточных нефтепродуктов как сырья термических процессов. Автореферат дисс. к.т.н.: 05.17.07.- Уфа: УНИ, 1980, 24 с.

97. Долломатов М.Ю. Оценка первых потенциалов ионизации и сродства к электрону молекул полициклических органических полупроводников по цветовым характеристикам в калориметрических системах XYZ и RGB. // Журн. Прикл. Физики, 2011, №1, с. 20.

98. Burton G.R., Cha W.F. et al. The dipole oscillator strength distribution and predicted dipole properties for ammonia | URL: <http://www.Nrcresearchpress.Com/doi/pdf/10.1139/v93-051>.

99. Gong K., Zeng Y., Kelley D. Extinction Coefficients, Oscillator Strengths, and Radiative Lifetimes of CdSe, CdTe, and CdTe/CdSe Nanocrystals // J.Phys. Chem C., 2013, v.117(39), pp.20268-20279 DOI[^] 10.1021/jp. 4065449.

100. Almeida D.P., Geronimo L.A. Infrared oscillator strength for the Ar8 + formation from the neutral atom by electron impact // Braz. J. Phys. Sao Paulo, 1999, v.29, N3.

101. Zheng L., Polizzi N.F., Dave A.R., Migliore A., Beratan D.N. / Where Is the Electronic Oscillator Strength? Mapping Oscillator Strength across Molekular Absorption Spectra // J. Phys. Chem A.- 2016; doi: 10.1021|ass.jpca.-6600692.

102. Ярмухаметова Г.У. Разработка и применение метода оценки физико-химических свойств нефтей и нефтяных остатков по цветовым характеристикам. Автореферат дисс. к.т.н. / Уфа: УГНТУ, 2009, 24 с.

103. Долломатов М.Ю., Кыдыргычова О.Т., Долломатова Л.А., Карташева А.Н. Цветовые характеристики углеводородных нефтехимических систем. // Журнал прикладной спектроскопии, 2000, т.67, №3, с.387-389.

104. Тихонов В.И. Статистическая радиофизика. М.: Радио и связь, 1982, 625с.

105. Шмидт В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов. Техносфера, 2007, с. 189-194.

106. Leon W., Couch J.: Digital and Analog Communications Systems. -bed. -New Jersey: Prentice Hall. 2001. p.406-409.
107. Привалов В.Е., Степаненко М.А. Химические продукты коксования. Харьков: Metallurgizdat, 1962, 428с.
108. Mullins O.C., Sheu E.Y., Hammami A. and Marshall A.G. (eds): Asphaltenes, Heavy Oils and Petroelomics. New York City: Springer, 2007.
109. ГОСТ 11858-06. Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания асфальто-смолистых веществ.
110. Малый А.Н., Кузнецов А.М. Расчеты методом функционала плотности УФ-спектра молекул: исследование зависимости от атомного базиса и функционала на примере молекулы эскулетина. // Вестник Технологического Университета, 2015, т.18, №6, с.37-40.
111. Царев Н.И., Царев В.И., Катраков И.Б. Практическая газовая хроматография: Учеб.-метод. пособие для студентов химического факультета по спецкурсу «Газохроматические методы». Барнаул: Изд.-во Алтайского университета, 2000, 156 с.
112. Хамакова Й. Аморфные полупроводники и приборы на их основе. Пер. с англ. под. ред. Горелика С.С. М.: Metallurgiya, 1986, 375 с.
113. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков. Учебник для ВУЗов. 2-е изд., перераб. и дополн.- М.: МИСИС, 2003, 480 с.
114. Бродски М. Аморфные полупроводники. Пер. с англ. М.: Мир, 1982, 419 с.
115. Шуткова С.А. Структурно-химические свойства наночастиц нефтяных асфальтенов и способ получения электропроводящих материалов на их основе: дисс. к.х.н.: 02.00.13. УГНТУ; науч.рук. д.х.н. Доломатов М.Ю. Уфа, 2013, 216 с.

116. Никитенко В.Р. Нестационарные процессы переноса и рекомбинации носителей заряда в тонких слоях органических материалов: Учебное пособие. М.: НИЯУ МИФИ.-2011, 316 с.

117. Латыпов К.Ф. Прогноз потенциалов ионизации и сродства к электрону на основе интегральных спектроскопических дескрипторов для ряда азот- и кислородосодержащих соединений. Дисс. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук., УФА, Башкирский Гос. ун.-т, 2020, 223 с.

118. Доломатов М.Ю., Марушкин А.Б., Гимаев Р.Н., Селиверстов Н.М. // Химия и технология топлив и масел, 1986, №6, с. 83.

119. Дезорцев С.В., Доломатов М.Ю., Шуткова С.А., Технология получения полупроводниковых материалов на основе нефтяных асфальтенов // Химическая технология, 2012, т.13, №2, с.88-92.

120. Доломатов М.Ю., Шуткова С.А. // Журнал Структурной химии, 2017, т.58, № 7, с.1311.

121. Shutkova S.A., Dolomatov M.Y., Dezortsey S.V. // Petroleum Chemistry, 2012, v.52, N4, p.267-271.

122. Галимова Г.А., Юсупов Т.Н., Ибрагимова Д.А., Якупов И.Р. // Вестник Казанского технического университета. 2015, т.18, №20, с.60.

123. Мургич Х. Молекулярное моделирование фракций асфальтенов и смол в нефтях.// Физико-химические свойства дисперсных систем и нефтегазовые технологии. Ижевск, 2007, с.580.

124. Доломатов М.Ю., Ковалева Э.А., Латыпов К.Ф., Доломатова М.М., Ярмухаметова Г.У., Паймурзина Н.Х. Интегральные характеристики оптических спектров, как новых класс дескрипторов для сложных молекулярных систем // Бутлеровское сообщения. 2019, №1, с.12-20.

125. Доломатов М.Ю., Ковалева Э.А., Латыпов К.Ф. Спектроскопическое определение донорно-акцепторных свойств кислород и азотсодержащих фракций нефтяных и каменноугольных смол. / Сб. тез. Нефтегазопереработка. 2013. Уфа: ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ». 2013, с.58.

126. Доломатов М.Ю., Шуткова С.А., Бахтизин Р.З., Латыпов К.Ф., Доломатова М.М., Гильманшина К.А., Бакретдинов Б.Р. Структура молекул асфальтенов и нанокластеров на их основе // Нефтехимия, 2020, т.60, №1, вып.1, с.1-7.

127. Латыпов К.Ф., Доломатова М.М., Бакретдинов Б.Р. Определение ширины запрещенной зоны нефтяных асфальтенов по оптическим спектрам поглощения в УФ- и видимой области / Двадцать шестая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (ВНК СФ-24). Материалы конференции. 2020, с. 335-336.

128. Dolomatov M.Yu., Bakhtizin R.Z., Shutkova S.A., Latypov K.F., Ishmiyazov Z.Z., Paymurzina N.H., Petrov A.M. Structure and electrophysical properties of materials based on nanoparticles of oil asphaltenes. // Ebrasion Journal of Physics and Functoonals Materials. - 2017, v.1(2), p.74-80.

129. Доломатов М.Ю., Аубекиров Т.М., Ваганова Э.В., Ахтямова К.Р., Кузнецов Е.А. Взаимосвязь теплоемкости и тополигических характеристик соединений в ряду замещенных аренов // Журнал физической химии. 2019, т.93, №2, с.170-176.

130. Цветкович Д., Дуб М., Закс Х. Спектры графов. Теория и применение. Киев: Науково думка, 1984, 384с.

131. Сеньков Г.М., Козлов Н.С. Промышленные катализаторы риформинга. Минск: Наука и техника, 1986, 264с.

132. Шабаров Ю.С. Органическая химия. И 2-х кн.: Часть 2. Циклические соединения: Учебник для вузов, М.: Химия, 1994, 848с.

133. Daber S., Viswanath K., Tushar Ghosh L., Dasikan Prasad K., Nidamarty Dutt Y., Kalipatnapu Rani. Viscosity of Liquids Theory, Estimation, Experiment, and Data. | Berlin: Springer, 2007, p. 660.

134. Доломатов М.Ю., Ковалева Э.А., Хамидуллина Д.А. // Журнал физической химии, 2018, т.92, №5, с.770-774.

135. NIST Chemistry WebBook [URL:http://webbook.nist.gov/chemistry/](http://webbook.nist.gov/chemistry/)

136. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Физматгиз. 1963, 708 с.

137. Глинка Н.Л. (под ред. А.И.Ермакова) Общая химия: Учебное пособие вузов.М: Интеграл-Пресс, 2000, 728с.

138. Поконова Ю.В. Нефть и нефтепродукты- СПб.: АНО НПО «Мир и семья», 2003, 904 с.

139. Сергиенко С.Р., Таимова Б.А., Талалаев Е.И. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. М.: Химия, 1979, 541 с.

140. Пожарский А.Ф., Гулевская А.В., Дябло О.В. Теоретические принципы органической химии. Часть 1. Учебно-методическое пособие к практикуму по органической химии, Ростов на Дону:ЮФУ, 2009, 50 с.

141. Справочник химика под ред. Б.П. Никольского. Том 2. 3-у изд. испр.М.: Химия, 1971, 1168с.

142. Эпиотис Н. Структурная теория органической химии. М.: Мир, 1981, 296 с.

143. Вассерман А. Реакция Дильса – Альдера. – М.: Мир, 1968, 136 с.

144. [ru.qaz.wiki/wiki/ woodward%27s_rules](http://ru.qaz.wiki/wiki/woodward%27s_rules)

145. Ельцов И.В., Нефедов А.А., Физические методы установления строения органических соединений. Учебно-методический комплекс. Новосибирский государственный университет, 2012, 192 с.

146. Аминова Р.М. Основы современной квантовой химии. Учебное пособие, Казань, 2004, 106 с.

147. Гриненко Е.В., Федулina Т.Г., Васильев А.В. Физико-химические методы анализа органических соединений: учебное пособие, СПб: СПб ГЛТУ, 2018, 102 с.

148. Родзевич А.П., Газенаур Е.Г. Методы анализа и контроля веществ. Учеб. пособие. Изд.-во Томского Политехнического Университета, 2013, 312 с.

149. Глоба И.И. Оптические методы и приборы контроля качества фармацевтических товаров. Лабораторный практикум: учеб.-методич. пособие для студентов учреждений высшего образования по специальности «Физико-химические методы и приборы контроля качества продукции», Минск: БГТУ, 2014, 218 с.

150. Стойкова Е.Е., Порфирьева А.В., Евтюгин Г.А. Анализ следовых количеств веществ. Казань, Казанский (Праволжский) федеральный ун.-т им. В.И.Ульянова-Ленина, 2010, 72 с.

151. Карнаухова Л.И., Тупицын Е.Н. УФ-спектроскопия биологических макромолекул. Учебно-методическое пособие. Саратовский гос.ун.-т им. Н.Г.Чернышевского, Саратов-2002, 15с.

152. Сəfərova R.Ə. Neft lüminoforlarında baş verən fotokimyəvi və fotofiziki proseslər. Kimya elmləri doktoru elmi dərcəsinin alınması üçün diss. işi. 2005, 257 s.

153. Наджафова М.А., Джафарова Р.А., Салманова Ч.К., Мамедов А.П. Роль полициклических ароматических углеводородов в разложении органических соединений при фотооблучении // Азерб. нефт.хоз.-во, 2008, №4, с.42-45.

154. Салманова Ч.К., Мусаев Дж.Дж., Ахмедбекова С.Ф., Джафарова Р.А., Мамедов А.П. Термолюминесценция

фотооблученных нефтяных люминофоров пиролизного происхождения // Ж.»Химия высоких энергий», 2009, т.43, №5, с.465.

155. Наджафова М.А. Ахмедбекова С. Ф., Джафарова Р.А., Салманова Ч.К., Мамедов А.П. Фоторазложение воды в цеолитах сенсibilизированное полициклическими ароматическими углеводородами нефти // Ж. «Процессы Нефтехимии и Нефтепереработки», 2013, 14.2(54), с.157-164.

156. Мамедов А. П., Салманова Ч. К., Ахмедбекова С. Ф., Алиева С. Г., Джафарова Р.А., Гусейнова С. Ш. Влияние фотооблучения на хемилюминесценцию в реакциях термического окисления дизельного топлива // ТЕХНОЛОГИИ НЕФТИ И ГАЗА научно-технологический журнал №3(110) 2017, с.16-20.

157. Yolchuyeva U., Japharova R., Vakhshouri A.R., Khamiyev M., Salmanova S, Khamiyeva G. Photochemical investigation of aromatic hydrocarbons of Balakhani crude oil as petroleum luminophores // Applied Petrochemical Research, Published online: 26 August 2020, Springer, 9p.

158. Салманова Ч.К. Фотоокислительные превращения нефтяного люминофора, полученного из тяжелой смолы пиролиза // Нефтехимия, 2005, т.45, №2, с.151-156.

159. Аббасова Д.Р., Джафарова Р.А., Керимов М.К. ИК-спектроскопическое исследование нефтезагрязненных почв и его компонентов сураханского месторождения Апшеронского полуострова Азербайджана, до и после фотооблучения// Азерб. хим. журн. 2010, №1, с.176-180.

160. Мамедов А.П., Наджафова М.А., Джафарова Р.А., Салманова Ч.К., Ахмедбекова С.Ф., Самедова А.С. Фотохромные превращения метилперинафтильных радикалов в продуктах вторичной переработки нефти/ Актуальные проблемы нефтехимии. Российская конференция. г. Звенигород, 18-21 сентябрь 2012, С. 256-257.

161. Наджафова М.А., Мамедов А.П., Джафарова Р.А., Салманова Ч.К., Ахмедбекова С.Ф. Фотохромные превращения метилперинафтильных радикалов в нефтяных люминесцентных концентратах// Жур. «АвтоГазозаправочный Комплекс +Альтернативное топливо», 2013, 3(72), с. 7-9.

162. Мамедов А.П., Джафарова Р.А., Наджафова М.А., Салманова Ч.К. Спектрально-люминесцентные свойства, ЭПР и фотохимия нефтепродуктов. Баку, 2014, 327с.

163. Zhang Yufeng, Shi Peieing, Qu Haibin, Cheng Yiyu Characterization of phenolic compounds in Eri geron breviscypus bu liquid chromatography coupled to electrospray ionization mass spectrometry// Rapid Commun Mass Spectrum, 2007, 21, N18, p. 2971-2984.

164. Du Hong-Hia, Zhang Yue, Niu Yu-huan, Wu Peng-Cheng, Du Hui-ru et al. Simultaneons spectrophotometric determination of bromoisatine isomers // J. Instrum. Anal., 2006, 25, p. 116-117.

165. Lovaz Tamas, Oltean Gabriel, Toma Ana-Maria, Gaina Luiza et al. Electronic properties of chalcones containing phenolhiazine units. Stud. Univ. Baby-Bolyar // Chem., 2007, 52, N4, p. 31-37.

166. Artizzu Flava, Bernot Kevin, Caneschi Andrea, Coronado Eugenio et al. Synthesis, structure, spectroscopic studies and magnetic properties of the tetrakis (5,7-dichloro-8-quinolinolato) gadolinium (III) complex// Eur. J. Inorg. Chem., 2008, N24, p. 3820-3826.

167. Huczynski Adam, Pospieszny Tomasz, Wawrzyn Rafael et al. Structural and spectroscopic studies of new o-, m- and p- nitrobenzyl esters of lasalocid acid// J. Mol.Struct., 2008, 877, N1-3, p. 105-114.

168. Piqueras Mari Carmen, Cresp Raul, Michl Josef Interpretation of the electronic spectra of four disilanes // J. Phys. Chem. A., 2008, 112, N50, p. 13095-13101.

169. Robertson Evan G., Martin Danielle E., Thompson Chris D., Morrison Richard J.S., Philis John G. Structure determination of secbutylbenzene rotamers by UV spectroscopy and ab initio calculations // Chem. Phys. Lett., 2008, 463, N1-3, p.29-32.

170. Koleva Bojidarka B., Kolev Tsonko, Seidel Rudiger W., Tsanev William S. Spectroscopic and structural elucidation of 4- dimethylaminopyridine and its hydrogensquarate // Spectrochim. Acta. A., 71, N2, p. 695-702.

171. Keller Daphne E., Visser Tom, Soulimani Fouad, Koningsberger Diek C., Weckhuysen Bert M. Vibr. Hydration effects on the molecular structure of silicasupported vanadium oxide catalysts: A combined IR, Roman UV-Vis and EXAFS studys Spectrosc., 2007, 43, N1, p. 140-151.

172. Hao-Yu-Ying, Li Zieç Gao Zhi-xiang et al // J. Luminescence., 2006, 27, N2, p. 254-258.

173. Bao Xia, Zhang Xiao-Ling, Wang Feng -Wu Chin.J. Влияние растворителей на УФ-видимые спектры 5- Вг-PADAP: (5-Вг диэтиламино) фенол // Appl. Chem., 206, 23, N7, p. 757-761.

174. Krasheninnikova S.B. Water mass and heat transfer in the North Atlantic. F.O. Kovalevsky Institute of Marine Biological Research of RAS. Simferopol PP "ARIAL", 2019, 124 p.

175. Пат. 2284506, 2006, Россия.

Автоматизированный способ спектрофотометрического анализа веществ. / Поплавский Ю.А., Сердюков В.И., Синица Л.Н., Щербаков Л.П.

176. Самедова Ф.И., Алиев Б.М., Гасанова Р.З., Абдуллаев Э.Ш., Джафарова Р.А., Юсифов Ю.Г., Логманова С.Б. Определение структурно-группового состава масляных фракций из Бакинских нефтей // Нефтегазовые технологии, 2016, №7, с.60-63.

177. Ибрагимова М.Д., Саидова С.А., Гусейнов Г.Дж., Аббасов В.М., Нагиев В.А., Алиева С.А., Джафарова Р.А., Ахмедбекова С.Ф. Исследование структурно -группового состава рафината и экстракта, полученных деароматизацией смеси прямогонной дизельной фракции с продуктами вторичной переработки нефти // Нефтепереработка и нефтехимия, 2018, №8, с.14-20.

178. Yolchuyeva U.C., Jafarova R.A., Rzayeva N.A., Abbasova N.A. The Spectral Analysis of Hydrocarbons in the Oil from the Well1311 of Surakhani Field / XII European Congress on Catalysis “ Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources”, Russia, Kazan, 2015, p.144.

179. Hirt R.C., King F.T., Schmitt R.G. // *Analyt. Chem.*, 1954, 26, 1270.

180. Dewar M.J.S., URch D.C. // *J. Chem. Soc.*, 1957, с. 345.

181. Москвин А.Ф., Баранова В.Г., Меньшова И.И. Сб. « Применение молекулярной спектроскопии для контроля химических производств». Изд. МДНТП, 1966, 127с.

182. Первагева Т.Д., Баранова В.Г., Меньшова И.И. Сб. «Применение молекулярной спектроскопии для контроля химических производств». Изд. МДНТП, 1966, 131с.

183. Власова И.В., Вершинин И.В., Шилова А.В., Масякова Е.Н. Хемометрический подход к анализу многокомпонентных смесей по УФ-спектрам поглощения / Аналитика России: Мат.-лы 2 Всероссийской конф. по аналитической химии с международным участием (к юбилею акад. Ю.А. Золотова). Краснодар, 7-12 окт., 2007. Краснодар: КубТУ, 2007, с.287.

184. Fu Wen-jun, Qin Fanxin, Zhang Dan. // *J. Guirhau Norm Univ. Natur. Sci.*, 2005, 23, N4, p.105-107.

185. Nidzi Ali, Vardanipaur Atesa Spectrophotometric simultaneous determination of nitrophenol isomers by orthogonal

signal correction and partial least squares. // *J. Hazardous Mater.*, 2007, 146, N1-2, p. 421-427.

186. Xue Chang-bin, Wang Zhi-he, Zhang Xin-Cheng Spectrophotometric determination of p-aminophenol in nitrobenzene-dissolved electrolyte // *Appl. Chem. Ind.*, 2006, 35, N12, p. 975-977.

187. Das Parimal Kumar, Banerjee Debashis, Bagchi Sanjib Spectroscopic study of association of a hemicyanine dye in mixed aqueous binary Solvents // *Spectrochim. Acta. A.*, 2007, 67, N1, p. 225-229.

188. Глазырина Ю.А., Сараева С.Ю., Казицина А.Н., Герасимова Е.Л., Матерн А.И. Оптические методы в фармацевтическом анализе: лабораторный практикум: [учебно-метод. пособие]. Министерство образования и науки Рос. Федерации, Урал.Федерал. ун.-т, Екатеринбург, изд-во Урал. ун-та, 2015, 96 с.

189. Liu Hui, Hu Vand-dond , Lie Van-yue Study of simultaneous analysis of imposable ultraviolet spectra // *Spectrosc. And Spectral Anal.*, 2007, 27, N7, p. 1416-1419.

190. Cunningham K.G., Dawson W., Spring F.S. // *J.Chem.Soc.*, 1951, 2305.

191. Шнейнкер Ю.Н., Головнер Б.М. // *ЖФХ*, 1954, 28, №6.

192. Сирюк А.Г., Зими́на К.И. Применение УФ- спектроскопии для анализа нефтяных фракций. В сб. «Прикладная спектроскопия, 1962, т.2, с. 157.

193. Методическое руководство по люминесцентно-би-туминологическим и спектральным методом исследования органического вещества пород и нефтей / Под ред. Ботниевой Т.А. М.: Недра, 1979, с.87.

194. Сирюк А.Г., Зими́на К.И. Особенности УФ-спектров некоторых типов ароматических соединений // *Химия и техн. топлив и масел*, 1962, №5,с. 71.

195. Кусаков М.М., Шиманко М.А., Шишкина М.В. Ультрафиолетовые спектры поглощения ароматических углеводородов. Изд.-во АН СССР, Москва, 1963.

196. Сирюк А.Г., Фернандес М.М., Зими́на К.И., Михайлов И.А. Определение малых количеств ароматических углеводородов в глубокоочищенных парафинах и маслах по УФ -спектрам поглощения // Химия и техн. топлив и масел, 1975, №2, с.58.

197. Мамедов А.П., Панова Л.Я., Шабалинская Л.А., Джафарова Р.А. Сб. методик физико-химического анализа нефтехимических продуктов. АН Азерб. ССР. Институт Нефтехимических Процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева, Баку, 1982, 18 с.

198. Yolçuyeva Ü.C., Cəfərova R.Ə., Əhmədbəyova S.F., Salmanova Ç.Q., Rzayeva N.Ə. Suraxanı neftinin struktur-qrup tərkibinin spektral üsullarla tədqiqi / Ist International Scientific Conference of young scientists and specialists The Role of multi-disciplinary Approach in Solution of Actual Problems of fundamental and applied sciences (Earth, Technical and Chemical), Baku, 2014, 15-16 October, p.442-443.

199. Samadova F.I., Jafarova R.A., Yolchuyeva U.J., Aliyev B.M., Ahmadbayova S.F., Rashidova S.Y., Rzayeva N.A. UV- and ¹H NMR spectroscopic studies of aromatic hydrocarbons of petroleum deposits Surakhani // Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının məruzələri, 2015, LXXI cild, №1, p.51-55.

200. Yolçueva U.C., Cəfərova R.Ə., Əhmədbəyova S.F., Abdullayeva Y.Ə., Əzizbəyli E.İ., Mahmudov H.V. Suraxanı nefti fraksiyalarında aromatik karbohidrogenlərin spektral analizi // Gənc alimlərin əsərləri, 2014, №10, s.48-52.

201. Джафарова Р.А., Наджафова М.А., Йолчуева У.Дж., Абдуллаева Ю.А. Физико-химическое исследования нефти Сураханского месторождения // Ж. «Нефтепереработка и нефтехимия», 2015, №3, с.26-28.

202. Джафарова Р.А., Алиев Б.М., Йолчуева У. Дж., Мамедов А.М. Структурные параметры 50-градусных фракций балаханской масляной нефти / The International Scientific Conference “Actual Problems of Modern Chemistry”. Dedicated to the 90th Anniversary of the Academician Y.H. Mammadaliyev Institute of Petrochemical Processes. Abstracts. Baku 2019. October 2-4. P. 48-49.

203. Jafarova R. A., Yolchuyeva U. C., Salmanova C. G., Ibrahimova R. A. Spectral study of structure-group composition of light surakhsny petroleum and photooxidation processes in it // PPOR, 2019, vol. 20, No.2, pp.183-189.

204. Abbasov V.M., Cəfərova R.Ə., Yolçuyeva Ü.C. və s. Xam neftlərin struktur-qrup tərkibləri, xüsusiyyətləri və onlarda gedən fotokimyəvi və termiki çevrilmələr. Bakı: “Müəllim” nəşriyyatı, 2020, 257 səh.

205. Fitzgerald M.E., Moirano J.Z., Morgan H., Cirillo V.A. // J. Appl. Spekt., 1970, v.24, N1, p.128

206. Белафи-Рети Л. ИК- и УФ-спектроскопическое определение группового состава соединений в смазочных маслах с высоким содержанием серы // Acta Chem. Acad. Scien. Hung., 1979, v.99, p. 13-19.

207. ASTM D1840-07. UB-spektrofotometriyanın köməylə turboreaktiv mühərriklər üçün olan aviasiya yanacaqlarında naftalinlərin təyini.

208. ГОСТ 17749-72. Реактив mühərriklər üçün yanacaqlar. Naftalin karbohidrogenlərinin miqdarının təyin edilməsi üçün spektrofotometrik metod.

209. ГОСТ 29040-91. Benzinlər. Benzolun aromatik karbohidrogenlərin ümumi miqdarının təyini metodu.

210. Unger F.G., Andreeva L.N. Fundamentalnye aspekty nefti. Priroda smol i asfaltenov [Fundamental aspects of petroleum chemistry. The nature of resins and asfaltenes]. Novosibirsk, Nauka, 1995, 186 p.

211. ASTM D2008-09. Neft məhsullarının ultrabənövşəyi udma qabiliyyətinin və udma əmsalının təyini üçün standart metod.

212. ГОСТ 6994-74. Ачық neft məhsulları. Aromatik karbohidrogenlərin təyin edilməsi metodu.

213. D2008-91 (2006). Test Method for Ultraviolet Absorbance and Absorptivity of Petroleum Products.

214. ASTM D4046-11. Стандартный метод определения алкилнитрита в дизельных топливах с помощью спектрофотометрии.

215. Dolomatov M.Yu., Bakhtirin R.Z., Shutkova S.A., Latypov K.F., Ishniyazov Z.Z., Paymuzzina N.H., Zpetrov A.M. Structure and electrophysical properties of materials based on nanoparticles of oil asphaltenes // Eurasian Jour. Of Physics and Functionals Materials. 2017, v. 1(2), p. 74-80.

216. Унгер Ф.Г. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов. Новосибирск: Наука, 1995, 192с.

217. Хайрудинов И.Р., Унгер Ф.Г., Сюняев З.Ч. Оценка компонентного состава сложных структурных единиц нефтяных дисперсных систем. // Химия и технология топлив и масел, 1987, №6, с.36-39.

218. Патент №5007249/04, СССР, 1992. Способ получения нефтяного люминесцентного концентрата. Гасанов К.Г., Мамедов А.П., Джафарова Р.А. и др.

219. Məmmədov Ə.P., Cəfərova R.Ə., Suleymanova M.Q. Məmmədov E.Y. Salmanova Ç.Q. Katalitik krəkinq prosesindən alınan şlamdan lüminofor və boya maddələrinin alınması / “Bakı şəhəri və şəhərtrafi ərazilərin ekoloji problemləri” mövzusunda elmi-praktik konfrans. Məruzələrin tezisləri, 1992, 26-27noyabr, s.120.

220. Mamedov A.P., Cafarova R.A., Rustamov M.I., Salmanova Ch.K. Photochemical processes and accumulation of

solar energy in oil luminophors // Turkish Journal of Chemistry, 2000, vol.24, №1, p.35-42.

221. Ильичев И.С., Лазарев М.А., Щепалов А.А. Основы физико-химического анализа нефтепереработки и нефтехимического синтеза. Электронный учебно-методический комплекс. Нижний Новгород: Нижегородской государственной университет, 2010, 163 с.

222. Аббасова Д.Р., Джафарова Р.А., Керимов М.К. Определение компонентного состава нефтяного экстракта и ее углеводородной части, выделенного из нефтезагрязненных почв Сурханы Апшеронского полуострова // Сумгаитский Государственный Университет. Научные известия, 2010, №1, с.24-30.

223. Ганбарова К.А., Мамедов А.Н., Джафарова Р.А. и др. Поглощение и люминесценция ароматических углеводородов жидкой и кристаллической фаз тяжелой смолы пиролиза // «Процессы Нефтехимии и Нефтепереработки», 4 (19) 2004, с. 34-41.

224. Джафарова Р.А., Мамедов А.П., Фархадова Г.Т. и др. Термолюминесценция кристаллических нефтяных люминофоров. М.: Нефтехимия, 2004, №3, с. 232-236.

225. Мамедов А.П., Джафарова Р.А., Мамедов А.Н., Панова Л.Я. Исследование высококипящих ароматических углеводородов смолы пиролиза методом люминесцентной спектроскопии. М.: Нефтехимия, 1988, т.28, №4, с.442-444.

226. "Chem. Rundschau", 1955, v.8, N3, p.37.

227. Каплин В.Г., Лурье Ю.Ю., Панченко Е.С., Фесенко Н.Г. Гидрохимические материалы, 1966, №41, с.81.

228. "Ann. Pharmac. Franc." 1967, v. 25, N 78, p. 577.

229. "Amer. Water Works Assa.", 1967, v. 29, N7, p. 906.

230. "Maggar kem. Folydirat", 1966, v.72, N7, p. 325.

231. Александров А., Попова Е. «Науч. труды Вигш. Пед. Института», Пловдив, 1966, т.4, №1, с.107.

232. Собина Н.А., Мартыненко А.А., Бондаренко В.Ф., Кравченко М.С. В сб. «Пробл. Охраны вод», вып.5, Харьков, 1974, с.56.

233. ГОСТ 27808-88 Парафины нефтяные жидкие. Определение ароматических углеводородов спектрофотометрическим методом. Москва: Гос.стандарт Союза ССР.

234. Саввин С.Б., Кузин Э.Л. Электронные спектры и структура органических реагентов. Изд. «Наука», 1974, 277с.

235. Большаков Г.Ф., Ватаго В.С., Агрест Ф.Б. Ультрафиолетовые спектры гетероорганических соединений. Л.: изд. «Химия», 1969, 499 с.

236. Kang Youvgjea, Kampf Zeff W., Mejerhoff Mark E. Optical fluoride sensor based on monomer-dimer equilibrium of scandium (III) – octaethylporphyrin in a plasticized polymeric film // Anal. Chim. Acta., 2007, 598, N2, p. 295-303.

237. Gui Yongchun, Zhai Ping, Hu Yong, Hu Qcufen et al. Solid-phase extraction of mercury (2+) complex with p-sulphobenziledene thiorhodamine on C₁₈ discs and its application for determination of mercury in food products and water // Chin. J. Rare Metals., 2006, 30,N2, p. 168-171.

238. Zhou-Zhi-zong, Yu Qiong, Xiong Yan, Wei Jiawen A new Reaction for kinetic spectrophotometric determination of trace ruthenium-catalytic oxidation of methyl green by bromate // J. China Univ. Mining and Technol. Engl. Ed., 2006, 16, N2, p.132-136.

239. Гамбаров Д.Г., Халилова Ф.Г., Нагиева Х.Д. Разработка новой методики спектрофотометрического определения вольфрама / 6 Всероссийская конф. по анализу объектов окружающей среды. «ЭКОАНАЛИТИКА - 2006», Самара, 26-30 сент., 2006; Тез. Докл. Самара: Сам ГТУ, 2006, с. 110.

240. Al-Okab Riyad Ahmed, Syed Akheel Ahmed Nevel Reactions for simple and sensitive spectrophotometric determination of nitrite // Talanta, 2007, 72, N4, p. 1239 – 1247.

241. Ahmed Jamaluddin Mşç Uddin Nasir Mşç A simple spectrophotometric method for the determination of cobalt in industrial environmental, biological and soil samples using bis (salicylaldehyde) orthophenylene diamines // *Chemosphere* 2007, 67, N10, p. 2020-2027.

242. Мамедова М.Ф. Фотометрическое определение железа (3+) 2- [2-гид- рокси - 3 - сульфо -5- нитрофенилимин] пентаноном- 4(К) в присутствии 2-амино- 4- нитро -6- сульфофенола (FeR₁) // *Ж. Хим. Пробл.*, 2006, №1, с. 151 -152.

243. Banjare Ravi Kumar, Dev Manas Kanti A direct spectrophotometric method for the determination of mercury in environmental and biological samples using p – carboxybenzenediazoaminobenzene-p-azobenzene // *J. Indian Chem. Soc.*, 2006, 83, N7, p. 702-706.

244. Peng Bo, Yu Zie, Gao Jin-Zhang Spectrophotometric determination of gallium (3+) and indium (3+) with 4-(2-pyridilazo)-resorcinol // *J. Northw. Norm. Univ. Natur. Sci.*, 2005, 41, N1, p. 51-54.

245. Гамбаров Р.И., Бабаев А.К. Спектрофотометрическое определение галлия и индия в вулканогенных породах. Сам ГТУ, 2006, с.109.

246. Hou Faju, Miao Yanhong, Ziang Chongqiu Determination of adenosine disdicene triphosphate (ATP) using oxytetracycline – Eu³⁺ as a fluorescence probe by spectrofluorimetry // *Spectrochim. Acta. A.* 2005, 61, N13 – 14, p. 2891-2895.

247. Алиева Р.А., Чырагов Ф.М., Кабиян Т.В., Алиева С.А. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования меди (II) с азопроизводными пирогалла // *Ж. Хим. Пробл.*, 2006, №3, с. 531-533.

248. Алакаева Л.А., Борисова Л.В., Лиева И.М. Метилловый оранжевый как реагент для спектрофотометрического определения рения / «ЭКОАНАЛИТИКА - 2006», Самара, 26-30 сент., 2006; Тез. Докл. Самара: Сам ГТУ, 2006, с. 117

249. Liu Ying-xuan, Liao Chun-yan Coloured reaction of 2-(4-chloro-2-phosphophenazo)-7-(2,4-dichlorophenylazo)-1,8-dihydroxy-3,6-naphthalene sulphonic acid with bismuth and its application // J. Xinyang. Norm. Univ. Natur. Sci. Ed., 2007, 20, N1, p. 83-85.

250. Курбатова Л.Д., Курбатов Д.И. Спектрофотометрическое определение скандия с хлорцианформазоном // Завод. Лаб. Диагност. Матер., 2006, 72, №9, с. 18-20.

251. Devaragudi C.S., Reddy K. Hussain Spectrophotometric determination of cadmium (II) using 5,5 – dimethyl – 1,3 – cyclohexanedione bithiosemicarbazone monohydrochloride. J. Indian. Chem. Soc., 2006, 83, N9, p. 920-921.

252. Haanf Xiao-Lau, Zhang Jia-Zhang Surfactantsensitized malachite green method for trace determination of orthophosphate in aqueous solution // Anal. Chim. Acta., 2006, 580, N1, p. 55-59.

253. Bishnoi A.K., Dass R., Sharma R.G. Spectrophotometric determination of molybdenum (VI) using salicylaldehyde 3-oxobutanoyehydrazone as a new analytical reagent // J. Indian Chem. Soc., 2006, 83, N9, p. 912-915.

254. Кондратьев В.В., Курдакова В.В., Антонов Н.Г., Толстопятлова Е.Г. Исследование электронных спектров поглощения и вольтобсорптограмм пленок поли-3-октилтиофена // Электрохимия, 2008, 44, №3, с. 309-315.

255. Cao Jingpeng, Dong Huiru // Water Treat, 2006, 26, N6, p.57-59.

256. Пат. № 2313088. Россия. 2007. Способ фотометрического определения палладия (2+). / Лосев В.Н., Волкова Г.В., Мателица С.И.

257. Киреев С.В., Симановский И.Г., Шнырев С.Л. Оптическое детектирование йодсодержащих веществ в жидких средах. 1. Исследование спектров поглощения I_2 , I^- и I_3^- в ультрафиолетовом диапазоне // Инж. Физ., 2008, №1, с. 21-28.

258. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. М. Мир, ООО «Изд.-во АСТ», 2003, 683 с.

259. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектроскопическая идентификация органических соединений. М. Мир, 1977, 590 с.

260. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. 5-е перераб. изд. Л.Химия, 1986, 432 с.

261. Бурилов В.А., Латыпова Л.З., Мостовая О.А., Умута Г.А., Якимова Л.С. Современные физико-химические методы исследования в органической химии. Казан, Казанский ун.-т, 2014, 131 с.

262. Бернштейн И. Я., Каминский Ю.Я. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия, 1986, 200 с.

263. Акуленкова Е.В. Изучение взаимодействия молекулы ДНК с новым фенантроцианиновым комплексом Zn (II), Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский Государственный Университет (СПбГУ), 2018, 44 с.

264. Огурцов А.Н., Близнюк О.Н., Антронова Л.А. Физико-химические основы биотехнологии. Практикум. Учебное пособие. Харьков, НТУ «ХПИ», 2014, 288 с.

M Ü N D Ə R İ C A T

Ön söz	3
Qısaldılmış sözlərin siyahısı	4
Giriş	6
FƏSİL I. Elektron spektroskopiyanın nəzəri əsasları	8
1.1. Elektromaqnit şüaları və onların xarakteristikaları	8
1.1.1. Elektromaqnit şüa enerjisi	9
1.2. Işığın udulması qanunları	16
1.2.1. Buqer-Lambert qanunu	16
1.2.2. Buqer-Lambert-Ber qanunu	18
1.2.2.1. Buqer-Lambert-Ber qanununun pozulması	21
1.2.3. Atomların enerjini udması və buraxması. (Bor nəzəriyyəsi)	23
1.3. Seçmə qaydası	25
1.4. Molekulyar spektrlər	28
1.4.1. Udma və buraxma spektrlərinin əmələ gəlmə sxemi	35
1.4.2. Molekulyar spektrlərin növləri	36
1.4.3. Molekulyar səviyyələr arasındakı keçidlər və onların təsnifatı	41
1.5. Elektron keçid səviyyələrinin təsnifatı	44
1.6. Konyuqəli sistemlərdə elektron keçidləri	60
1.7. Keçid metal komplekslərinin yaranması üçün elektron keçidləri	63
1.8. Yükün daşınması ilə əlaqədar olan komplekslər	66
1.9. Üzvi maddələrin elektron spektrləri ilə strukturları arasındakı qarşılıqlı əlaqə	70
1.9.1. Strukturda baş verən modifikasiya dəyişikliklərinin birləşmələrin elektron spektrlərinə təsiri	70
1.9.2. UB-spektrdə udma zolaqlarının təsnifatı	83
1.9.3. Xromoforlar və auksoxromlar	86

1.9.3.1 Xromoforların absorbsiya xassələrinə təsir edən faktorlar	91
1.10. Karbonil birləşmələri	96
1.11. Azotərkibli birləşmələr	97
1.12. S=X rabitəsini saxlayan alifatik birləşmələr	100
1.13. Benzol və əvəzediciləri	101
1.13.1. Monoəvəzolunmuş benzollar	102
1.13.2. Diəvəzolunmuş benzollar	105
1.14. Politsiklik aromatik birləşmələr	107

FƏSİL II. Spektral cihazlar və nümunələrin

eksperiment üçün hazırlanması	109
2.1. Spektroskopiya metodları	109
2.2. Spektral cihazlar və onların tətbiq sahələri	113
2.3. Elektron spektroskopiyası	131
2.3.1. Udma spektrlərinin tədqiqi prosesində nəzərə alınan şərtlər və spektrlərin təhlili	133
2.4. Nümunələrin hazırlanması	135

FƏSİL III. Kimyəvi birləşmələrin elektron spektrləri ilə

fiziki-kimyəvi xassələri arasında əlaqə (elektron fenomenoloji spektroskopiya)	141
3.1. Kvant mexanikası nöqtəyi-nəzərindən “spektr-xassə” əlaqəsi. QSPR-modeli və onun tətbiq sahələri	143
3.2. Karbohidrogen sistemlərində FKX-nin spektral parametrlərin əsasında təyin edilməsi metodu	147
3.3. Kimyəvi təbiəti ilə bir-birinə yaxın atom və molekul sırasına malik olan sadə birləşmələrin optiki spektral xarakteristikalarının əsasında onların fiziki-kimyəvi xassələrinin təyini	148
3.4. İnteqral ossilyator gücü əsasında FKX təyini	151
3.5. Elektron absorbsiya spektrlərinin tədqiqi, təhlili və inteqral spektroskopik deskriptorların hesablanması	153
3.6. Optiki spektrlərin inteqral xarakteristikalarına görə ionlaşma potensialının və elektron həssaslığının təyini	154

3.7. İnteqral avtokorrelyasiya parametrləri spektroskopik deskriptor kimi	157
3.8. Azot- və oksigen-tərkibli birləşmələrin misalında İP və EH-in inteqral ossilyator gücünün əsasında hesablanma metodikası	160
3.9. Azot- və oksigen-tərkibli birləşmələrin misalında İP və EH-in inteqral avtokorrelyasiya parametrlərinin əsasında hesablanması metodikası	164
3.10. Neft asfaltenlərinin molekullarının donor-akseptor xassələrinin və elektron strukturlarının qiymətləndirilməsi	167
3.11. Asfalten nanoklasterlərinin tədqiqi	171
3.12. Molekulyar qrafiklərin inteqral spektroskopik xarakteristikalarına görə özlü axının aktivləşmə enerjisinin proqnozlaşdırılmasının imkanı	175
3.13. Üzvi birləşmələrin fiziki-kimyasında elektronodonor xassələrin (ionlaşma potensialı və elektron həssaslığı) təyin edilməsi üçün metodikaların tətbiqi	181

FƏSİL IV. Xromoforların udma maksimumlarının

nəzəri hesablanması qaydaları	184
4.1. Konyuqəli dienlərin udma zolaqları maksimumlarının yerinin hesablanması	184
4.2. α, β -Doymamış aldehid və ketonların udma maksimumlarının hesablanması üçün empirik qayda	185
4.3. Vudvord-Fizer qaydasına əsasən dien və enon xromoforlarında udma maksimumlarının yerinin hesablanması	186
4.4. Skott qaydası	192

FƏSİL V. Elektron spektroskopiyanın tətbiq sahələri və

istifadə olunan metodik qaydalar	195
5.1. Elektron spektroskopiyanın bəzi tətbiq sahələri	195

5.1.1. Kimyəvi reaksiyaların kinetikasının və mexanizminin təyini	201
5.1.2. Üzvi birləşmələrin strukturunun təyini	203
5.1.3. Birkomponentli sistemlərin UB-spektroskopiya metodu ilə tədqiqi:	204
I. Xüsusi udma əmsalının köməyilə preparatda riboflavinin miqdarının təyin edilməsi metodu	205
II. Standartla müqayisə edilməklə levomisetinin miqdarının təyin edilməsi metodu	206
III. Furasilin miqdarının qrafikin dərəcələnməsi metodu ilə hesablanması	208
IV. Asetilsalisil turşusu preparatında sərbəst salisil turşusunun miqdarının təyini	210
5.1.4. UB-spektroskopiya metodu ilə çoxkomponentli sistemlərin tədqiqi	213
5.1.5. Məhlulda məlum olmayan birləşmələrin konsentrasiyasının təyini	220
5.1.6. Molekulyar çəki və ekstinksiya əmsalının təyini	221
5.1.7. Politsiklik aromatik karbohidrogenlərin miqdarının təyini	224
5.1.8. Reaktiv mühərrik yanacaqlarında naftalin karbohidrogenlərinin miqdarının təyin edilməsinin xüsusi metodu	232
5.1.9. Neftlərdə asfaltenlərin miqdarının təyin edilməsinin ekspress metodu	233
5.1. 10. Neftdən qətranı çıxartmaqla asfaltenlərin təyini	235
5.1.11. Aromatik nüvənin yan zəncirində karbon atomlarının sayının təyin edilməsi	237
5.1.12. Orta kütləli qətran molekulunda müəyyən struktura malik olan aromatik həlqələrin sayının hesablanması	237
5.1.13. Neftlərdə metalporfirinlərin təyin edilməsi metodu	239

5.1.14. α - və β - Naftolların miqdarı analizi	240
5.1.15. Parafintlərdə aromatik karbohidrogenlərin kütlə payının təyin edilməsi	243
5.1.16. Turşu və əsasların dissosiasiya sabitinin təyini	245
5.1.17. UB-spektroskopiyanın köməylə ionların təyin edilməsi	246
5.1.18. UB-spektroskopiyanın köməylə kompleksmələgəlmənin müəyyənləşdirilməsi	250
5.2. UB-spektroskopiyanın köməylə bioloji obyektlərin tədqiqi	251
5.2.1. Zülalların konsentrasiyasının təyini	252
5.2.2. Zülalda tirozin və triptofan qalıqlarının təyin edilməsi	254
5.3. Nuklein turşularının UB-udma spektrləri	256
5.4. Metal komplekslərin köməylə DNK UB-spektrofotometrə təyini	260
İstifadə edilən ədəbiyyatların siyahısı	262

Kompüter tərtibçisi:
Bədii tərtibat:

R van  İlmanqızı
 alal  Məmməd

Formatı 60x84 ¹/₁₆
Həcmi 18,5 ç.v.
Tirajı 100

*Kitab “Beynəlxalq kitab” MMC tərəfindən
hazır diapozitivlərdən istifadə olunmaqla
çap edilmişdir.*