

**V.M.Abbasov, R.Ə.Cəfərova,
Ü.C.Yolçuyeva, Ç.Q.Salmanova**

**KİMYƏVİ BİRLƏŞMƏLƏRDƏ
FOTOKİMYƏVİ ÇEVRİLMƏ
PROSESLƏRİ VƏ ONLARIN ARADAN
QALDIRILMASI YOLLARI**

Bakı – 2021

AMEA NKPI-nin Elmi Şurasının 26.10.2021-ci il tarixli iclasının qərarına əsasən çap olunur (protokol № 10).

Elmi redaktor:

Rəsulov Çingiz Qnyaz oğlu
kimya elmləri doktoru, professor

Rəyçi:

Aliyev Bəkir Mehbalı oğlu
AMEA NKPI-nin Üzvi birləşmələrin və neft məhsullarının spektral üsullarla tədqiqi laboratoriyasının aparıcı elmi işçisi, fizika-riyaziyyat üzrə fəlsəfə doktoru, dosent

V.M.Abbasov, R.Ə.Cəfərova, Ü.C.Yolçuyeva, Ç.Q.Salmanova.
Kimyəvi birləşmələrdə fotokimyəvi çevrilmə prosesləri və onların aradan qaldırılması yolları. Bakı: Beynəlxalqkitab, 2021, – 440 səh.

ISBN: 978-9952-453-51-7

© V.M.Abbasov, R.Ə.Cəfərova,
Ü.C.Yolçuyeva, Ç.Q.Salmanova, 2021

Ön söz

Son illər üzvi birləşmələrdə gedən fotokimyəvi proseslər elm və texnikanın bir sıra vacib sahələrində: işıq (günəş) enerjisinin çevrilməsində, məlumatların optiki işlənilməsində, fotoqrafiyada, holoqrafiyada, lazer texnikasında, həmçinin, işığa qarşı davamlı boyaların və polimerlərin yaradılmasında istifadə edilir. Məhz bunlar fotokimyəvi proseslərin qanunauyğunluqlarının tədqiq edilməsinin və onların üzvi birləşmələrin quruluşu ilə əlaqəsinin öyrənilməsinin lazımi və aktual olduğunu göstərir. Oksidləşmə prosesləri nəzəri və eksperimental tədqiqatların əsas və vacib məsələlərindən biridir, fiziki kimyanın bu tədqiqatlarla məşğul olan bölməsi fotokimyəvi adını almışdır.

Digər tərəfdən, real şəraitlərdə neft məhsullarının, polimer materialların, qida və dərman maddələrinin, yağların və konservasiya karbohidrogen sürtkülərinin və s. saxlanması və nəqli zamanı onların oksidləşməsi baş verir. Üzvi birləşmələrdə, o cümlədən də, karbohidrogenlərdə fotooksidləşmə reaksiyalarının, onların mexanizmlərinin və fotooksidləşmə proseslərinin kinetik qanunauyğunluqlarının öyrənilməsi, uyğun parametrlərin təyin edilməsi, həmçinin, bu proseslərin ləngidilməsi və aradan qaldırılması yollarının araşdırılması və tədqiqi elmin bu istiqamətində qarşıya çıxan əsas aktual problemlərdən biridir. Belə ki, üzvi birləşmələrdə, həmçinin, neft və neft məhsullarında bir sıra kənar faktorların - temperatur, təzyiq və işıq, həmçinin, günəş işığının və digər atmosfer faktorlarının təsiri altında baş verən kimyəvi çevrilmə proseslərinin, struktur dəyişiklərinin öyrənilməsi bir sıra iqtisadi və ekoloji problemlərin həll edilməsinin təməlini təşkil edir. Qeyd etmək lazımdır ki, üzvi maddələrin fotooksidləşməsi proseslərinin mexanizmlərinin tədqiqi və bu proseslərin aradan qaldırılması yollarının araşdırılması, həmçinin ekoloji və qida təhlükəsizliyi baxımından aktual bir problem olub, daima dövlətimizin diqqət mərkəzindədir.

Bu monoqrafiya 6 fəsildən ibarətdir:

Giriş

Qeyri-üzvi və üzvi birləşmələrdə işığın təsiri altında gedən kimyəvi reaksiyalar fotokimyəvi reaksiyalar adlanır. Fotokimyəvi reaksiyaların yerinə yetirilməsinin sadəliyi, onların qismən də özünəməxsus getməsi bu reaksiyaların tətbiqinə əsaslanan üzvi sintez metodlarını daha cəlbedici edir.

Yağlı və aromatik karbohidrogenlərin fotooksidləşməsi, bioloji fotosintez, fotokimyəvi halogenləşdirmə və s. fotokimyəvi sintezin həm laboratoriya praktikasında, həm də sənayedə vacibliyini göstərir. Məsələn, fotokimyəvi reaksiyaların sənayedə tətbiqinə dair heksalortsikloheksanın (heksaxloranın) alınmasını göstərə bilərik.

Fotokimyəvi reaksiyalara misal olaraq, işıqda flüor və hidrogen qazları qarışığının partlamasını, ammoniyakın hidrogen və azota parçalanmasını, günəş şüasının təsiri ilə neft və neft məhsullarında gedən kimyəvi struktur çevrilmələrini, polimerlərin qocalmasını, tekstil materialların rənglərinin solmasını, qida maddələrinin və dərmanların xarab olmasını, neft yağlarından insektisid kimi istifadə etdikdə fitotoksiki maddələrin əmələ gəlməsini, rəsm əsərlərinin, o cümlədən də, xalça və kilimlərin rənginin solmasını, kon- servasiya sürtkülərinin qoruyucu təsirinin azalmasını və rənginin dəyişməsini və s. göstərə bilərik.

Fotokimyəvi reaksiyalar sırasında fotooksidləşmə reaksiyalarının tədqiqi də xüsusi əhəmiyyət kəsb edir.

Son illərdə neftin təkrar emalı zamanı alınan ağır neft qalıqları (ANQ) komponentlərinin bir sıra spesifik xassələrinin aşkar edilməsi, onlardan üzvi birləşmələrin parçalanmasında fotosensibilizatorlar, işıq stabilizatorları, işıq enerjisinin dönən akkumulyatorları, fotoxrom materiallar, polimer materiallar üçün lüminessent boyalar və s. kimi istifadə etməyə imkan verir [1-4]. Bu xassələrdən çoxu ağır neft qalıqları komponentlərinin neft məhsulları üçün qeyri-ənənəvi olan sahələrdə istifadə edilməsinə imkan verir ki, bu göstərilən birləşmələrin çoxkomponentliliyi, təbiətləri, strukturları, onların tərkibində olan komponentlərin (məsələn, politsiklik aromatik karbohidrogenlər, naften-parafin və olefin karbohidrogenləri) arasında enerjinin paylanması və ötü-

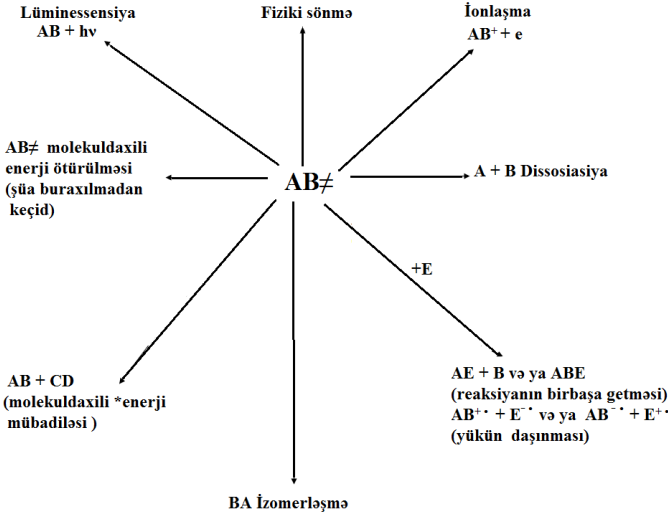
rülməsi, həmçinin, bu maddələrə işıqın təsiri ilə gedən proseslərlə əlaqədardır. Bu proseslər sırasında termo- və fotooksidləşmə amilləri əsas yerlərdən birini tutur və kimyəvi çevrilmələrin gedişinə, uyğun olaraq da, neftin xarakteristikasına ciddi təsir göstərir.

Qeyd etmək lazımdır ki, neft və neft məhsullarında fotoşüalanmanın təsiri altında üzvi maddələrin strukturundakı zəif rabitələrin, məsələn, zəif C-C və C-H rabitələrinin qırılmasının he-sabına sərbəst radikallar əmələ gəlir ki, bu radikallar arzuolun-maz oksidləşmə proseslərinin getməsinə səbəb olaraq neft məh-sullarının keyfiyyətini pisləşdirir [5, 6]. Belə ki, oksidləşmə pro-sesində neft karbohidrogenləri uyğun gələn oksigen tərkibli bir-ləşmələrə (spirtlərə, aldehidlərə, ketonlara, turşulara) çevrilirlər ki, bu halda turşu ədədinin qiyməti yüksəlir, məhsulun keyfiyyə-ti aşağı düşür və onunla təmasda olan metal səthin korroziyaya uğramasına səbəb olur. Lakin, fotooksidləşmə proseslərinin müsbət tərəfinin olmasını da nəzərdən qaçıрмаq olmaz. Məsə-lən, neftin bioloji aktiv olmasının ən ehtimal olunan mexanizmi zəif fototəsirdən sonra neftdə sərbəst radikalların generasiya olunmasıdır. Sərbəst radikallar, həm də, patoloji proseslərin nə-ticəsində insan orqanizmində əmələ gələn analogi hissəcikləri neytrallaşdırır. Göstərilən proseslərin aktivləşmə enerjilərinin fərqli olmasına baxmayaraq, hər iki halda zəif rabitəli hidrogen atomlarının olması böyük məna kəsb edir, yəni üzvi birləşmələr [H]- donor aktivliyinə malikdirlər [7]. Bu tip birləşmələrə izopa-rafirlər, mono-, bi- və daha çoxhəlqəli tsiklik naftenlər, onların alkil törəmələri, hibrid naftenaromatik strukturlar, adamantanlar, stəranlar, triterpenlər və s. kimi karbohidrogenlər aiddir.

FƏSİL I

FOTOFİZİKİ VƏ FOTOKİMYƏVİ PROSESLƏR VƏ ONLARIN GETMƏ MEXANİZMLƏRİ

Fotoşüalarla kimyəvi birləşmələrə xarici təsir zamanı bu birləşmələrin strukturunda bir sıra fotofiziki və fotokimyəvi çevrilmələr baş verir. Kimyəvi maddələrdə işıq şüalarının təsiri zamanı gedən əsas fotofiziki və fotokimyəvi proseslərin sxemi aşağıdakı kimidir:



Molekuldaxili sönmə zamanı M molekulu əlavə enerji aldığından öz kimyəvi aktivliyini nəzərə çarpacaq dərəcədə dəyişmir (elektron həyəcanlanma enerjisi AB^ rəqsi və ya fırlanma sərbəstlik dərəcəsinə keçir).

Fotokimyəvi reaksiyalar üzvi kimyada mövcud olan reaksiyalar sırasında əsas yerlərdən birini tutur. Kimyanın bu sahəsi hələ keçən əsrin altmışıncı illərindən başlayaraq kimyaçıların diqqətini cəlb etməyə başlamışdır ki, nəticədə bir çox fotokimyəvi reaksiyalar aşkar edilmişdir. Fotokimyəvi reaksiyalar üzvi kimya sahə-

sində mövcud olan qiymətli sintetik metoddur. Hal-hazırda fotokimyəvi reaksiyaların tədqiq edilib, öyrənilməsi üçün bir çox metodlar — UB-, İQ-, NMR-, EPR-spektroskopiya, lüminessensiya (fotolüminessensiya, kimyəvi lüminessensiya, rentgenlüminessensiya, TSL və s.), xromatoqrafiya, xromato-kütlə spektrometriya, DSK və DTA – istilik metodları və onların kompleks şəkildə tədqiq edilən obyektlərə tətbiqi mövcuddur ki, bunların sayəsində fotokimyəvi reaksiyaların kinetikasını və mexanizmini öyrənmək mümkündür.

Fotokimyəvi reaksiyaların getməsi üçün uyğun mənbə tərəfindən buraxılan işıq şüasının tədqiqat obyektini tərəfindən udulması vacibdir. Işıq şüasının udulması zamanı işığı udan molekullar udulan işıq şüasının enerjisinə uyğun gələn udma zolaqlarına (energetik səviyyələrə) malik olur. Üzvi birləşmələrin elektron spektrləri adətən kifayət qədər geniş udma zolaqlarından ibarətdir.

Işıq kvantının udulmasının nəticəsində molekullar həyəcanlanmış hala keçir. Bu prosesin iki ümumi xüsusiyyətini nəzərə almaq lazımdır:

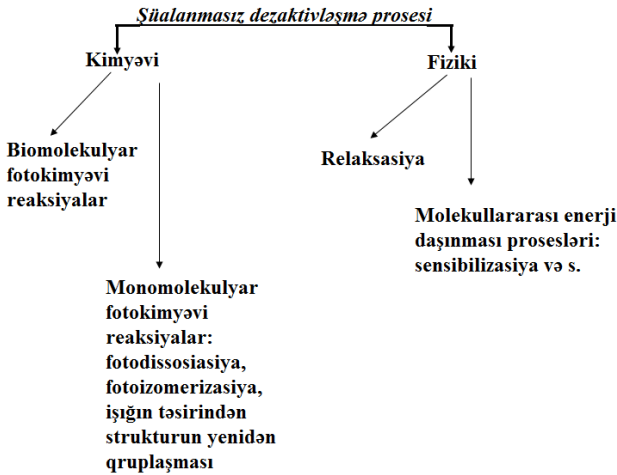
1. Həyəcanlanma zamanı yalnız elektronların yerinin yenidən dəyişilməsi baş verir, bu zaman daha ağır nüvələr əsas halın geometrik vəziyyətini qoruyur. Bu hal Frank-Kondon prinsipi adlanır.

2. Kvantmexaniki seçim qaydasına görə inversiya qadağan olduğundan həyəcanlanma momenti spinin konversiyası baş vermir. Göstərilən qaydaya görə, udma prosesi elektronun spinini dəyişmədən getməlidir.

Beləliklə, həyəcanlanma üçün lazım olan kiçik zaman (10^{-15} s) müddətində elektronun spinini və molekulda nüvənin yeri dəyişməmişdir. Lakin həyəcanlanmadan sonra bu dəyişikliklər tez bir zamanda baş verə bilər. Minimal enerjinin yeni geometrik quruluşu həyəcanlanmış halın strukturu ilə əlaqədardır və rəqsi proseslərin sayəsində molekullar bu geometrik vəziyyəti qəbul edir. Minimal enerjiyə nisbətən daha yüksək rəqsi enerjiyə malik olan həyəcanlanmış molekullar həlledicinin arasında termiki tarazlıq mövcuddur. Bəzi hallarda həyəcanlanmış molekulların kimyəvi re-

aksiyası rəqsi relaksasiya ilə müqayisədə daha sürətlə gedir, lakin buna məhlullarda az rast gəlmək olur. Reaksiyalar rəqsi relaksasiyaya nisbətən daha sürətlə getdikdə, onda reaksiyaların “qızmar” həyəcanlanmış halın vasitəsilə getməsi, yəni vibrasiya enerji vəziyyətində baş verməsi haqqında fikir yürüdüldür.

Həyəcanlanmış halın şüanı buraxmadan dezaktivləşməsi aşağıdakı sxem üzrə baş verir:



Həyəcanlanmış hal, həmçinin, interkombinasiya konversiyasına məruz qala bilər. Bu halda yarısına kimi dolmuş olan orbitalın elektronlarından biri spinini dəyişə bilər, bunun nəticəsində triplet hal yaranır ki, bu halda hər iki cütləşməmiş elektron eyni spinə malik olur. Triplet hal minimal enerjinin yeni molekulyar geometrik quruluşudur.

Potensial enerji diaqramından istifadə edilməklə hipotetik molekul üçün ümumi olan bir sxemi təsvir etmək olar. Sinqlet və triplet hallar, uyğun olaraq, S və T hərfli ilə işarə olunur. Həyəcanlanma “şaqli keçiddir”, yəni ona molekulyar geometrik dəyişikliklər aid deyildir. Diaqramda horizontal yerdəyişmə atomların bir-birinə nisbətən hərəkətinə uyğun gəlir. Potensial enerji əyriləri bir-birinə nisbətən sürüşmüş olduğundan, enerji

udulduqdan sonra əmələ gələn hissəciklər həm elektron, həm də rəqsi həyəcanlanmış olur. Bu, həmçinin, interkombinasiya konversiyasının nəticəsində yaranan triplet hal üçün də doğrudur. Rəqsi relaksasiyanın nəticəsində həm sinqlet, həm də triplet həyəcanlanma hallarından aşağı rəqsi səviyyəyə keçid baş verir. İstənilən fotokimyəvi reaksiya üçün ən başlıca suallardan biri molekulun hansı halda sinqlet və ya triplet halda olmasıdır. Halın xarakteri həyəcanlı sinqlet halın kimyəvi reaksiyası ilə müqayisədə interkombinasiya çevrilməsinin nisbi sürətindən asılıdır. Əgər interkombinasiya konversiyası fotokimyəvi reaksiyaya nisbətən sürətlə gedərsə, onda triplet hala keçid olur. Əksinə bu baş verməzsə, reaksiya sinqlet halın vasitəsilə baş verir.

Həyəcanlanmış hal sönə də bilər. Əslində sönmə də sensibillizasiya kimi fiziki prosesdir, lakin “sönmə” sözü o vaxt işlənir ki, qarşılıqlı təsirdə olan molekul öz enerjisini başqa molekula verərək dezaktivləşir. Bu maddə söndürücü adlanır.

Nəhayət, molekulun həyəcanlanmış halının şüalanmasız dezaktivləşməsi gedə bilər. Həyəcanlanmış halın ətraf molekullara işıq vermədən rəqsi (termiki) enerji şəklində enerji ötürməsi belə (şüalanmasız dezaktivləşmə) adlanır.

Qeyd etmək lazımdır ki, həyəcanlanmış molekulların bəziləri fotokimyəvi reaksiyalarda iştirak etməyə bilər. Qarşılıqlı təsirdə olan molekulların sayının həyəcanlanmış molekulların sayına nisbəti kvant çıxımı adlanır. Kvant çıxımı reaksiya məhsulunun əmələ gəlməsi üçün udulan işıq kvantlarının miqdarıdır. Kvant çıxımının 1-ə bərabər olması həyəcanlanmış molekulun (onların sayı udulan işığın kvantlarının sayına bərabərdir) hər birinin məhsula çevrildiyini göstərir. Əgər kvant çıxımı) 0,01-ə, bu o deməkdir ki, həyəcanlanmış yüz molukuldan yalnız biri fotokimyəvi reaksiyada iştirak edir. Reagentin quruluşundan və reaksiya şəraitindən asılı olaraq kvant çıxımı geniş həddə dəyişə bilər. Kvant çıxımının 1-dən böyük olması həyəcanlanma zamanı birdən çox məhsulun yaranmasını göstərir. Məsələn, kvant çıxımı zəncirvari mexanizmlə baş verən reaksiyalarda çox böyük ola bilər, bu halda molekulun ilkin fotohəyəcanlanması

nın nəticəsində reaksiya zənciri başlanır və inisiallaşma mərhələsində çoxlu sayda yeni məhsul molekulları əmələ gəlir.

Fotokimyəvi proseslər olduqca yüksək sürətlə getdiyindən, fotokimyəvi reaksiyaların sürətlərinin ölçülməsi üçün xüsusi texnikadan istifadə edilməsi lazım gəlir. Belə metodlardan biri impuls fotolizidir.

Spektral şüalanma xəttlərinin olduqca tez yazılması cihazda işıq qığılcımı vasitəsilə həyata keçirilir. Spektral dəyişikliklər fotoelektrik və ya fotoqrafik metodların köməyiylə qeydə alınır; alınan nəticələrə əsasən sürət sabitlərini hesablamaq olar. Bəzi reaksiyaların sürətlərinin ölçülməsi üçün digər əlverişli metod kvant çıxımının söndürücünün konsentrasiyasından asılı olaraq ölçülməsidir. Sonra kvant çıxımının tərs qiymətinin söndürücünün konsentrasiyasından asılılıq qrafiki qurulur (Ştern-Folmer qrafiki). Kvant çıxımı həyəcanlanan molekulların hansı hissəsinin məhsula çevrildiyini göstərdiyindən, o, həm də, həyəcanlanmış molekulların dezaktivasiyasının digər yollarından ibarət proseslərin sürət funksiyasıdır. Bu proseslərin sürət sabitləri k_q (sönmə) və k_n (əsas hala digər qeyri-məhsuldar keçid):

$$\Phi = \frac{k_r}{k_r + k_q [Q] + k_n} \quad (1.1)$$

$1/\Phi$ –in $[Q]$ -dən asılılıq qrafiki xətt verir ki, onun meyindən k_q/k_r nisbəti təyin edilir. Adi halda sönmənin diffuziya ilə idarə olunduğunu hesab etmək olar, bu k_q –ni təyin etməyə imkan verir. Sonra həyəcanlanmış intermediat üçün fotoreaksiyanın sürət sabiti k_r hesablanır.

Fotohəyəcanlanmış molekulun kimyəvi reaksiyaları, əsasən, aşağıdakı üç səbəbə görə böyük maraq kəsb edir:

1. Həyəcanlanan molekullar böyük enerji ehtiyatına malik olduqlarından, onlar güclü endotermiki reaksiyalara girə bilər (əgər molekullar əsas haldan həyəcanlanmağa başlamışsa).

2. Zərrəciklərin rabitəyaratmayan orbitallarının həyəcanlanmış halda yerləşməsi elektron nöqtəyi- nəzərindən əsas halda mümkün olmayan kimyəvi çevrilmələri həyata keçirməyə imkan verir.

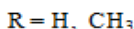
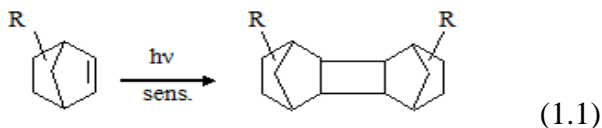
3. Üçüncü dəyişkən keçid halın spinidir. Fotokimyəvi reaksiyalarda həm sinqlet, həm də triplet hallar iştirak etdiyi halda, termiki proseslərin əksəriyyətində yalnız sinqlet hissəciklər iştirak edir. Bu səbəbdən termiki aktivləşmə şəraitində əldə edilə bilməyən intermediatların əmələ gəlməsi fotokimyəvi proseslər zamanı mümkündür.

Fotokimyəvi reaksiyalar qaz, maye və bərk cisimlərdə gedə bilər.

Məsələn, fotokimyəvi reaksiyalara misal olaraq karkas karbohidrogenlərinin (doymuş politsiklər) fotokimyəvi yolla alınmasını nəzərdən keçirək. Yüksək sıxlığa və yüksək energetik tutuma malik olub, raket yanacaqlarının komponenti kimi tətbiq edilən bu karbohidrogenlərin göstərilən metodla sintezinin öyrənilməsinə keçən əsrin 70-ci illərindən başlanılmışdır. Onların əksəriyyəti yüksək ərimə temperaturuna malikdir [9].

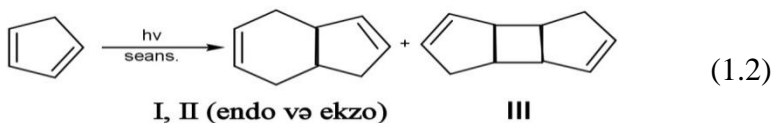
Karkas karbohidrogenlərin alınmasının əsas üsulları {4+2} -tsiklobirləşmə və {2+2} -tsiklodimerləşmədir.

Norbornen foto- və radiasiya şüalarının təsiri altında aşağıdakı sxem üzrə (2+2) -tsiklodimerləşmə reaksiyasına girir:

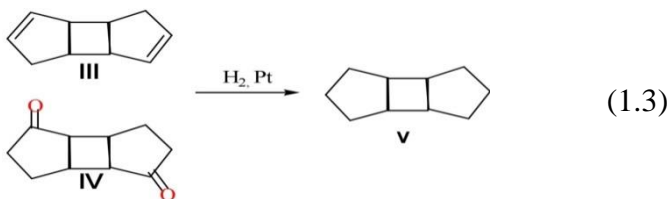


Əvvəllər uyğun karbohidrogenlərin sintezi kobalt izotopu-60-nun: Co^{60} qamma-şüalarının təsiri altında yerinə yetirilmişdir. Bu metodun asan olması ondan ibarətdir ki, ilkin qarışıq (tsikloolefin, həlledici və sensibilizator) müəyyən zaman müddətində qızdırılmadan şüalanmaya məruz qalır, sonra isə dimerləşmə məhsulu qovulmaqla ayrılır. Ancaq qeyd etmək lazımdır ki, bu metod ekoloji nöqteyi- nəzərdən rəasional deyil və bölgədə radioaktiv şüalanma mənbəyinin yaradılmasını tələb edir.

[9] işində aşağıdakı sxem üzrə tsiklopentadienin fotosensibilizasiya yolu ilə dimerləşməsi həyata keçirilmişdir:



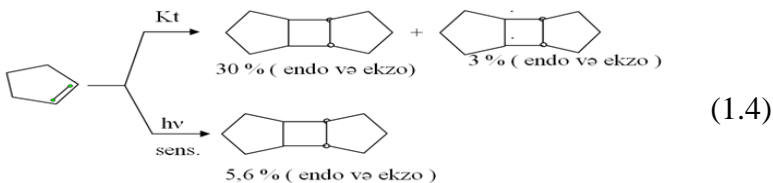
Müəyyən edilmişdir ki, {III} birləşməsi tritsiklo- $\{5,3,0,0^{2,6}\}$ -dekadienin-3,8 (5) izomerlərindən biridir. 2- Tsiklopentenon fotodimerinin (IV) və III birləşməsinin katalitik hidrogenləşməsi identik (V) karbohidrogeninin əmələ gəlməsinə səbəb olur:



Norbornen və metilnorborneni birvalentli misin haloid duzlarının iştirakı vasitəsilə civə lampası ilə şüalandırıldıqda 39,1% metilnorbornenin dimeri alınmışdır (1,2- 1,5 mm. c. st. təzyiqində qay.tem. $134,9^{\circ}\text{C}$) [10, 11].

Müəllifləri [12] tərəfindən benzol – kobalt heksakarboniltrofenilfosfin mühitində norbornen və norbornadienin zatorun iştirakı ilə dimerləşməsi 48 saat müddətində qaynadılmaqla, norbornenin efir – mis xlorid (1)-azot mühitində dimerləşməsi isə civə pası ilə şüalandırılmaqla 145 saat müddətində yerinə yetirilmişdir.

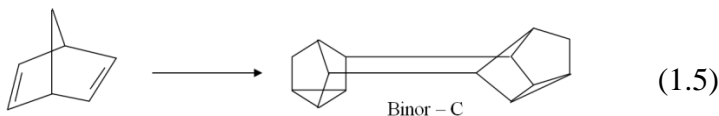
Tsikloolefinlərin {2+2}-homotsiklodimerləşmə reaksiyalarında katalizatorlardan istifadə edilməsinin reaksiya məhsulunun çıxımını artırdığı [13] işində qeyd edilmişdir. Belə ki, fotosensibilizator və katalizator (triflüormetansulfonat və mis (1) – olefin kompleksi) birgə istifadə edildikdə tsiklopentenin {2+2} – tsiklodimerləşmə reaksiyasında reaksiya məhsulunun çıxımı 5-dən 30%-ə kimi artır.



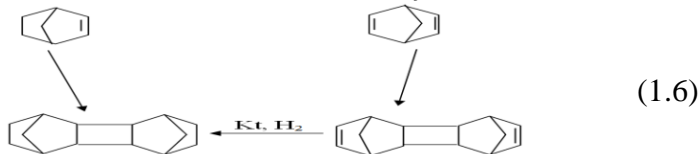
UB- şüalanma zamanı norbornenin dimeri 18,7 % çıxımla alınmışdır [14].

{2+2} -tsiklodimerləşmədə metalkompleks katalizdən də istifadə edilir. Məsələn, [15] işində katalitik sistemdən – kobalt və $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (dəmir III asetilaseton)- $\text{B}\Phi_3\text{-Et}_2\text{Al}$, istifadə edilməklə norbornadienin tetratsiklonenlə sodimerləşməsinin aparılması mümkün olmuşdur.

Raket yanacağı kimi norbornadienin politsiklik dimeri – “binor-C”, böyük maraq kəsb edir [16]. Norbornadienin molekuldaxili {2+2} -tsiklodimerləşməsinin nəticəsində əmələ gələn gərgin tetratsikloheptan-kvadrisklan qızdırıldıqda istilik ayrılmaqla (108, 8 kC/mol) əksinə norbornadien alınır ki, bu da kvadrisklanın yüksək energetik tutuma malik olduğunu sübut edir:



Norbornadienin {2+2}-tsiklobirləşmə sxemi üzrə tsiklodimerləşməsi aparıldıqdan sonra, ilk dəfə olaraq, ABŞ-da çoxməqsədli istifadə üçün yüksəksıxlıqlı və yüksəktutumlu karbohidrogen raket yanacaqları alınmağa başlanılmışdır [17]. Tsiklodimerləşmə reaksiyalarına başqa doymamış tsiklik karbohidrogenlər, o cümlədən də, norbornen cəlb edilmişdi.



Bu tip reaksiyalarda norbornadienin norbornenlə əvəz edilməsi bir neçə texnoloji problemin aradan qaldırılmasına gətirir, belə ki, alınan politsiklik karbohidrogen sisteminin doymuş olmasının nəticəsində yanacaq komponentlərinin alınması üçün hidrogenləşmə mərhələsi aradan qalxmış olur.

[18] işində günəş enerjisinin akkumulyasiyası üçün norbornadien birləşməsi sistemləri haqqında məlumat verilir.

Norbornenin fotokimyəvi yolla {2+2}-tsiklodimerləşməsi [19] işinin müəllifləri tərəfindən AMEA-nın Y.H. Məmmədliyev adına Neft-kimyə Prosesləri İnstitutunda tədqiq edilmiş və bitsiklik sistemin ikiqat C=C-rabitəsinin optiki sıxlığının prosesin getmə müddətindən asılılığı İQ- spektroskopiya metodunun köməyi ilə tədqiq edilmişdir. Bunun üçün [20] işində qeyd edilmiş metodika üzrə alınmış norbornenin fotokimyəvi {2+2} - tsiklodimerləşməsi aparılmışdır (47,3% konversiya zamanı dimerin çıxımı 42,4 %-dir). Aparılan eksperimentlərdə norbornenin fotodimerləşməsinin ikiqat C=C-rabitəsi üzrə baş verdiyi müəyyən edilmişdir.

Müasir energetika böyük ehtiyatları olan yeni, alternativ enerji mənbələrindən (termonüvə, atom və günəş enerjisi və s. kimi) istifadə edilməklə, cəmiyyətin enerji ehtiyatlarına olan tələbatının ödənilməsi üçün enerji çevrilməsinin yeni yollarınının araşdırılmasını və tədqiqini tələb edir. Belə perspektiv yanacaq növlərindən biri molekulyar hidrogendir, o yüksək enerjitutumlu və ekoloji baxımdan təmiz olub, alınması üçün su kimi mənbəyə malikdir.

Alternativ enerji mənbələri sırasında böyük ehtiyatı, ekoloji təmizliyi və asan əldə edilməsinə görə Günəşin enerjisindən istifadə edilməsi aktual bir problem olub, suyu parçalamaqla hidrogen enerjisinin əldə edilməsi vasitəsilə günəş-hidrogen energetikasının inkişaf etdirilməsini tələb edir [21, 22].

Hal-hazırda günəş şüasının təsiri altında suyun parçalanması üçün bir neçə əsas yol göstərilmişdir ki, bunlardan bəziləri dolayı yol olub, günəş şüasından əldə edilən istiliyin [23] və ya istilik elektrostansiyalarından və yarımqeçirici günəş batareyala-

rından əldə edilən elektrik enerjisinin [24] hesabına suyun elektrolizinə əsaslanır.

Təbii proseslərdə günəş enerjisinin kimyəvi enerjiyə konversiyasının (fotosintez) tədqiqi zamanı günəş şüasının təsiri altında suyun birbaşa parçalanmasının mümkün olduğu göstərilmişdir [25, 26]. Bununla əlaqədar olaraq, sudan hidrogenin foto-kimyəvi metodla alınması getdikcə inkişaf etdirilir və həmişə aktual bir problem olaraq qalır.

Yerin səthinə düşən günəş şüalarının dalğa uzunluğu 300÷1000 nm intervalında olduğundan, suyun birbaşa fotolizi prosesində, günəş enerjisinin kimyəvi enerjiyə konversiyası qeyri-mümkündür, çünki suyun parçalanması üçün udulan enerjinin qiyməti 200 nm-dən kiçik dalğa uzunluqlarına aid enerji qiymətlərinə uyğun gəlməlidir. Deməli, suyun parçalanma prosesi yalnız fotokatalitik və fotosensibiləşdirilmiş proseslə əldə oluna bilər [27, 28]. Bu səbəbdən AMEA-nın Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun “Fotokimya və neft lüminoforları” laboratoriyasının alimləri tərəfindən sensibilizatorların (sensibiləşmə prosesi qələvi və qələvi-torpaq metalların atomlarının hesabına baş verir) iştirakı və ikikvantlı prosesin tətbiqi ilə suyun fotoparçalanma mexanizmi tədqiq edilmişdir [29].

Suyun günəş işığının köməyi ilə parçalanmasında ikiqat sensibiləşmə prosesinin reallaşdırılması üçün aparılan tədqiqatlarda sensibilizator kimi ağır piroliz qətranından ayrılmış, aromatik karbohidrogenlərlə zəngin olan çoxkomponentli sistemin - (200-300⁰C) fraksiyasının benzol məhlulundan istifadə edilmişdir. Bu fraksiya, əsasən, aşağımolekullu aromatik karbohidrogenlərlə zəngindir. Tədqiqat obyektləri kimi halogenidlər, qələvi və qələvi-torpaq metalların hidrosidləri və seolitlər: NaCl, KCl, KJ, KBr – “a.ü.t.”; CsI, BaCl₂ – “k.t.”; NaOH, KOH, Ca(OH)₂ - “a.ü.t.”; NaX, NaY-dan istifadə edilmiş və tədqiqatlar UB-, İQ- və EPR- spektroskopiyaya metodları və qaz-xromatoqrafının (LXM-80) köməyi ilə aparılmışdır. Işıq mənbəyi kimi yüksəktəzyiqli civə-kvars lampasından –DRŞ-250-3 istifadə edilir. Suyun şüalanması həm otaq, həm də maye azot temperaturunda həyata keçirilmişdir.

Məlumdur ki, ikikvantlı reaksiyalar üzvi molekulların nisbətən uzun yaşama müddətinə malik olan triplet hallarının iştirakı ilə daha səmərəli bir şəkildə gedir [30-33]. Adətən bu reaksiyalardan bərk məhlullarda istifadə olunur, bu məhlullar ya məhlulun soyudulması, ya da molekulun polimer matrisaya birləşməsi yolu ilə alınır. Bu proseslərdə, həmçinin, adsorbent-adsorbent heterogen sistemlərdən də istifadə edilir ki, bu sistemlərdə ikikvantlı reaksiyalar adsorbentin səthindəki triplet molekulların uzun yaşama müddətinə (~ 10 s) malik olmasının hesabına həyata keçirilir [32].

Məlumdur ki, üzvi birləşmələrin məhlullarına cüzi miqdarda ($\sim 10^{-2}$ mol/l) neft karbohidrogenlərinin əlavə edilməsi onların ikikvantlı mexanizm üzrə fotoparçalanmasına səbəb olur [34, 35-37].

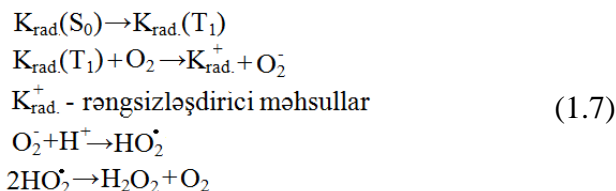
Ədəbiyyatda mövcud olan təcrübi nəticələrə görə [33] suyun H və OH, H_2 və O_2 –ə parçalanması üçün triplet halın enerjisi 5,11 və 5,03 eV olmalıdır. Digər tərəfdən, neftin bir, iki və üçhəlqəli aromatik karbohidrogenlərinin yüksək həyəcanlanmış triplet hallarının enerjilərinin 5,21-7,54 eV intervalında dəyişdiyi [31, 33] və bu enerjinin suyu parçalamaq üçün lazım olan enerjidən xeyli çox olduğu nəzərə alınarsa, neftin tərkibindəki politsiklik aromatik karbohidrogenlərdən (PAK) suyun ikikvantlı mexanizm üzrə fotoparçalanmasında sensibilizator kimi istifadə etmək olar. Alifatik spirtlərin və doymuş karbohidrogenlərin fotoparçalanmasında PAK-ın fotosensibilizasiyaedici rolu azot temperaturunda öyrənilmişdir [34, 35].

Fotoşüaların təsirinin nəticəsində elektron spektrlərində **arenlərin karbonil birləşmələrinin** maksimumu batoxrom olaraq uzundağalı spektral sahəyə doğru sürüşür. Məsələn, benzaldehid $\lambda=244$ nm ($\epsilon=16000$) 280 nm ($\ll 1600$, incəstrukturlar mərkəzi) və 330 nm-də udur.

Arenkarbaldehidlər işıqda havanın oksigeni ilə olduqca asan oksidləşir. Belə asanlıqla oksidləşmənin baş verməsi stabil aril radikalının meydana çıxması ilə izah olunur. Lakin alifatik aldehidlər üçün bu xarakterik deyil.

Benzofenon 250 nm ($\epsilon > 30000$, $\pi \rightarrow \pi^*$ -keçidi) və 345 nm-də udma maksimumlarına malikdir. Benzofenonun həyəcanlanmış triplet halında (T^*) yaşama müddəti böyükdür ($\sim 10^{-2}$ san), bu hal vasitəsilə həyəcanlanma başqa maddənin molekuluna verilir, lərək, fotokimyəvi reaksiyaya səbəb olur. Bundan başqa, həyəcanlanmış benzofenon molekulu da kimyəvi reaksiyaya girir və benzpinakona çevrilir, məsələn, buna propanol-2-nin dehidratlaşmasını göstərmək olar [38].

Birbaşa oksidləşmə zamanı həyəcanlanmış substrat molekulu oksigenlə qarşılıqlı təsirə məruz qalır. Boyalarda fotooksidləşmə reaksiyaları daha ətraflı öyrənilmişdir [39]. Həyəcanlanmış triplet halında olan boya molekulu öz elektronunu oksigenə verərək kation-radikala ($K_{rad.}$) çevrilir. Bu prosesin sürəti olduqca böyük olub, eozin və bəzi antraxinon boyları üçün təxminən $\kappa \sim 3 \cdot 10^8 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{san}^{-1}$ –dir. Kationradikalların oksigenlə davam edən sonrakı reaksiyalarının hesabına proton qopur və dimerləşmənin nəticəsində boyada, adətən, dönməyən reaksiyalar gedir ki, sonra onun rəngsiz törəmələri alınır:



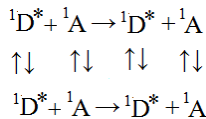
Oksigenin anion radikalı sürətlə protona birləşir və disproporsiyaya uğrayır. Burada əmələ gələn hidrogen peroksid fotooksidləşmə nəticəsində rəngsizləşmənin səbəbi deyildir. Lakin o da lifin boylarla zəifləməsinin səbəblərindən biri ola bilər. Boyaların fotooksidləşmə ilə rəngsizləşməsinin kvant çıxımı adətən fotobərpanın kvant çıxımından azdır, məsələn sianin boyları üçün $10^{-3} - 10^{-2}$, tionin üçün $8 \cdot 10^{-4}$, eozin üçün isə $3 \cdot 10^{-4}$ –dür.

Böyük miqdarda fotokimyəvi reaksiyaların olmasına baxmayaraq, onları ilkin proseslərə əsasən və dörd tipə bölmək olar: fototəsirdən yenidən qruplaşma, elektronun fotodaşınması, fotobirləşmə, fotodissosiasiya reaksiyaları.

1.1. Fotosensibilizatorların iştirakı ilə oksidləşmə prosesləri. Fiziki və kimyəvi sensibilizasiya

Fotosensibilizasiya prosesində bir zərrəcikdə gedən fotokimyəvi və ya fotofiziki proseslər digər zərrəciyin (fotosensibilizator adlanır) udduğu və ona verdiyi şüa enerjisinin hesabına gedir.

Sinqlet və ya triplet fotosensibilizatorlarda donorun həyəcanlanmış halının enerjisi akseptorun uyğun gələn enerjisindən az olmamalıdır.



Bu spinin saxlanması qaydasıdır (Viqner qaydası).

Fotosensibilizasiya molekulun birbaşa həyəcanlanması üçün vacib alternativ hadisədir. O, adətən, triplet həyəcanlanmış hal vasitəsilə gedən reaksiyalarda olur. Fotosensibilizasiya yolu ilə reaksiyanın aparılması üçün əsas reagentə və ya reagentlərə xüsusi maddə (sensibilizator) əlavə edilir. Bu maddə aşağıdakı şərtləri ödəməlidir:

- istifadə edilən şüa ilə həyəcanlanmalı;
- reaksiya mühitində kifayət qədər qatılıqda olub, qarşılıqlı təsirdə olduğu molekul müqayisədə güclü udma qabiliyyətinə malik olmalı;
- enerjini ötürmək yolu ilə qarşılıqlı təsirdə olduğu molekulu həyəcanlandırmaq qabiliyyətinə malik olmalıdır.

Ən adi hal triplet sensibilizasiya halıdır. Bu halda sensibilizatorun interkombinasiya konversiyası qarşılıqlı təsirdə olan molekulun enerji ötürməsinə nisbətən tez bir zamanda sürətlə baş verməlidir.

Enerji ötürülməsi ümumi spin saxlanması ilə baş verir. Adətən, molekul-akseptor əsas halda sinqletdir və onun triplet halda olan sensibilizatorla reaksiyasının nəticəsində triplet hala malik olan akseptor alınır. Akseptor molekulu az hallarda əsas səviyyədə triplet xarakterlidir. Enerjinin triplet halda olan sensibilizatorun reagentə daşınmasının nəticəsində reagentin triplet halı yaranır və sensibilizator əsas halına keçir. Triplet fotosensibilizasiyanın mexanizmi aşağıda verilmişdir:

1) Sinqlet sensibilizatorun əmələ gəlməsi — $\text{Sens.} \rightarrow {}^1\text{Sens.}^*$

2) Sensibilizatorun interkombinasiyalı konversiyası — ${}^1\text{Sens.}^* \rightarrow {}^3\text{Sens.}^*$

3) Enerjinin qarşılıqlı təsirdə olan molekula ötürülməsi — ${}^3\text{Sens.}^* + \text{Reagent} \rightarrow \text{Sens.} + {}^3\text{Reagent}^*$

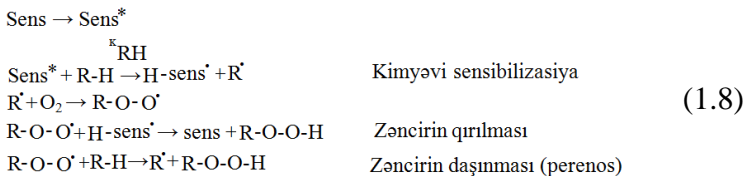
(3) Meyarına uyğun olaraq sensibilizatorun triplet halının enerjisi qarşılıqlı təsirdə olan reagentin enerjisi kimi və ya ondan böyük olmalıdır. Əgər bu qaydaya riayət olunmazsa, yuxarıda göstərilən mexanizmdəki (3) mərhələ endotermik olur və ${}^3\text{Sens.}^*$ -ün dezaktivləşməsinin digər metodlarına nisbətən rəqabətdə uduzmuş olur.

Enerjinin birbaşa və ya sensibilizatorun vasitəsilə ötürülməsinin vasitəsilə reagentin həyəcanlanmış halı yarandıqdan sonra fotokimyəvi reaksiyanın getmə mərhələsi başlayır. Lakin rəqabətdə olan proseslər də ola bilər ki, o maddəni ilkin halına qaytara bilər. Molekul həyəcanlanmış haldan əsas hala işığın buraxılması yolu ilə keçə bilər: bu şüalanma ilə keçiddir. Eyni multipletliyə malik olan elektron səviyyələrinin arasında baş verən şüalanma keçidləri üçün şüaburaxma sürəti olduqca böyük ($k = 10^5 - 10^9 \text{ san}^{-1}$), müxtəlif multipletliyə malik olan elektron səviyyələri arasında isə bir qədər kiçikdir ($k = 10^3 - 10^5 \text{ san}^{-1}$). Bu iki proses, uyğun olaraq, flüoressensiya və fosforessensiya kimi tanınır. İşıq şəklində enerji şüalanması baş verdikdən sonra reagentin

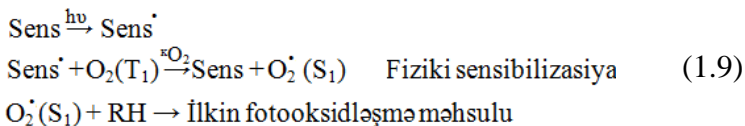
gentin həyəcanlanması aradan qalxmış olur və fotokimyəvi reaksiya baş vermir.

Müəlliflər tərəfindən [40] fotooksidləşmə prosesinin yeni təsnifatı təklif edilmişdir. Əvəllər iki tip prosesləri fərqləndirmək təklif edilirdi: 1) həyəcanlanmış sensibilizatorun “həll olmuş” molekulyar oksigen - O_2 ilə qarşılıqlı təsirinin nəticəsində generasiya olunmuş sinqlet molekulyar oksigenin iştirakı ilə olan proseslər; 2) həll olmuş O_2 ilə qarşılıqlı təsirdə olan sərbəst radikalların iştirakı ilə sərbəst radikalı proseslər. Təcrübi olaraq bu prosesləri bir-birindən fərqləndirmək həmişə mümkün olmur. Buna görə də, çevrilmənin ilkin mərhələsində həyəcanlanmış fotosensibilizatoru ayırmaq təklif edilir: həll olmuş reagent və ya həlledici ilə olan reaksiya, bu reaksiyanın nəticəsində H atomu və ya elektron alınır (I tip reaksiya) və həll olmuş O_2 ilə olan reaksiya (II tip reaksiya), bu reaksiya həm enerjinin daşınması (sinqlet molekulyar oksigenin əmələ gəlməsi ilə), həm də elektronun daşınması yolu ilə (ooksidləşmiş fotosensibilizatorun və superoksid ionun əmələ gəlməsi) gedir.

Fotoooksidləşmə reaksiyalarının əksəriyyəti sensibilizasiya olunmuş reaksiyalardır. Sensibilizasiyanın iki növünü fərqləndirirlər. Buna uyğun olaraq da fotooksidləşmə prosesinin iki mexanizmi var: birinci növ proseslər üçün ilkin reaksiya həyəcanlanmış sensibilizator (sens) molekulu ilə substratın R-H qarşılıqlı təsir reaksiyasıdır, bu kimyəvi sensibilizasiyadır. Əmələ gələn sərbəst radikal R^{\bullet} özünə oksigeni birləşdirir. Sonra proses termiki avtoooksidləşməyə analogi olaraq gedir. Termiki avtoooksidləşmədən fərq substrat radikallarının fotokimyəvi əmələ gəlməsidir. Prosesin nəticəsində oksigenləşmə prosesinin funksiyası hidrogenin əvəz olunması ilə məhsulların alınmasıdır.



İkinci tip proseslər üçün ilk növbədə fiziki sensibilizasiya - oksigen molekulunun aktivləşməsi baş verir. Həyəcanlanmış sensibilizator molekulu molekulyar oksigenə enerji verərək, onu əsas triplet haldan həyəcanlanmış sinqlet hala qaldırır.



Əgər eyni zamanda hər iki sensibilizasiya mövcuddursa, onda üstünlük təşkil edən kimyəvi çevrilmənin istiqaməti $\kappa_{\text{RH}} [\text{RH}] / \kappa_{\text{O}_2} [\text{O}_2]$ nisbəti ilə təyin edilir. Adətən oksigenlə doymuş məhlullarda $[\text{O}_2] \approx 10^{-3} - 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Fiziki sensibilizasiya mərhələsi diffuziya ilə kontrol edilir; onun sürəti böyükdür ($\kappa \sim 10^9 \text{ l mol}^{-1} \cdot \text{san}^{-1}$). Bu səbəbdən, birinci növ fotooksidləşmə (substratın kimyəvi sensibilizasiyası hesabına) $\kappa_{\text{RH}} [\text{RH}]$ -in qiyməti $10^6 - 10^7 \text{ san}^{-1}$ -ə yaxınlaşdıqda baş verir. Əks halda sinqlet oksigenlə oksidləşmə üstünlük təşkil edir (oksigen iz halında olduqda belə). Lakin, qeyd etmək lazımdır ki, sinqlet oksigen yalnız müəyyən substratlarla (olefinlərlə, dienlərlə bə s.) qarşılıqlı təsirdə olur. Bu substratlar olmadıqda həyəcanlanmış sensibilizator molekulunun oksigenlə qarşılıqlı təsiri yalnız sönməyə səbəb olur. Substratın $[\text{R-H}]$ konsentrasiyası yüksək olub, oksigenin $[\text{O}_2]$ konsentrasiyası azdırsa, substratın kimyəvi sensibilizasiyasının fotooksidləşmə reaksiyaları sinqlet oksigenlə oksidləşməyə nisbətən üstünlük təşkil edir.

1.2. Kimyəvi sensibilizasiya ilə substratın fotooksidləşməsi

Belə proseslərin birinci mərhələsi substratdan hidrogen atomunun qopması ilə radikalın əmələ gəlməsidir. Bu səbəbdən aydındır ki, prinsipcə oksigenin olmadığı mühitdə effektiv olaraq fotoreduksiya oluna bilən bütün birləşmələr fotooksidləşmə sensibilizatorları ola bilər. Məsələn, benzoxinon, xinonlar, başqa karbonil birləşmələri, boyalar belə birləşmələrə aiddir. Digər tərəfdən, fotoreduksiya prosesində güclü H-donor xüsusiyyətini daşıyan birləşmələr (spirtlər və aminlər) baxılan bu növ fotooksidləşmə zamanı substrat ola bilərlər.

Fotoooksidləşmə sensibilizatorları kimi PAK-lar (antrasen, fenantren, xrizen, piren və s.) əsas yerlərdən birini tutur.

[41] işində dietilsikloheksanın izomerləri qarışığının bu fotosensibilizatorların iştirakı ilə mayefazalı oksidləşməsi prosesinin tədqiqindən alınan nəticələr izah olunur.

AMEA-nın Neft-Kimya Prosesləri institutunda aparılan elmi-tədqiqi və təcrübi işlərin nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, individual birləşməli alitsiklik karbohidrogenləri (tsikloheksan, dekalın və s.) oksidləşdirməklə naften turşularının alınması qeyri-mümkündür. Göstərilən istiqamətdə aparılan işlər bu karbohidrogenlərdən peroksid, spirtlər, aldehidlər və ketonlar alınana kimi, əsasən, oksidləşmə prosesinin kinetikasının və mexanizminin öyrənilməsindən ibarət olmuşdur. Müqayisə edildikdə ən yaxşı iş katalitik oksidləşmə yolu ilə naften konsentratlarından (transformator və dizel distillatlarından və Azərbaycanın müxtəlif neft yataqlarının orta fraksiyalarından ayrılmış) ibarət olan çoxkomponentli xammaldan birtipli sintetik naften turşularının (SNT) alınmasıdır.

Göstərilən işdə birləşməli alitsiklik alkiləvəz olunmuş karbohidrogenlər, xüsusilə, stiolun ($T_{qav.} = 173-174^{\circ}C$; $d_4^{20} = 0,8012$; $n_D^{20} = 1,4404$) istehsalı zamanı yan məhsul kimi alınan dietilsikloheksan izomerlərinin qarışığı misalında mayefazalı fotosensibilizə olunmuş oksidləşmə ilə birtipli naften turşularının alınmasının mümkün olduğu göstərilmişdir.

Ekspərimentləri aparmazdan əvvəl ditsikloheksanın aromatik xarakterli aşqarlardan təmizlənməsi üçün o sulfat turşusu ilə dəfələrlə işlənmiş, qələvi ilə yuyulmuş və təkrarən susuz alüminium oksid üzərində təmizlənməyə məruz qalmışdır. Aromatik karbohidrogenlərin tədqiq edilən maddədə qalıb-qalmaması UB-spektroskopiya metodunun köməyi ilə və vizual olaraq “ДПИИ-500” lampasının buraxdığı şüanın təsiri altında müxtəlif işıq filtrlərinin (UFS-5, UFS-6 və s.) vasitəsilə yoxlanılmış və verilmiş prosesdə sensibilizator kimi antrasen, fenantren, xrizen, piren, antraxinon və yüksəkqaynamatəmətərlü neft emalı məhsullarından, xüsusən də, katalitik krekinqin ağır qazoylundan ayrılmış aromatik karbohidrogen konsentratından istifadə edilir [42].

Ekspəriment zamanı nümunə xüsusi hazırlanmış kvarts küvetlərə doldurularaq oksigenin hücumuna (bütün həcm üzrə) məruz qalmışdır. İstifadə edilən məhlulların – dietilsikloheksan izomerləri qarışığı ona antrasen birləşməsi əlavə edilməklə ДПИИ-1000 civə lampası ilə şüalandırılmışdır (filtr UBS-5), xrizen maddəsindən istifadə edildiyi halda ЖС-10 filtri götürülür. Şüalanma müddəti 0,5- 100 saat təşkil edir.

Dietilsikloheksan izomerləri qarışığının fotosensibilizatorun iştirakı ilə aparılan oksidləşmə prosesinin sürətinin fotoşüalanma müddətindən asılılığı kolorimetrik metodla periodik olaraq ilkin məhsulların- peroksid birləşmələrinin ölçülməsi [43] və İQ-spektroskopiya metodu ilə turşunun OH, C=O, COOH- rabitələrinin valent rəqslərinə uyğun olan 3600-3200, 1720, 1712, 1780 və 2550 sm^{-1} udma zolaqlarının optiki sıxlıqlarının intensivliklərinin və həmçinin turşu ədədinin dəyişməsinə (ГОСТ 5958-74) [44] əsasən təyin edilmişdir.

Aparılan tədqiqatların nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, təcrübə şəraitində tərkibində sensibilizator olmayan dietilsikloheksan izomerləri qarışığı yüksək fotokimyəvi stabilliyə malikdir. Lakin dietilsikloheksan izomerləri qarışığına sensibilizator kimi antrasen, fenantren, xrizen, piren və aromatik karbohidrogen konsentratlarını daxil etdikdə fotoşüalanma müddətindən asılı olaraq oksigentərkibli birləşmələr əmələ gəlir və həm də

təcrübənin sonunda məqsədyönlü məhsulun - naften turşularının çıxımı pirenin, fenantrenin, aromatik karbohidrogenlər konsentrasiyasının, antrasen və xrizenin iştirakı ilə, uyğun olaraq, 2,5; 6; 15; 18 və 20 dəfə artmış olur.

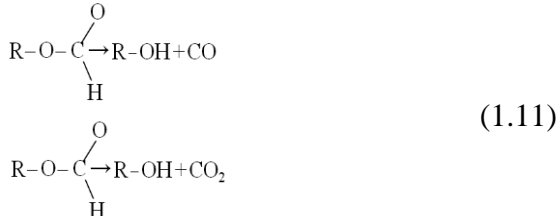
Bu reaksiyada istifadə edilən sensibilizatorların qatılıqları az olduğundan ($C = 10^{-3}$ mol/l olduğundan, məhlullarda təyin edilən oksigentərkibli birləşmələr, yalnız, dietilsikloheksan izomerləri qarışığının sensibilizatorun iştirakı ilə fotooksidləşməsinin nəticəsində alınan məhsul ola bilər.

Qeyd etmək lazımdır ki, göstərilən fotosensibilizasiya prosesində maye məhsullarla yanaşı, həm də, cüzi miqdarda qazşəkilli maddələr (hidrogen, metan, etan, formaldehid, karbon oksid və karbon dioksid) də əmələ gəlir.

EPR metodunun vasitəsilə dietilsikloheksan izomerləri qarışığının oksidləşməsi zamanı CH_3^{\cdot} və H^{\cdot} radikallarının əmələ gəldiyi müəyyən edilmişdir. Göstərilən radikallar ya alifatik quruluşlu yan əvəzedicili dietilsikloheksanın alkiləvəzedicili izomerlərinə UB-şüa ilə təsir etdikdə [45], ya da işığın təsiri altında prosesin ilkin məhsullarının - hidroperoksidlərin parçalanması baş verdikdə (bunun ehtimalı çox azdır) əmələ gələ bilər. Prosesin qazşəkilli məhsulları olan molekulyar hidrogen və metan isə yuxarıda göstərilən radikalların ilkin karbohidrogen molekulları (RH) ilə qarşılıqlı təsirinə sayəsində yaranır:



Lakin, atomar hidrogenlərin rekombinasiyası hesabına molekulyar hidrogenin də əmələ gəlməsi istisna olunmur. Burada, əgər, CH_3^{\cdot} radikalının molekulyar oksigenlə (3O_2) reaksiyaya girməsi nəzərə alınarsa, formaldehidin əmələ gəlməsini asanlıqla izah etmək olar. CO və CO_2 dietilsikloheksanın izomerlərinin fotooksidləşməsinin nəticəsində əmələ gələn aralıq və son məhsulların destruksiyasının nəticəsində, [46]-ya uyğun olaraq, yarananlar belədir:



CO və CO₂ –nin, həmçinin, başqa fotokimyəvi çevrilmələrin nəticəsində də əmələ gəlməsi istisna edilmir.

Tədqiq edilən məhlullarda fotooksidləşmə prosesi zamanı xrizen və antrasenin konsentrasiyalarının dəyişməsi müşahidə edilmiş və onların miqdarının zamandan asılı olaraq sürətlə azalması müəyyən edilmişdir. UB-spektroskopiyanın nəticələrinə görə 40 dəqiqədən sonra onların konsentrasiyası məhlulda sifira bərabər olur. Lakin reaksiya mühitində xrizen və antrasen molekullarının olmamasına baxmayaraq, oksigentərkibli birləşmələrin toplanması davam edir. Bu faktları karbohidrogenlərin zəncirvari mexanizmlə oksidləşməsi ilə izah etmənin mümkün olmasına baxmayaraq, dietilsikloheksan izomerlərinin fotooksidləşməsinin ilkin mərhələsində yaranan sensibilizatorun – fotooksidin köməyi ilə oksidləşməsi də istisna edilmir[46].

Yuxarıda deyilənlər tərkibində antraxinon saxlayan dietilsikloheksan izomerlərinin fotooksidləşməsi prosesində oksigentərkibli birləşmələrin əmələ gəlmə kinetikasi tədqiq edilməklə təsdiq edilmişdir. Bu zaman oksigentərkibli birləşmələrin əmələgəlmə sürəti ilə antrasenin iştirakı ilə dietilsikloheksan izomerlərinin qarışığının fotooksidləşmə sürəti bir-birinə yaxındır.

Aparılan tədqiqatların nəticəsində məqsədyönlü məhsulun - naften turşuları qarışığının çıxımına görə optimal şərait müəyyən edilmişdir: sensibilizator – xrizen götürüldükdə proses 65-70 saat davam edir, xammala görə oksigenin verilmə sürəti 10 l/kq·saat-dır. Müəyyən edilmiş optimal şəraitdə turşu ədədi 69,2 mq KOH/q, sabunlaşma ədədi 295 mq KOH/q olan oksidatın ilkin xammala görə çıxımı 83%-dir. Turşu qarışıqlarının oksidata

görə çıxımı 21% təşkil edir, oksidatın 15-16%-i $T_{\text{qay.}} = 140-170/8$ mm və turşu ədədi 330 mq KOH/q olan SNT-dan ibarətdir.

SNT-nin kimyəvi tərkibi öyrənilmiş və onun, əsasən, tsikloheksan sırası monotsiklik turşuların qarışığından ibarət olduğu aşkar edilmişdir (birəsaslı tsikloheksan karbon turşuları üstünlük təşkil edir).

Günəş şüası enerjisindən kimyəvi birləşmələrin fotoparçalanması reaksiyalarında istifadə edilməsi yeni, praktiki baxımdan, sərfəli və asan əldə edilə bilən lazımi maddələrin sintez edilməsinə səbəb olur.

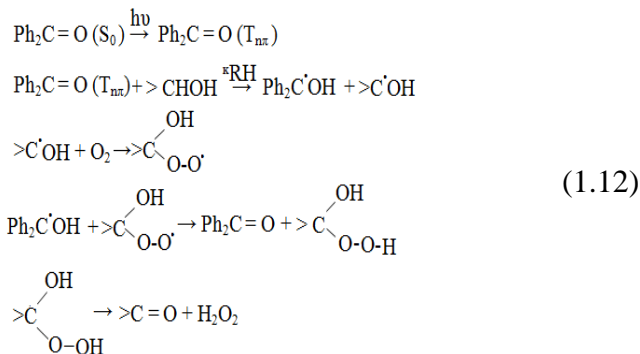
Lakin, bir çox kimyəvi birləşmələr (su, metan sırası karbohidrogenlər, alifatik spirtlər və s.) günəş şüasını zəif udurlar, belə ki, spektral baxımdan, günəşin şüalanma spektrinə nisbətən onların udma zolaqları spektrin daha qısdalğalı oblastında yerləşir (<6-7 eV). Bu səbəbdən belə kimyəvi birləşmələrin günəşə qarşı ftohəssaslığının artırılması məqsədilə fotosensibilizatorlardan istifadə edilir. Fotosensibilizatorların öyrənilməsi sahəsində AMEA-nın Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunda “Fotokimya və neft lüminoforları” laboratoriyasında alimlərin uzun illər aparılan tədqiqatlarının nəticəsində çoxkomponentli neft sistemlərindən, o cümlədən, politsiklik aromatik karbohidrogenlərlə (bu birləşmələr fotosensibilizatorlardır) zəngin olan neft fraksiyalarından istifadə etməklə günəş enerjisinin köməyiylə yüksək ionlaşma potensialına malik olan kimyəvi birləşmələrin parçalanmasının mümkün olduğu müəyyən edilmişdir [34, 36].

Kimyəvi birləşmələrin parçalanması zamanı onların elektron strukturlarının xüsusiyyətlərinə diqqət yetirmək lazımdır. Məsələn, neft lüminoforları əlavə edilmiş parafin karbohidrogenlərinin fotoşüalanmanın təsirindən parçalanması prosesini nəzərdən keçirək. Məlumdur ki, üzvi birləşmələrin kondensasiyalı sistemdə parçalanması, əsasən, C-H rabitəsinin qırılmasının hesabına mümkündür [47].

C-H rabitəsinin qırılması ilə parçalanmanın səmərəliliyi aşağı həyəcanlanmış halın enerjisi E^* ilə E_{C-H} rabitəsinin qırılma enerjisinin nisbətindən asılıdır. PAK-lər üçün $E^* - E_{C-H} \leq 0$ olduğu halda, doymuş karbohidrogenlər üçün bu fərq sıfırdan kifayət qədər böyükdür. Lakin, “NL + parafin” sistemində parafin karbohidrogenlərinə yaxın və uzaq UB- spektral sahədə şüalarla təsir etdikdə (bu spektral sahədə Günəş şüası da qismən təsir edir) onlar birbaşa həyəcanlanaraq parçalana bilmirlər. Çünki, parafin karbohidrogenlərinin parçalanması üçün ≥ 9 eV enerji tələb olunduğu halda, göstərilən spektral sahənin maksimal enerjisi 6 eV-dur. Lakin, yuxarıda göstərilən sistemin TSL ayrılırları, hətta, doymuş karbohidrogenlərin parçalanması üçün lazım olan enerjinin yarı qiymətində belə parafin karbohidrogenlərinin parçalanmasının baş verdiyini göstərir: intensiv TSL maksimumu qeydə alınır və parçalanma lüminoforun tərkibinə daxil olan nisbətən aşağı molekullu PAK-ın hesabına gədir. Həyəcanlanmış sinqlet halda uzun müddət yaşaya bilməyən PAK molekulu interkombinasiya konversiyasının sayəsində triplet hala (T) keçir. Bu halda bir sıra aromatik karbohidrogenlər böyük yaşama müddətinə malik olduqlarından (fenantren üçün 3,5 san, naftalinlər üçün 2, 5 san), onlar əlavə olaraq yenə də işıq kvantını udaraq daha yüksək həyəcanlanmış triplet səviyyəyə (T_1) keçid imkanı əldə edirlər ki, bu səviyyədə triplet həyəcanlanmış PAK-ın malik olduqları enerji parafin karbohidrogenlərində C-H rabitəsinin qırmaq üçün kifayət edir. Beləliklə, göstərilən fotooksidləşmə prosesində PAK-lar fotosensibilizator rolunu oynayırlar. PAK-ın fotosensibilizator rolu haqqında Fəsil I §1.1-də ətraflı məlumat verilir.

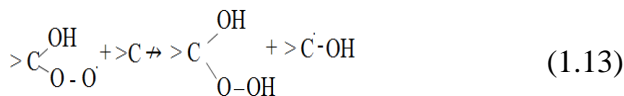
1.3. Fotosensibilizasiya yolu ilə spirtlərdə gedən fotooksidləşmə prosesləri

Spirtlərin fotooksidləşməsi prosesində sensibilizator kimi benzofenon götürüldükdə reaksiya aşağıdakı kimi gedir:



Su mihitində əmələ gələn hidroperoksidlər kənar təsir olmadan sərbəst olaraq ketonlara (məsələn, asetona - çıxımı 25%, metiletilketon - 23%) və hidrogen peroksida çevrilirlər.

Benzofenon–izopropil spirti sistemində izopropil spirti eyni zamanda həm həlledici, həm də substratdır $[(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}] \approx 13 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. $K_{\text{RH}} \approx 10^6 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{san}^{-1}$ qəbul etsək, $K_{\text{RH}}/K_{\text{O}_2} \approx 10^{-3}$ alırıq. Oksigenlə doyurulmuş məhlulda $[\text{O}_2] \approx 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $K_{\text{RH}} [\text{R} - \text{H}]/K_{\text{O}_2} [\text{O}_2] \approx 1$, yəni yuxarıda adı çəkilmiş hər iki növ reaksiya təqribən eyni tezliklə getməlidir. Lakin, spirtlər sinqlet oksigenə qarşı inert olduqlarından, ancaq ilk reaksiya mövcuddur. Buna uyğun olaraq, oksidləşmənin kvant çıxımı 0,5 olar. Bu qiymət, həm də, reaksiyasının getmədiyini, yəni zəncirin davam etmədiyini göstərir:



Beləliklə, spirtlərin benzfenonla sensibilizə edilmiş fotooksidləşmə reaksiyası zəncirvari reaksiya deyil. Yalnız arilketon və xinonlar fotooksidləşmənin effektiv sensibilizatorları ola bilər.

Göründüyü kimi, spirtlərin fotooksidləşməsini, yalnız, n, π^* -triplet sensibilizatorlar kataliz etmə qabiliyyətinə malikdirlər. Aşağıda antraxinon-2-sulfoturşunun iştirakı ilə müxtəlif spirtlər üçün fotooksidləşmənin sürət sabitləri göstərilmişdir (etil spirtinə nisbətən).

Cədvəl 1.1

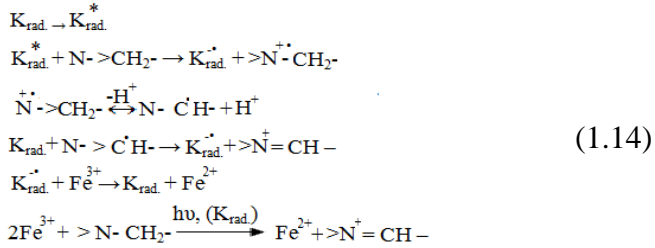
Spirtlər üçün antraxinon-2-sulfoturşunun iştirakında sürət sabitləri

<i>Birləşmənin adı</i>	<i>Sürət sabiti, k</i>	<i>Birləşmənin adı</i>	<i>Sürət sabiti, k</i>
Metanol	0,12	Etilenqlikol	0,58 (0,29) *
Etanol	1,00	1,2-Propilenqlikol	1,26 (0,63) *
Propanol	1,53	2,3-Butilenqlikol	2,98 (1,49) *
Butanol	2,07	Tsikloheksanol	5,18
Propanol-2	2,14	Sis-1,2-tsikloheksandiol	10,90 (5,45)*
Butanol-2	2,85	Trans-1,2-tsikloheksandiol	3,78 (1,89)*
Trimetilkarbinol	0,01	Sis-1,4-Tsikloheksandiol	8,25 (4,13)*

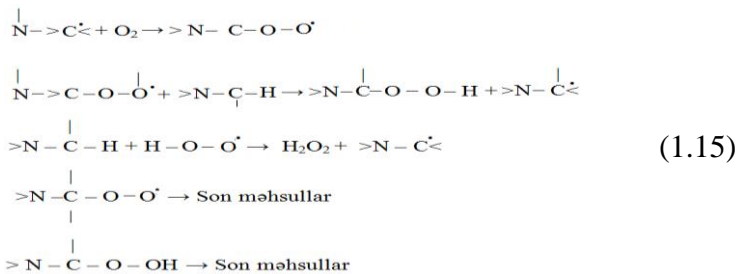
*Bir hidroksiqrupa nisbətən hesablanmışdır.

1.4. Fotosensibilizatorun iştirakı ilə aminlərdə gedən kimyəvi çevrilmələr

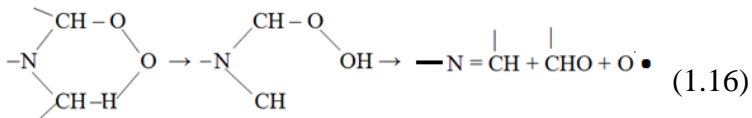
Struktura alkil əvəzedicilər daxil edildikdə hidrogen atomunun qopma sürətinin azalması, nəinki, α C-H rabitəsinin enerjisinə, həm də fəza effektlərinə təsir edir. Bundan fərqli olaraq, aminlərin fotoooksidləşmə prosesi həm aşağı n, π^* triplet səviyyəyə malik olan benzofenon birləşməsi, həm də aşağı π, π^* - triplet səviyyəyə malik olan boyalarla, məsələn, metilen mavisi, eozin, Benqal narıncısı ilə sensibilizasiya olur. π, π^* - Triplet səviyyəyə malik sensibilizatorlar olduqda elektronun əvvəlcə amindən sensibilizatora daşınmasının baş verdiyi ehtimal olunur:



1,4-Diazabitsiklo [2,2,2] oktanın və bəzi anilinlərin fotooksidləşməsinin effektivliyinin az olmasının səbəbi reaksiyanın dönən olması ola bilər. Sonra sensibilizator və amindən əmələ gələn radikallar oksigenlə reaksiyaya girirlər:



Alifatik üçlü aminlərin fotooksidləşmə məhsulları əsasən iminlər və aldehidlərdir:



N –alkilaminlər alkilsizləşdirilir, N-metilanilinlər isə oksidləşərək formanilidləri əmələ gətirir.

Üçlü aminlərin qatılığı 10^{-3} -dən böyük olduqda kvant çıxımının 1 böyük olduğu müəyyən edilmişdir; bu da $>\text{N} \cdot \text{C} \cdot$ radikalını verən (1.15) reaksiyalarının getdiyini göstərir. Proses qismən zəncirvari reaksiya şəklində gedə bilər.

Aşağıda alifatik aminlərin quruluşunun və qatılığının fotooksidləşmənin kvant çıxımına təsiri göstərilmişdir (həlledici – benzol).

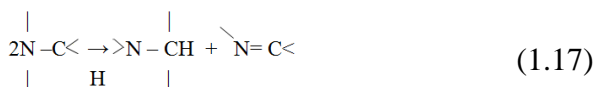
Cədvəl 1.2

Alifatik aminlərin quruluşu və konsentrasiyasının fotooksidləşmənin kvant çıxımına təsiri

<i>Birləşmənin adı</i>	<i>Kvant çıxımı, $10^1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$</i>	<i>Kvant çıxımı, $3 \cdot 10^1 \cdot \text{l}^{-1}$</i>
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	2,9	4,2
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	0,4	0,5
$(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{N}$	3,1	4,2
$\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$	0,31	0,42
$\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	0,45	0,91
$(\text{PhCH}_2)_3\text{N}$	4,5	6,2
$(\text{PhCH}_2)_2\text{NH}$	0,40	0,55
PhCH_2NH_2	0,90	1,3

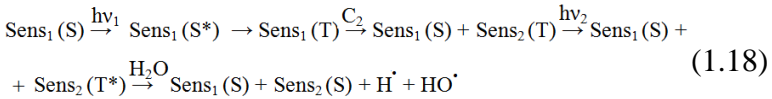
Aminlərin reaksiya girmə qabiliyyəti spirtlərin reaksiyaya girmə qabiliyyətlərindən böyükdür ($K_{RH} \approx 10^8 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{san}^{-1}$). Hava ilə doydurulmuş məhlullarda reaksiya aparıldıqda aminlərin qatılıqları $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ olduğu halda substratın sensibilizasiyası hesabına fotooksidləşmənin sürəti eyni şəraitdə sinqlet oksigenlə oksidləşmənin mümkün olan maksimal sürətindən 1,1–10 dəfə yüksək olur. Aminlərdə reaksiya sürətinin K_{RH} qiymətinin azalması belə bir ardıcılıqla baş verir: üçlü > ikili > birli aminlər.

Lakin üçlü > ikili > birli aminlər sırasında oksigenin sərf olunma sürəti kvant çıxımına paralel olaraq azalır. İkili aminlər halında hər şeydən əvvəl uyğun gələn radikal disproporsionalanma yolu ilə, yəni oksigen sərf olumadan çevrilir:



1.5. Suyun sensibilizatorların köməyilə parçalanması prosesi

Suyun fotoparçalanması prosesində ikiqat sensibilizasiya iki mərhələdə yerinə yetirilə bilər: I mərhələ: Sens₁-in sinqlet-sinqlet həyəcanlanması (S→S*) və enerjinin şüalanmasız Sens₁(T)-dən Sens₂(T)-yə ötürülməsi; II mərhələ: Sens₂(T)-nin həyəcanlanaraq aşağıdakı sxem üzrə malik olduğu enerjini suyun triplet halına ötürməsi:



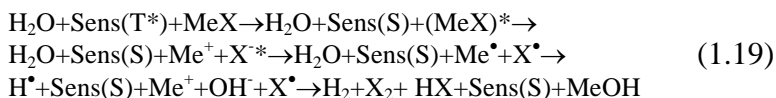
S, S* və T, T* - sensibilizator molekullarının, uyğun olaraq, əsas və həyəcanlanmış sinqlet və triplet hallarıdır.

Qeyd edək ki, bu prosesin getməsi üçün daha uzundalğalı udma spektrinə malik olan birinci sensibilizatorun (Sens₁) triplet halının enerjisi daha qısa dalğauzunluqlu ikinci sensibilizatorun (Sens₂) triplet halının enerjisinə uyğun gəlməlidir (enerjinin şüalanmasız molekullararası daşınması üçün). Belə komponentlər fenantren (E_T = 2.68 eV) və naftalin (E_T = 2.62 eV) –dir.

“Qəfəs” effektinin [38] sayəsində əmələ gələn H[•] və HO[•] - radikalları həm otaq, həm də aşağı temperaturalarda ilkin H₂O molekulunu əmələ gətirməklə rekombinasiya edirlər, bu molekulyar hidrogenin əmələ gəlməsinin effektivliyini aşağı salır. Bu səbəbdən (1.28) reaksiyasının elə bir şəraitdə aparılması lazımdır ki, sistemdə böyük kinetik enerjiyə malik olub, “qəfəs”dən kənara çıxıb bilən “qaynar” hidrogen atomları yaransın. Sistemdə belə bir şəraiti sensibilizatorun və həmçinin, dövrü sistemin I və II qrup elementlərinin hesabına yaratmaq olar. Bu elementlər suyun parçalanaraq hidrogen atomunu və hidrosil radikalını əmələ gətirməsində böyük səmərəliyə malikdir. Biz apardığımız tədqiqatlarda bu elementlərin birləşmələri kimi onların halogenid və hidrosidlərindən istifadə etmişik. Fotokimyəvi reaksiyaların

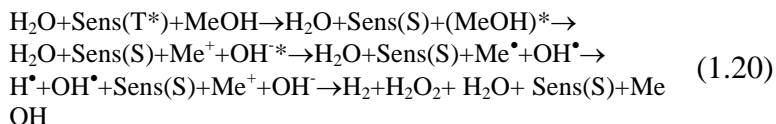
müəyyən şəraitlərində fotosintetik sistemdə qələvi və ya qələvi-torpaq metalların ionlarının neytrallaşması baş verir ki, sonda yenə də hidrokidlər əmələ gəlir.

Beləliklə, suyun parçalanması üçün olan ikikvantlı fotosensibilizatorların rolu, çox ehtimal ki, halogenid və hidrokidlərdə müsbət metal ionlarının neytrallaşdırılmasından ibarətdir:



burada $\text{Me} \rightarrow \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$; $\text{X} \rightarrow \text{Cl, Br, I}$ – dur. Me^{\bullet} -cütləşməmiş elektronun olduğunu göstərir.

(1.19) reaksiyasından görüldüyü kimi, sistemdə ilkin fotokimyəvi proses zamanı, hidrogen və halogen molekulları, metal hidrokid və başqa maddələr əmələ gəlir. Metal hidrokidləri bu fotokimyəvi prosesdə katalizator kimi iştirak edir. Fotoprosesin sonrakı mərhələlərində metal və halogen ionlarının miqdarı dəyişmədiyi halda, OH^- ionlarının toplanması davam edir və bu prosesdə onun rolu getdikcə artır. Beləliklə, suyun parçalanması sonradan aşağıdakı sxem üzrə davam edir:



(1.19) və (1.20) reaksiyalarından görüldüyü kimi, suda MeX və MeOH iştirakı ilə gedən fotokimyəvi reaksiyaların nəticəsində H^{\bullet} , X^{\bullet} və OH^{\bullet} radikalları əmələ gəlir ki, bu zərrəciklər mühidə zəncirvari reaksiyanın getməsinə səbəb olur və nəticədə molekulyar maddələr – hidrogen, halogen, hidrogen peroksid, hidrogenhalogenlər və su əmələ gəlir.

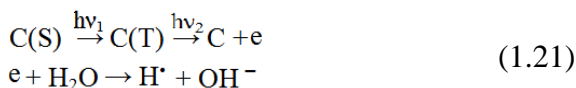
Aparılan təcrübələr aromatik karbohidrogenlərlə sensibilizə olunmuş ($\text{Ar} + \text{su} + \text{katalizator}$) sistemində suyun günəşin işığının təsiri ilə parçalanması səmərəliyinin seçilən katalizator və foto-

sensibilizatorlardan asılı olduğunu göstərir. Qeyd etmək lazımdır ki, fotosensibilizator kimi suyun parçalanması prosesində iştirak edən neftin aromatik karbohidrogenlərinin lüminessensiyasının vizual müşahidəsi adsorbsiya halında onların lüminessensiyasının rənginin, praktiki olaraq, dəyişmədiyini göstərir. Bu suyun parçalanmasının ikikvantlı prosesində götürülmüş karbohidrogenlərin özlərini fiziki fotosensibilizator kimi apardığını bildirir [30-32].

Suyun ikikvantlı parçalanmasında seolitlərin iştirakı xüsusi maraq kəsb edir [48]. Bu işdə suyun fotosensibilizasiya yolu ilə parçalanmasında dörd növ seolitdən istifadə edilmişdir: NaX, NaY, mordenit və klinoptilolit. Bu maddələr həm qələvi fotokatalizatorlar, həm də qələvi metal halogenidləri kimi fotoinisiatorlar olmaqla iki xüsusiyyəti özündə birləşdirir. Suyun fotokimyəvi yolla parçalanmasında göstərilən birləşmələrin aktivliyi öyrənilmiş və mordenitin digər seolitlərə nisbətən daha aktiv olduğu müəyyən edilmişdir. Bu mordenitin tərkibində bəzi keçid metalları ionlarının olması ilə əlaqədardır [33].

EPR- metodu ilə aparılan tədqiqatlar öyrənilən seolitlər sırasında, yalnız, mordenitin kifayət qədər paramaqnit ionlara malik olduğunu təsdiq etmişdir: Cr^{+3} ionları üçün xarakterik olan xətt ($\Delta H_{\text{eni}} = 55\text{-}60$ mT) müəyyən edilmişdir ki, bu ionlar suyun foto-parçalanmasında ikinci sensibilizator kimi iştirak edə bilirlər.

Burada suyun parçalanması üçün iki mexanizm mövcuddur: I-sensibilizatorun yüksəkhəyəcanlanmış triplet səviyyəsindən enerjinin H_2O -ya verilməsi ilə: reaksiya (1); II-sensibilizatorun ikikvantlı ionlaşması ilə əmələ gələn elektronun su molekuluna dissosiativ birləşməsi vasitəsilə:



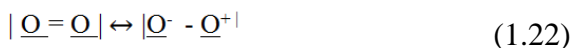
Müəyyən işlərdə [30, 33] bəzi sensibilizatorlar üçün ionlaşma və sensibilizasiya proseslərinin bir-biri ilə rəqabətdə olduğu göstərilmişdir. Aparılan tədqiqatlar zamanı hidrogenin əmələ

gəlməsinin sensibilizatorların əsas sinqlet və triplet hallarda həyəcanlanması ilə eyni zamanda baş verdiyi nəzərə alınarsa, onda suyun ikikvantlı parçalanmasının şübhə doğurmadiğı müəyyən edilmişdir [48, 49].

1.6. Singlet oksigenin iştirakı ilə gedən fotooksidləşmə reaksiyaları. Sinqlet və triplet oksigen və sinqlet oksigenin alınması üsulları

Üzvi birləşmələrin molekulyar oksigenlə fotoreaksiyaları əvəz olunma və ya birləşmə reaksiyaları kimi gedə bilər. Sxemdə göstəriləndiyi kimi, oksigen molekulunun molekulyar orbitali (MO) cüt sayda elektronlara malikdir, onun həyəcanlanmış MO (HMO) ikiqat degenerasiyaya uğrayır; belə MO-da yalnız iki elektron olur. Hund qaydasına uyğun olaraq aşağı enerji səviyələrində bu elektronlar paralel spinə malikdirlər. Beləliklə, oksigen molekulunun əsas halının ümumi spini 1-dir, belə ki, o tripletdir, molekul biradikalı xatırladır. Oksigen molekulunun aşağı iki həyəcanlanmış halı sinqlet hallardır. Onların enerjisi 94,4 və 157 kC/mol (22,5 və 37,5 kkal/mol) –dur. (Elektron konfigurasiyaları).

Oksigen molekulunun sinqlet halının $^1\Delta_g$ quruluşunu iki məhdud strukturla göstərmək olar:



Burada biradikalla formal oxşarlıq artıq yoxdur. Reagentin növündən asılı olaraq $^1\Delta_g$ halı özünü ya olefinə oxşar olaraq, ya da dipolyar elektrofil zərrəcik kimi aparır. Biradikal xarakterli kimyəvi halın xarakteri haqqında məlumat olduqca azdır.

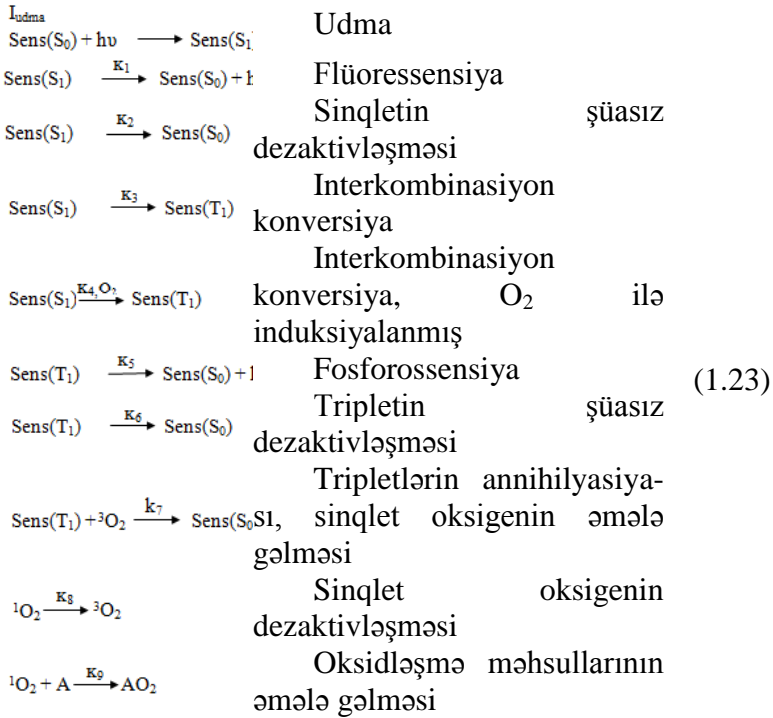
Cədvəl 1.3

Sinqlet və triplet hallara uyğun gələn bəzi xarakterik qiymətlər

	${}^1\Delta_g$	${}^3\Sigma_g^+$
Energetik səviyyələrin enerjisi, kC/mol (kkal/mol)	94,4(22,5)	157(37,5)
Lüminessensiya zolağı, $\text{sm}^{-1}(\text{nm})$	7682(1269)	13121(762)
Şüalanma yaşama müddəti, san	2700	7-12
Qaz fazasında təbii yaşama müddəti, san	0,05	-
Qaz fazasında toqquşmaların sayı-dezaktivləşmə olmadan	10^8	10-100
Məhlulda yaşama müddəti, san	10^{-5}	10^{-9}
Nazik təbəqədə diffuziya zamanı orta yol, nm	$11,5 \pm 2$	-

Həllədiçi molekulu ilə qarşılıqlı təsir, həmçinin, $\text{O}_2({}^1\Delta_g)$ -nin yaşama müddətini güclü azaldır, lakin oksidləşmə proseslərinin yerinə yetirildiyi bir çox fotokimyəvi sistemlər üçün $\text{O}_2({}^1\Delta_g)$ və $\text{O}_2({}^1\Sigma_g^+)$ konsentrasiyaları nisbəti 10^6 -dan kifayət qədər böyükdür. Bu səbəbdən praktiki olaraq bütün reaksiyalarda $\text{O}_2({}^1\Delta_g)^*$ iştirak edir.

Sinqlet oksigenin alınmasının sadə üsulu triplet oksigenin fotosensibilizə edilməklə həyəcanlaşdırılmasıdır. Sensibilizator (sens) işığı udaraq S_1 səviyyəsinə keçir, sonra o interkombinasiya konversiya yolu ilə və ya O_2 molekulu ilə toqquşmaqla T_1 səviyyəsinə keçid edir. Triplet oksigen kompleksdə sensibilizatorun həyəcanlanmış triplet halı ilə qarşılaşdıqda toqquşma (kontaktdakı cütdə) enerjinin oksigenə daşınması yolu ilə mümkündür. Bu zaman sinqlet oksigen əmələ gəlir.



(1.23)

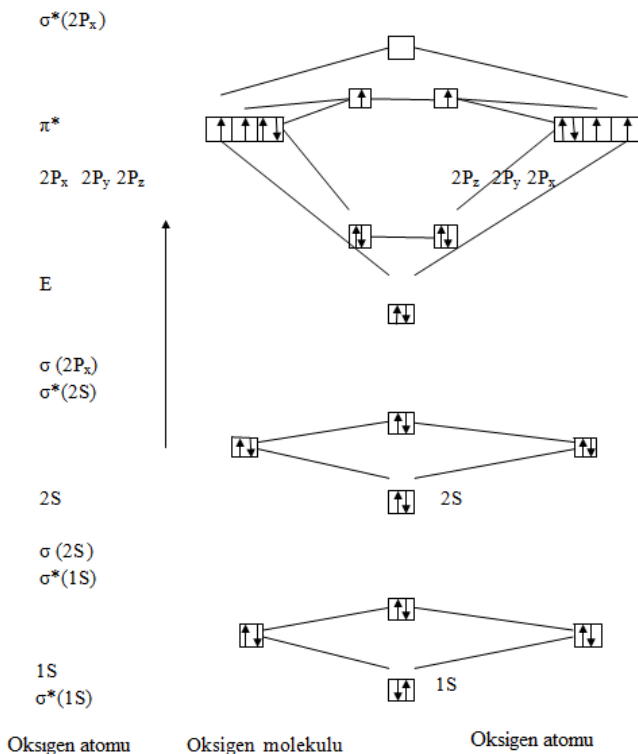
Bu prosesləri birgə nəzərə aldıqda sinqlet oksigenin əmələ gəlməsinin kvant çıxımını aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$\begin{aligned}
 &K_7 [O_2] \\
 &\varphi ({}^1O_2) = \varphi (\text{İK}) \\
 &K_5 + K_6 + K_7 [O_2] \\
 &K_3 + K_4 [O_2]
 \end{aligned}
 \tag{1.24}$$

harada ki: $\varphi(\text{İK}) = k_1 + k_2 + k_3 + k_4 [O_2]$

Əgər qaz daxil edilməklə reaksiya müddətində oksigenin qatılığı sabit saxlanılırsa, onda sinqlet oksigenin çıxımı $\varphi ({}^1O_2)$ yalnız sensibilizatorun $-\varphi (\text{İK})$ asılıdır.

Aşağıda oksigen molekulunun əsas triplet halında (${}^3\Sigma_g^-$) elektron konfigurasiyası göstərilmişdir:



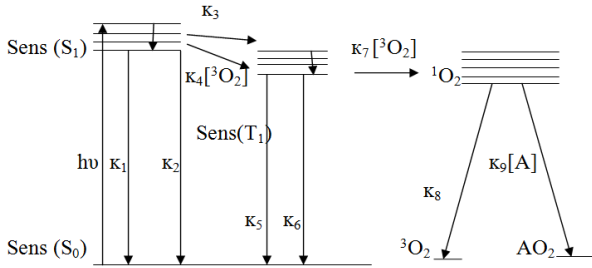
Şəkil 1.1 Oksigen molekulunun əsas triplet halında (${}^3\Sigma_g^-$) elektron konfigurasiyası

Müxtəlif substratlar üçün (1.51) tənliyində κ_9 sabitinin qiyməti olduqca güclü fərqlənə bilər. Bu sabitləri bilavasitə olaraq relaksasiyalı-kinetik metodlarla ölçmək olar [11]. Fotooksidləşmə reaksiyalarının kvant çıxımına əsasən substratların reaksiya qabiliyyətini sinqlet oksigenə nisbətən qiymətləndirmək üçün $\kappa_8 / \kappa_9 = \beta$ ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) nisbəti tətbiq edilir, bu nisbət nə qədər kiçik olsa, reaksiya qabiliyyəti bir o qədər yüksək olur:

$$\varphi AO_2 = \frac{[A]}{\beta + [A]} \varphi {}^1O_2 \quad (1.25)$$

β – yarım sərf edilmə qatılığı adlanır, belə ki, o substratın qatılığına bərabərdir, bu zaman sinqlet oksigenin yarısı fotokimyəvi proseslərə sərf olunur, yarısı isə əsas hala dezaktivləşir.

Aşağıda sinqlet oksigenin fotokimyəvi alınma sxemi verilmişdir:



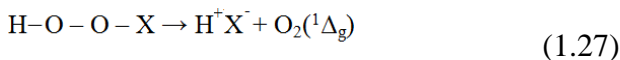
Şəkil 1.2 Sinqlet oksigenin fotokimyəvi üsulla alınması sxemi

Oksidləşmə məhsullarının əmələ gəlməsinin kvant çıxımı belədir:

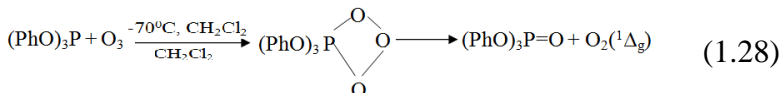
$$\varphi(AO_2) = \frac{k_9[A]}{k_8 + k_9[A]} \varphi ({}^1O_2) \quad (1.26)$$

Sinqlet oksigenin alınması üçün sensibilizasiya metodundan başqa digər miqdari metodlar da mövcuddur ki, bunları sintezdə tətbiq etmək olar. Lazımi həyəcanlanma enerjisi ya mikrodalğa şüalanması [13], ya da peroksid birləşmələrin ekzotermiki parçalanmasının hesabına əldə etmək olar. Sonuncu metodun aşağıdakı variantları vardır:

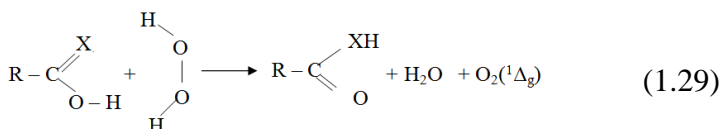
1. Hidrogen peroksidin qələvi məhlullarının hipoxloritlə, hipobromitlə, N-halogenamidlərlə, məsələn, xloramin T ilə qarşılıqlı təsirindən belə hesab edilir ki, uyğun gələn qeyri-üzvi və ya üzvi perasidlərin parçalanması yolu ilə sinqlet oksigen əmələ gəlir:



2. Fosfitlərin və ozon adduktlarının termiki parçalanması:



3. Nitrillərin hidrogen peroksidin qələvi məhlullarında qismən sabunlaşmasından əmələ gələn perasidlər və ya imino perasidlərin parçalanması:



Sinqlet oksigenin fotooksidləşmə proseslərində rolunun aydın olması üçün misal olaraq neft məhsullarında aromatik karbohidrogenlərin fotokimyəvi çevrilməsinə baxaq.

Məlumdur ki, analoqları neft yağlarında mövcud olan aromatik karbohidrogenlər sinqlet oksigenin təsiri altında aşağıdakı kinetik sxem üzrə fotoçevrilməyə məruz qalırlar [16⁰, 16⁰¹ 50,51]:

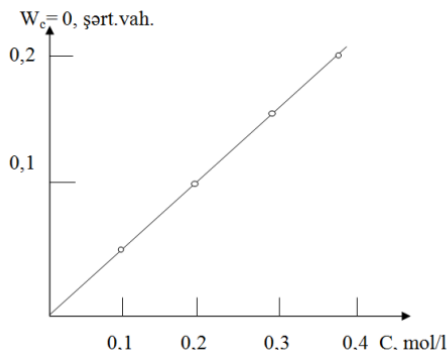


Burada S, ¹S*, ³S* - sensibilizatorun, uyğun olaraq, həyəcanlanmamış, sinqlet və triplet həyəcanlanmış molekullarına aid səviyyələr; A, AO₂ – üzvi karbohidrogen molekulu və onun fotooksididi; ¹O₂ və ³O₂ – həyəcanlanmış sinqlet və əsas halda olan molekuldur.

Bu fotoçevrilmə prosesi mexanizmini yoxlamaq üçün polimer qazoyldan adsorbsiya bölünmə metodu ilə ayrılmış aromatik karbohidrogen konsentratında (molekul kütləsi 280) fotoçevrilmə öyrənilmiş və burada oksigentərkibli birləşmələrin əmələ gəldiyi müəyyən edilmişdir [52]. Lakin bu işdə göstərilən prosesin mexanizmi haqqında heç bir məlumat verilməmişdir. Bu məlumatın verilməsi olduqca vacibdir. Belə ki, neft emalı məhsullarının fotooksidləşməsi reaksiyalarının mexanizmlərinin öyrənilməsi fotokimyəvi stabil maddələrin alınmasında vacib rol oynayır. [53] işinin müəllifləri katalitik krekinqin qazoyl fraksiyasında gedən fotooksidləşmə reaksiyalarının mexanizmi müəyyənləşdirmiş və bu prosesdə sinqlet oksigenin rolunu öyrənmişlər. Aparılan tədqiqat zamanı fotooksidləşməyə məruz qalan polimer qazoylun aromatik karbohidrogenlərinin sinqlet oksigenin təsirinə qarşı münasibətini öyrənmək məqsədilə oksigentərkibli birləşmələrin əmələ gəlməsi sürətinin aromatik karbohidrogenlərin qatılığından asılılığı öyrənilmişdir.

Fotoooksidləşmə prosesini öyrənmək üçün polimer qazoylun xlorbenzolda məhlulunun nümunələri xüsusi kvarts küvetlərə yerləşdirilmiş və daima qarışdırılmaqla oksigenlə barbotaj edilmişdir. Nümunələr civə lampası DRŞ-1000-dən 0.2 m məsafədə yerləşdirilərək 3 saat ərzində şüalandırılmışdır. Polimer qazoylun aromatik karbohidrogenlərinin konsentrasiyasından ($2,5 \cdot 10^{-2}$ - $4 \cdot 10^{-1}$ mol/l həddində) asılı olaraq oksigentərkibli birləşmələrin əmələ gəlmə sürəti İQ-spektroskopiyanın köməyi ilə 1600-1800 sm^{-1} spektral sahədə yerləşən və C=O qrupuna aid olan udma zolağının maksimumunun inteqral intensivliyinə əsasən kontrol edilmişdir. Göstərilən udma zolağı maksimumunun intensivliyi aromatik karbohidrogenlərin oksidləşmə dərəcəsinin dərinliyini göstərən obyektiv meyardır.

Bu tədqiqatlar aromatik karbohidrogenlərin qatılığı artdıqca fotooksidləşmə zamanı karboniltərkibli birləşmələrin miqdarının artdığını göstərir (şək.1.3).



Şəkil 1.3 Fotooksidləşmə prosesində karboniltərkibli birləşmələrin əmələ gəlmə sürətinin ($W_c=0$) polimer qazoylun aromatik karbohidrogenlərinin qatılığından asılılığı

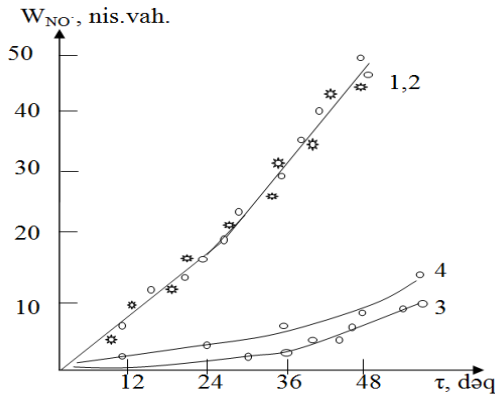
Polimer qazoylda fotooksidləşmə prosesinin ilkin mərhələsində reaksiya sinqlet oksigenin iştirakı ilə həm molekulyar, həm də radikal-zəncirvari mexanizmlə gedə bilər [53].

Tədqiq edilən sistemdə sinqlet oksigenin əmələ gəlməsi üçün qatəiği $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l olan metilen mavisi fotosensibilizatorundan istifadə edilmişdir. Həlləddici kimi 4:1 nisbətində benzol: etanol qarışığından istifadə edilmişdir. Nümunələr 0,5 – 7 saat ərzində şüalandırılır ($\lambda > 500$ nm, işıq filtri ЖС-17). Bu şəraitdə aromatik karbohidrogenlər həyəcanlanmırlar. Lakin bu şəraitdə fotooksidləşmə zamanı polimer qazoylun tərkibindəki aromatik karbohidrogenlərin qatılığından asılı olaraq karboniltərkibli birləşmələrin əmələgəlmə sürətinin mütənasib olaraq artması, [53, 54] uyğun olaraq, yalnız sistemə metilen mavisi sensibilizatoru daxil edilərək sinqlet oksigen yarandıqdan sonra baş verir.

Bu işdə, polimer qazoylun aromatik karbohidrogenlərinin oksidləşməsi prosesində sinqlet oksigenin rolunun bir daha təsdiq edilməsi üçün stabil nitroksil radikalının $>NO^{\bullet}$ əmələ gəlməsinə səbəb olan sinqlet oksigen akseptorunun: 2,2 6,6-tetrametil-4-oksipi-peridinin (TMOP) iştirakı ilə fotooksidləşmə prosesinin kinetik qanunauyğunluqları tədqiq edilmişdir. Radikallar EPR-spektroskopiya metodunun köməyiylə qeydə alınmışdır.

Tədqiq edilən sistem “ДРШ-500” civə lampasından və «БС-3» işıq filtrindən istifadə edilməklə $\lambda > 270$ nm dalğa uzunluğunda spektrometrin rezonatorunda bilavasitə şüalandırılmışdır [53].

Aparılan tədqiqatların nəticəsində fotooksidləşmənin davam etmə müddətindən asılı olaraq nitroksil radikallarının $>NO^{\bullet}$ qatılığının artması müəyyən edilmişdir (şək. 1.4).



Şəkil 1.4 Nitroksil radikallarının $W_{NO^{\bullet}}$ əmələgəlmə sürətinin fotooksidləşmə müddətindən asılılığı: 1- inhibitor olmadıqda, 2- ionolun, 3- nikel DEDTK-nın, 4-xinonun iştirakı ilə

Qeyd etmək lazımdır ki, fotooksidləşməyə məruz qalan sistemdə radikallar nəinki TMOP-ın sinqlet oksigenlə qarşılıqlı təsirinin nəticəsində, həm də peroksidradikallarla qarşılıqlı təsirin sayəsində əmələ gəlir [53].

Tədqiq edilən piroliz maddəsində fotooksidləşmə prosesində $>NO^{\bullet}$ radikallarının əmələ gəlməsi prosesində göstərilən mexanizmlərin mövcud olub-olmamasını müəyyən etmək üçün tədqiq edilən nümunələrə hesablanmış müəyyən miqdarda radikal proseslərin inhibitoru olan ionol ($C = 10^{-3}$ mol/l), sinqlet oksigen söndürücüsü nikel dietilditiokarbomat (DEDTK, $C = 10^{-4}$ mol/l) və sinqlet və triplet həyəcanlanmış aromatik karbohidrogen mo-

lekullarında həyəcanlanmanı aradan qaldıran n-benzoxinon ($C=10^{-3}$ mol/l) əlavə edilmiş və eksperimentlər aparılmışdır.

EPR- spektroskopiya metodu ilə aparılan tədqiqatlar yuxarıda götürülən miqdardakı ionulun fotooksidləşmə prosesinin ilkin mərhələsinə təsir göstərmədiyi halda (şək.1,2), nikel DEDTK və n-benzoxinon nitroksil radikallarının əmələ gəlmə sürətini kifayət qədər aşağı salır (şək.3,4). Bu hal aromatik karbohidrogenlərin fotooksidləşməsi prosesində $>NO\cdot$ radikallarının əmələ gəlməsinin TMOP-ın sinqlet oksigenlə qarşılıqlı təsirinin sayəsində baş verdiyini göstərir. Polimer qazoylda 1O_2 , çox ehtimal ki, molekulyar oksigenin sinqlet və triplet həyəcanlanmış kondensasiya olunmuş politsiklik aromatik karbohidrogenlərlə qarşılıqlı təsirinin nəticəsində yaranır. Alınan nəticələr katalitik krekinqin qazoyl fraksiyasının, xüsusən də, polimer qazoylun, fotooksidləşmə prosesinin ilkin mərhələsinin sinqlet oksigenin iştirakı ilə getdiyini deməyə əsas verir.

Oksidləşdirilən sistemdə sinqlet oksigen 1O_2 polimer qazoylun tərkibinə daxil olan aromatik karbohidrogenlərin həyəcanlanmamış oksigen molekulları ilə qarşılıqlı təsirlərinin sayəsində əmələ gəlir.

Bu nəticələr polimer qazoylda fotooksidləşmə prosesinin ilkin mərhələsinin sinqlet oksigenin iştirakı ilə molekulyar mexanizmlə getdiyini göstərir.

Sinqlet oksigenin məhlulda yaşama müddəti həlledicinin molekulundan və söndürücü rüçüdən asılıdır. β - karotin ($k_T=10^{10}$ l·mol $^{-1}$ ·san $^{-1}$), üçlü aminlər ($1,6\cdot 10^7$ s $^{-1}$), sulfidlər ($1\cdot 10^6$ s $^{-1}$), hidroxinon ($7\cdot 10^7$ s $^{-1}$) $O_2(^1\Delta_g)$ –ni xüsusilə daha effektiv aktivsizləşdirir və həmçinin, sensibilizatorun tripletlərini söndürür:



$O_2(^1\Delta_g)$ –nin yaşama müddəti həlledicinin təbiətindən asılıdır və o xüsusilə karbon dörd xlorid və kükürd oksidi həllediciləri olduqda daha yüksəkdir:

τ, mks		τ, mks	
H ₂ O	2	C ₆ H ₆	24
D ₂ O	20	CH ₃ CN	30
CH ₃ OH	7	CHCl ₃	60
C ₂ H ₅ OH	12	CCl ₄	700
CS ₂	200	C ₆ H ₁₂	17

Spirotlər sinqlet oksigenə qarşı inertdirlər.

Sinqlet oksigenin qaz fazasında olması aşağıdakı metodların köməyiylə sübut oluna bilər: EPR –spertroskopiya metodu ilə: O₂(¹Δ_g) –nin HDMO-da olan elektronların anti- paralel spinə malik olmalarına baxmayaraq, molekulyar bucaq orbital momentin hesabına paramaqnitdir; emission spektroskopiya ilə: ayrı-ayrı molekulların ¹Δ_g ¹Σ_g⁺ (təqribən 1269 nm); ¹Σ_g⁺ → ³Σ_g⁻ (təxminən 762 nm) və kooperativ-sinxron keçidi ¹Δ_g + ¹Σ_g⁺ → 2 ³Σ_g⁻ (~ 477nm) və 2 ¹Σ_g⁺ → 2 ³Σ_g⁻ (~ 381 nm) – dir.

3.Fotoionlaşma ilə: O₂(¹Δ_g) –nin ionlaşma potensialı 1 eV-dur, O₂(¹Σ_g⁺)- in ionlaşma enerjisi O₂(¹Σ_g⁻)- dən 1,6 dəfə azdır.

4. Kalorimetriya metodu ilə: kobalt məftil O₂(¹Δ_g) 95%-dən çox aktivsizləşdirir; ayrılan istilik ölçülür. O₂(¹Δ_g) məhlulunda kimyəvi reaksiya aşkar edilir.

1.7. Fotoksidləşmə reaksiyaları

İlk dəfə olaraq Vavilov S.İ. məhlullarda üzvi birləşmələrin (bo-yaların) mürəkkəb molekullarının yüksək həyəcanlanmış sinqlet səviyyələri arasında baş verən və şüalandırılmadan keçidlərin sürətləri haqqında mühakimə yürütməyə imkan verən təcrübi nəticələr əldə etmişdir [55, 56]. O, təcrübi olaraq göstərmişdir ki, boya məhlullarının flüoressensiyasının (S₂-S₀) kvant çıxımı həyəcanlandırıcı işığın dalğa uzunluğundan asılı deyil. Başqa sözlə, işıq kvantının udulması nəticəsində molekulyar hansı həyəcanlanmış səviyyəsinə keçidindən asılı olmayaraq, şüalanma (flüoressensiya) həmişə birinci həyəcanlanmış S₁ səviyyəsindən gedir (Vavilov qanunu).

Yüksək həyəcanlanmış sinqlet səviyyələri (YHSS) molekullarda uzun müddət müşahidə etmək mümkün olmamışdır (sürət əmsalı $10^7 - 10^8 \text{ san}^{-1}$). Bu da şüalanma prosesindən başqa, şüalandırılmadan da prosesin (sürət əmsalı 10^{12} san^{-1} dən az deyil) mövcud olduğunu göstərir və həmçinin, məhlulda mürəkkəb molekulun flüoressensiyasının həyəcanlandırıcı işığın dalğa uzunluğundan asılı olmadığını bir daha sübut edir.

Müəlliflər [57, 58] tədqiqatlarında aromatik molekullarda metastabil fosforessent halın triplet təbiətdə olduğunu müəyyənləşdirmişlər. Bu zaman Vavilov qanununa Kaş qaydası [59] əlavə olunur. Bu qaydaya uyğun olaraq mürəkkəb molekullarda şüalanma az həyəcanlanmış, müəyyən multipletliyə malik olan səviyyədən baş verir.

Qeyd etmək lazımdır ki, müxtəlif şüalandırılmamış proseslərdə triplet molekullar öz enerjisini itirir. Belə molekullar cütləşməmiş elektronu olan molekullar vasitəsilə asanlıqla aktivləşdirilirlər.

Səmərəli sensibilizatorlardan biri boyalardır. Bunlara misal olaraq, rodamin B, metilen mavisi, Benqal qızıl gülü, eozin, eritroz, xlorofili göstərə bilərik.

Aşağıda ayrı-ayrı proseslərin metil spirtində eritrozun və Benqal qızıl gülü sensibilizatorlarının iştirakında getmə sürətlərinin qiymətləri verilmişdir:

	<i>Benqal qızıl gülü</i>	<i>Eritroz</i>
$\kappa_1, \text{san}^{-1}$	$1,8 \cdot 10^8$	$1,8 \cdot 10^8$
$\kappa_2, \text{san}^{-1}$	$3,6 \cdot 10^8$	$6,8 \cdot 10^8$
$\kappa_3, \text{san}^{-1}$	$1,7 \cdot 10^9$	$1,4 \cdot 10^9$
$\kappa_5 + \kappa_6, \text{san}^{-1}$	$6,5 \cdot 10^3$	$5,8 \cdot 10^3$
$\kappa_7, \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{san}^{-1}$	$1,2 \cdot 10^9$	$1,2 \cdot 10^9$
$\kappa_8, \text{san}^{-1}$	$\sim 5,3 \cdot 10^4$	
$\kappa_9, \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{san}^{-1}$	$\sim 1,8 \cdot 10^7$	
φ (İK)	0,76	0,62
φ ($^1\text{O}_2$)	0,76	0,62

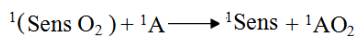
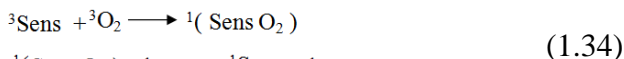
*2,3 – dimetilbuten 2 ilə A reagentindəki kimidir.

Əgər $\kappa_9[A] \gg \kappa_8$, onda reaksiyanın tərtibi $[A]$ üzrə sıfırdır və $\varphi(AO_2) = \varphi(^1O_2)$.

Əgər $\kappa_9[A] \ll \kappa_8$ - sə, onda reaksiya $[A]$ üzrə bir tərtiblikdir və $\varphi(AO_2) \ll \varphi(^1O_2)$.

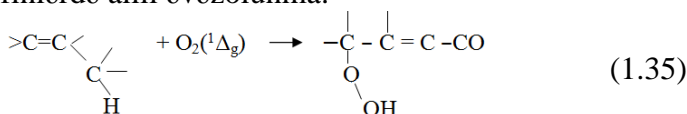
Sinqlet oksigenin sensibilizasiya ilə əmələ gəlməsi üçün triplet enerjiləri $94.4 \text{ kC} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($22.5 \text{ kkal} \cdot \text{mol}^{-1}$ olan həm n, π^* -, həm də π, π^* -sensibilizatorlar uyğun gəlir. Əgər bu enerji $157 \text{ kC} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($37.5 \text{ kkal} \cdot \text{mol}^{-1}$) böyükdürsə, bu zaman $O_2(^1\Delta_g)$ və $O_2(^1\Sigma_g^+)$ qarışığı yarana bilər.

Müxtəlif metodlarla (həmçinin, fotosensibilizasiya metodu ilə) alınmış sinqlet oksigen müəyyən reagentlərlə eyni məhsulları eyni nisbətdə verir. Bu da Şenk [60, 61] mexanizmini tamamilə aradan qaldırır, belə ki, bu mexanizmə görə fotooksidləşmə prosesinin sinqlet kompleks (sensibilizator + oksigen) tərəfindən həyata keçirildiyi hesab edilir:



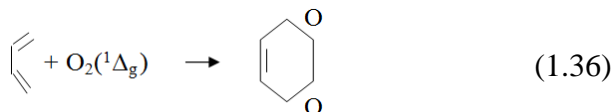
Üç tip reaksiya xarakterikdir:

1. Olefinlərdə allil əvəz olunma:



2. Yüksək π -elektron sıxlığına malik $C=C$ - rəbitəsinə [2+2] tsiklobirləşmə; 1,2 - dioksetanlar, sonra isə onların çevrilmə məhsulları, məsələn, karbonil birləşmələri əmələ gəlir:

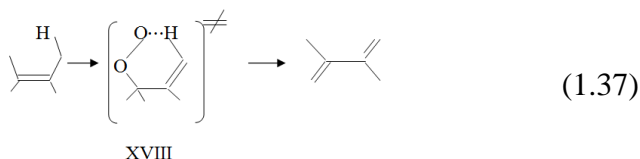
3. Konyuqəli dienlərə [4+2] tsiklobirləşmə (dien sintezi):



Olefinlərdə allil əvəz olunma [62, 63]. Allil vəziyyətdə hidrogen atomunu saxlayan olefinlər sinqlet oksigenlə qarşılıqlı təsirə girərək allil hidroperoksidlərinin alınmasına səbəb olurlar;

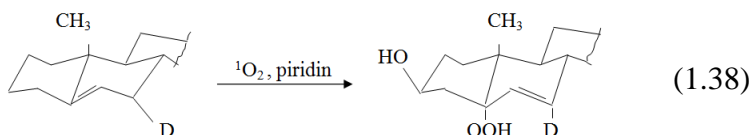
bu zaman həm də ikiqat rabitənin sürüşməsi baş verir. Bu asanlıqla seçici olaraq müxtəlif sinif birləşmələrin alınmasına imkan verir. Buna görə də, sinqlet oksigen birləşmələrin, xüsusilə də, terpenlərin sintezi üçün qiymətli reagentdir. Allil hidroperoksidlərin allilspirtlərinə reduksiyası sənayedə sintetik ətirli maddələrin alınmasında istifadə edilir.

Hesab edilir ki, reaksiya elektrotsiklik altıüzvlü ötürücü səviyyə (hal, XVIII) vasitəsilə gedir:

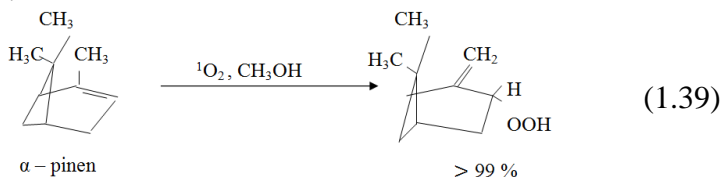


Belə ehtimal aşağıdakı təcrübi nəticələrə əsaslanır:

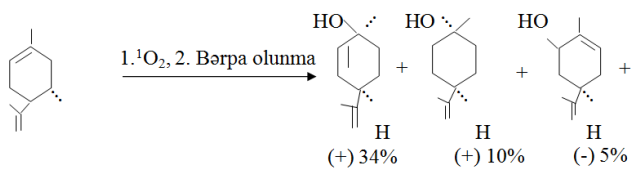
1. Seçici olaraq hidrogenləşmənin reaksiya qabiliyyətinə baxıldıqda, tsiklik olefinlərin allil vəziyyətində molekula $^1\text{O}_2$ birləşdiyi halda, əsasən, sisorientasiya olunmuş (kvazi) aksial hidrogen atomu qopur:



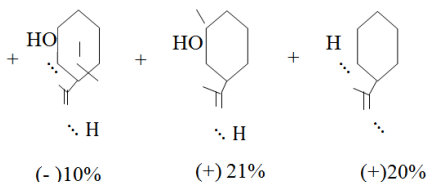
Həcmli əvəzedicilər allil əvəzedilmənin istiqamətinə güclü təsir edir:



1. Optiki aktiv olefinlərin, məsələn, (+) limonenin fotooksidləşmə məhsulları optiki aktivliyi saxlayır; radikal mexanizmdə qismən degenerasiyanı gözləmək olar:



(1.40)



4. Əvəzolunmuş olefinlər halında ikili- və üçlü peroksidlərin nisbəti 1:1 yaxınlaşır. Markovnikov qaydasının belə pozulması aralıq polyar məhsulların əmələ gəlməsilə aralıq polyar hallardan reaksiyanın getməsinin qarşısını alır.

5. Bu nəticə, həmçinin, həlledicilərin reaksiya sürətinə və birləşmələrin nisbətində zəif təsirin olmasına uyğun gəlir.

6. Əvəzolunmuş olefinlərin sinqlet oksigenlə fotooksidləşmə reaksiyalarının nisbi sürətləri həmin birləşmələrin perasidlərlə oksidləşməsinin nisbi sürətləri ilə yaxşı, lakin sərbəst radikal reaksiyalarının sürətləri ilə pis korrelyasiya olunur.

7. Alkil əvəzedicilərin sayının, yəni ikiqat rabitənin elektron sıxlığı artdığı halda sinqlet oksigenə nəzərən olefinlərin reaksiyayagirmə qabiliyyəti böyüyür:

	$\kappa_{nis.}^*$	$\beta, \text{mol l}^{-1}$
2,3-Dimetilbuten-2	1,0	0,0062
1-Metiltsiklopenten	$5 \cdot 10^{-2}$ (b)	-
2-Metilbuten-2	$2,4 \cdot 10^{-2}$ (a)	0,6
	$5,0 \cdot 10^{-2}$ (b)	
2-Metilpenten-2	$1,9 \cdot 10^{-2}$ (a)	0,13
1-Metiltsikloheksan	$4,0 \cdot 10^{-3}$ (a)	1,2
	$2,0 \cdot 10^{-3}$ (b)	
Tsikloheksen	$4,8 \cdot 10^{-5}$ (a)	26,0
Sis-4-Metilpenten-2	$2,6 \cdot 10^{-4}$ (a)	-
Trans-4-Metilpenten-2	$4,7 \cdot 10^{-5}$ (a)	-

* Bu qiymətlər ya məhsulların analizi üzrə konkret reaksiyalar metodu ilə (a), ya da olefinin sərfinə əsasən (b) tapılmışdır.

***Həlledici kimi metil spirtindən və sensibilizator olaraq isə Benqal qızıl gülündən istifadə edilir.*

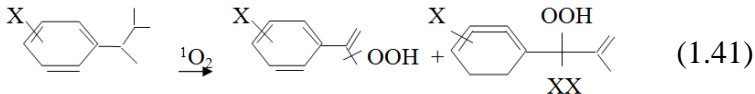
Müəlliflər [64] norbornadien və Fe(CO)₅ qarışığının gündüz işıqlanma lampası ilə şüalandırılması zamanı ketonlarla yanaşı, doymuş dimerlərin də əmələ gəldiyini göstərmişlər.

Hal-hazırda norbornen sırası bitsikloolefinlərin tədqiqi zamanı oksidləşmənin yeni mexanizmi müəyyən edilmişdir. Norbornen, vinilnorbornen, etilidennorbornen norbornodienin oksidləşməsi prosesində həm aşağı molekullu birləşmələrin (hidroperoksidlər və epoksidlər), həm də oliqomer maddələrin (peroksidlərin) əmələ gəldiyi göstərilmişdir [65].

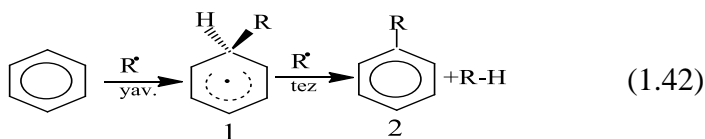
Digər ədəbiyyat mənbələrində [66] n-heksanda həll edilmiş və su səthində nazik maye təbəqə əmələ gətirən bəzi aromatik kükürd birləşmələrinin fotodeqratasiyasından alınan nəticələr təhlil edilmiş və öyrənilən kükürlü aromatik birləşmələrin sırasında dibenztiofen və difenilsulfidin fotooksidləşmə prosesində ən çox reaktiv olduğu müəyyən edilmişdir. Fotooksidləşmə prosesinin nəticəsində alınan birləşmələr YEMX bə QX/KS metodlarının köməyiylə tədqiq edilmişdir.

1.8. Aromatik əvəzlənmə reaksiyaları

1. Stirolun oksidləşmə məhsullarının nisbətində benzol həlqəsində meta- və para vəziyyətlərində metil radikalı zəif təsir göstərir ($\rho = -0.93$; o (XIX):(XX) = 2,7:1) təşkil edir.

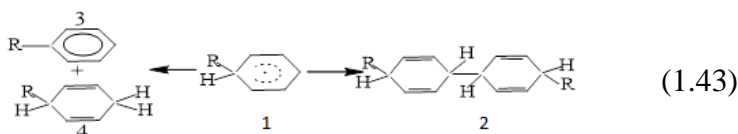


2. Aromatik molekullar radikalların, həmçinin, elektrofil və nukleofillərin təsirinə məruz qala bilər. Bu birləşmələrə polyar hissəciklərlə hücum edildikdə homolitik aromatik əvəzlənmə birləşmə - ayrılma mexanizmi üzrə baş verir:



Delokallaşmış tsikloheksadienil radikal intermadiatından hidrogen atomunun qopması ilə 2 birləşməsinin əmələ gəlməsi özbaşına baş vermir, belə ki, hidrogen atomunun qopması üçün daha bir R^\bullet radikalının olması tələb olunur. Bu zaman hidrogen atomunun qopması, çox ehtimal ki, sürətlə gedir və o reaksiyanın sürətini məhdudlaşdırmır; nəzərə çarpacaq kinetik izotop effekt müşahidə olunmur.

Aralıq radikal (1) hidrogen atomu ayrıldıqdan sonra, nəinki, yalnız 3-birləşməsinə çevrilir, o, həmçinin, dimerləşərək (2)-birləşməsinə və ya disproposiyalaşaraq (3) və (4) birləşmələrini əmələ gətirir:



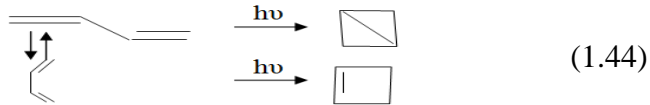
Nümunə üçün yuxarıda 1- radikalının para- vəziyyətində əvəz olunma prosesinin məhsulu göstərilib. Orto vəziyyətdə əvəz olunma zamanı birləşmənin o-dihidroizomeri (4-birləşməsi), həmçinin, o,o və o,p hallarda 2- birləşməsi ilə birləşən məhsullar əmələ gələ bilər. Beləliklə, aromatik birləşmələrin arilləşmə prosesində məhsulların olduqca mürəkkəb qarışığı əmələ gəlir.

R^\bullet -i aromatik radikal $-\text{Ar}^\bullet$ (xüsusilə də, Ph^\bullet), PhCO_2^\bullet (və bəzi RCO_2^\bullet), R^\bullet və HO^\bullet olduğu halda da əvəz olunma reaksiyaları öyrənilmişdir. HO^\bullet radikalı ilə hücum (hidroksilləşmə) bioloji sistemlərdə “yad” aromatik molekulların zərərsizləşdirilməsinin birinci pilləsi üçün olduqca vacibdir. Elə reaksiyalar da mövcuddur ki, hidrogen atomundan əlavə, həm də, digər atom və ya qruplar (məsələn, halogen, MeO) əvəz edilmiş olur. Lakin daha detallı olaraq hidrogen atomunun aril qrupu ilə əvəzlənməsi öyrənilmişdir.

1.9. Fotokimyəvi peritsiklik reaksiyalar

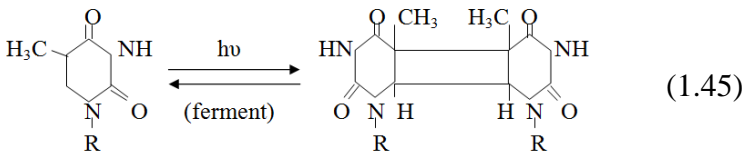
Fotokimyəvi peritsiklik reaksiyalara valent izomerləşməsi, tsiklodönmə və tsiklobirləşmə reaksiyaları daxildir [67]. Molekullar termiki aktivləşmə rəqsi-həyəcanlanmış S_0 səviyyəsindən, fotokimyəvi həyəcanlaşma isə, adətən, S_1 –səviyyəsindən olur. Bunun səbəbi olefinlərdə karbonil birləşmələrindən fərqli olaraq S_1 və T_1 səviyyələri arasında enerji fərqinin nisbətən böyük olmasıdır ($\approx 350 \text{ kC mol}^{-1}$). Buna görə də, onlarda $S_1 \rightarrow T_1$ – keçidlər nisbətən az-az baş verir.

Əgər məhlulda butadien-1,3 UB-şüa ilə şüalandırısaq, onda bitsiklo[1.1.0]butanın tsiklobutenlə 1:10 nisbətində qarışığı alınır:



Birinci halda s-trans-butadien-1,3 (S_1), ikinci halda isə s-sis-butadien-1,3 (S_1) reaksiya göstərir.

Fotokimyəvi tsiklobirləşmə reaksiyalarına olefinlərin fotodimerləşməsi aiddir. Belə reaksiyaya misal darçın turşusunun dimerləşməsidir.

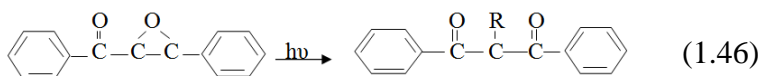


UB-şüa ilə şüalanma zamanı canlı hüceyrələrin zədələnməsinin səbəblərindən biri də eyni bir DNK spiralında olan qonşu timin fraqmentlərinin bir-birinə təsir etməsidir ki, bu zaman DNK-nın təkrarlanmasının pozulması baş verir, bu mutasiyaya səbəb ola bilər. Lakin canlı hüceyrələrdə bir sıra fermentlər vardır ki, onlar mutasiyanın qarşısını almaq qabiliyyətinə malikdir, yəni bu fermentlər əmələ gələn dimeri parçalayırlar.

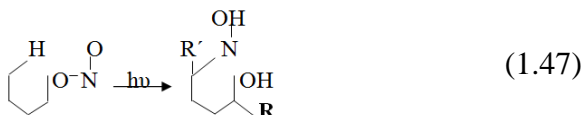
1.10. Fotoşüaların təsirindən strukturun yenidən tənzimlənməsi

Fotokimyəvi valent izomerləşməsindən başqa, həmçinin, üzvi birləşmə molekullarının strukturunun çoxlu sayda yenidən tənzimlənməsi reaksiyaları mövcuddur. Bunlardan misal üçün aşağıdakıları göstərə bilərik.

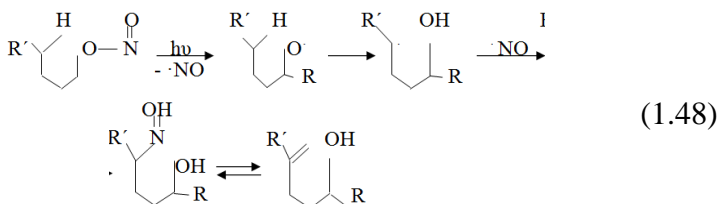
α -Epoksiketonların strukturunda yenidən qruplaşma nəticəsində 1,3-diketonun əmələ gəlməsi reaksiyası üzrə baş verir.



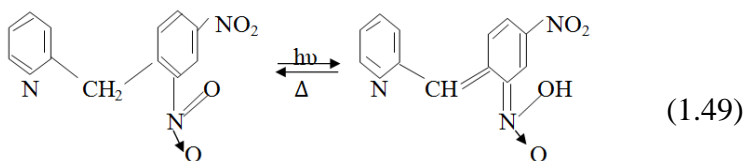
Ən azı dörd karbon atomunu saxlayan alkilnitritlərin strukturunda yenidən qruplaşmanın nəticəsində γ -oksioksimlərin əmələ gəlməsi (Barton qruplaşması) aşağıdakı reaksiya üzrə baş verir:



Alkilnitritlər piridində spirtlərin nitrozilxloridlə qarşılıqlı təsirindən alınır. Aktivləşmə $n \rightarrow \pi^*$ -keçidi vasitəsilə baş verir ki, buna O-N-rabitəsinin homolizi qoşulmuşdur:



2-(2,4-dinitrobenzol) piridin yenidən qruplaşaraq nitron turşusunu əmələ gətirir:



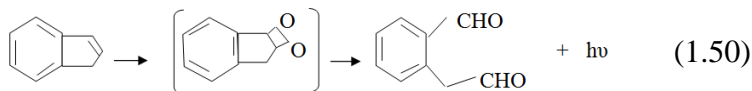
Şəffaf (rəngsiz)

Göy rəngdə

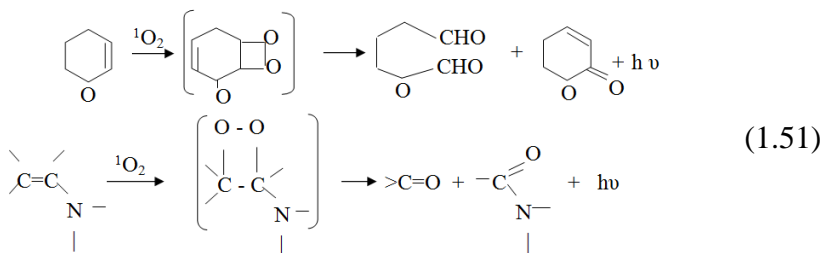
Göründüyü kimi, rəngsiz nitrobirləşmə UB-ışığın təsiri altında yenidən qruplaşmaqla termodinamiki stabilliyi daha az olan xinoid xromoforlu nitron turşusuna (asi-forma) çevrilir. Sonuncu göy rəngli maddənin qızdırılması zamanı yenidən rəngsiz nitron turşusu alınır. Yenidən qruplaşmanın nəticəsində alınan strukturun yenidən əksinə qruplaşaraq ilkin vəziyyətini alması dönən prosesdir və bu birləşmənin rənginin dəyişməsinə səbəb olur, bu **fotoxromiya** adlanır [68, 69].

1.11. Fotobirləşmə reaksiyaları

[2+2]- Tsiklobirləşmə. Yüksək π -elektron sıxlığına malik olub, allil əvəz olunma reaksiyalarına girə bilməyən dördüzvlü həlqəli peroksidlərin əmələ gəlməsi elə olefinlər üçün xarakterikdir ki, ya onlarda allil hidrogeni, ya da onun uyğun gələn yeri yoxdur. Geyri-stabil 1,2- dioksetsnları termiki stabil olmadıqlarına görə ayırmaq mümkün deyil, belə ki, onlar uyğun gələn karbonil birləşmələrinə parçalanırlar:

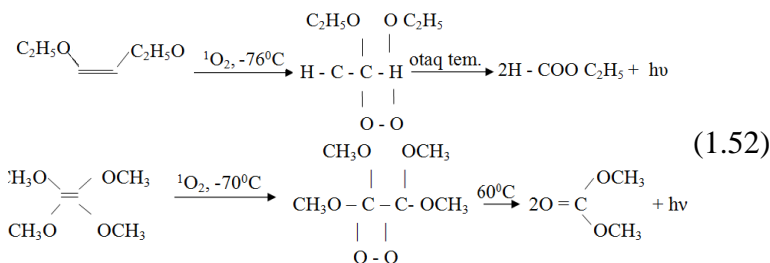


Enolların enalin və sadə efirləri belə şəraitlərdə aldehidlərə (ketonlara) və sadə efirlərə parçalanırlar:

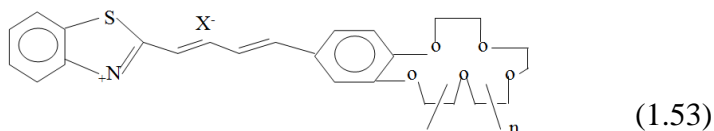


1,2-Dioksetanların termiki parçalanması simmetriyaya görə qadağan olunmuşdur. Parçalanma zamanı karbonil birləşmələrindən biri həyəcanlanmış halda olur (az miqdarda) və o kimyəvi lüminessensiya yaradır. Bu həyəcanlanmış karbonil birləşməsi, adətən, işıq tərəfindən inisiyasiya olunan reaksiyanı sensibillizasiya etmək qabiliyyətinə malikdir (“ışıqsız fotokimya”) [70].

Bir neçə elektronodonor əvəzediciyə malik olan olefinlər, məsələn, 1,2-dietoksietilen (XXI) və tetrametoksietilen (XXIII) nisbətən stabil oksetanlar verir ki, bu zaman (XXII) və (XXIV) birləşmələrini ayırmaq mümkündür. Onlar yalnız yuxarı temperaturlarda kimyəvi lüminessensiya işığını verməklə parçalanırlar:



Ədəbiyyat mənbələrində [71] absorpsiya udma, lüminessensiya və NMR-¹H metodlarının köməyiylə birləşməsinin qələvi və qələvi-torpaq metalları ilə əmələ gətirdiyi komplekslərin asetonitril məhlulunda fotokimyəvi xassələri öyrənilmişdir.

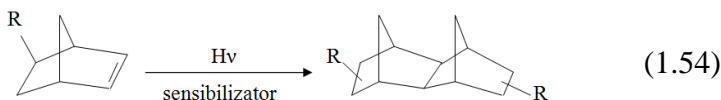


R= Et, X= ClO₄⁻; n= 0-2

R + X = (CH₂)_mSO₃⁻; m= 2-4

Dimer kompleksləri göy işığın təsiri altında stereoselektiv [2+2]-fototsiklobirləşmə reaksiyasına məruz qalaraq, böyük kvant çıxımı olan tsiklobutan törəmələrini verirlər.

Tsikloolefinlərin [2+2]- dimerləşməsi reaksiyaları şüanın təsiri altında tsikloolefinin ikiqat rabitəsinin açılması və tsiklobutan həlqəsinin yaranması üzrə gedir:



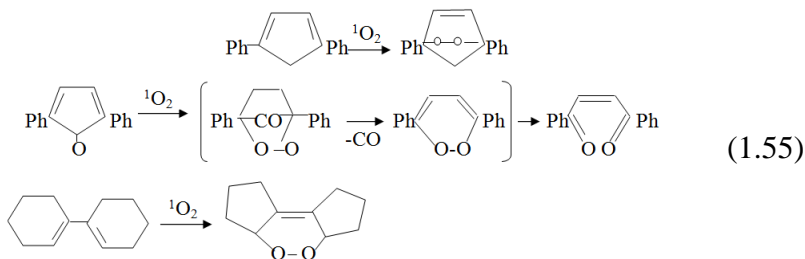
burada R = H və CH₃

Şüalanma məhsullarından vakuumda qovulma yolu ilə norbornenin [2+2]- dimerləşməsinə uyğun gələn 75 – 92⁰C/267 Pa fraksiyası ayrılmışdır.

Tsikloolefinlərin radiasiya şüasının təsiri altında [2+2]- homo- və sodimerləşməsi tədqiq edilmişdir. Tsiklopentenə, bitsiklo[2.2.1]hepten -2 və 5- metilbitsiklo[2.2.1]heptenə sensibillizatorların (aseton, asetofenon və benzofenon) iştirakı ilə γ - şüa ilə (1.5 və 3 M_{rad}/q təsir etdikdə bu olefinlərin [2+2]- homodimerləşməsinin mümkün olduğu müəyyən edilmişdir. Həmçinin, norbornenin diizobutilenlə [2+2] - sodimerləşməsi göstərilmişdir. Bu zaman norbornenin və 5- metilnorbornenin dimer fraksiyalarının çıxımı, uyğun olaraq, 28.9 və 42.4 % təşkil edir, ilkin karbohidrogenlərin konversiyası, uyğun olaraq, 37.0 və 47.3 % və [2+2] - dimerlər üzrə selektivlikləri 78.0 və 89.7 % -dir [72].

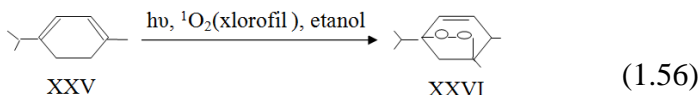
[2+4] birləşmə [73]. Bu tip reaksiyalarda sinqlet oksigen dienofil rolunu oynayır, reaksiya məhsulları isə strukturu altı-

üzvlü həlqə olan peroksidlərdir. Sinqlet oksigenlə tsiklik və at-siklik dienlər, məsələn, tsiklopentadienlər, tsiklopentadienonlar, fulvinlər, tsikloheksa- və tsiklopentadienlər-1,3 belə qarşılıqlı təsirdə olurlar:



Endoperoksidlərin kimyəvi çevrilməsi dienlərin fotooksidləşməsinin tətbiqi üçün çoxlu sayda imkanlar açır.

Terpinendən (XXV) 73% çıxımla askaridol (XXVI) alınması mümkün olmuşdur ki, bu sinqlet oksigenin tətbiq edildiyi ilk sənaye sintezi idi:



Qeyd edək ki, askaridol limon toxumu yağının əsas tərkib hissəsidir və tibbdə və baytarlıq sahəsində lentşəkili və dairəvi qurdlarla (*Ascaride*) mübarizədə istifadə edilir.

Təbii askaridol optiki aktiv deyil. Göründüyü kimi, o bitkilərdə fermentativ reaksiya hesabına deyil, xlorofillə sensibillizasiya edilməklə α – terpinenin fotooksidləşməsi yolu ilə alınır. Xlorofil üzvi substratlar üçün ən effektiv fotooksidləşmə sensibillizatoru olduğundan, bitkilər sinqlet oksigenin məhvedici təsirindən müdafiə edilməyə ehtiyac duyur. Bu müdafiə funksiyasını bitkilərin yarpaqlarında daima xlorofillə yanaşı olan digər rəngli birləşmələr – karotinoidlər yerinə yetirir ki, onlar yüksək effektivliyə malik olan sinqlet oksigen söndürüçüləridir. Askaridol, öz növbəsində, fotolizə uğradıqda və ya 150°C -yə kimi qız-

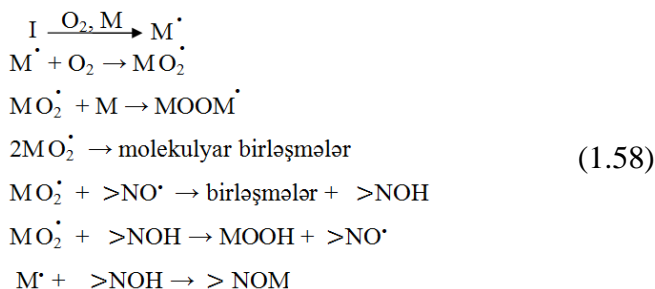
dırıldıqda bir sıra artefaktlar (γ – terpinen, parasimol və atsiklik trien) alınır. 1,3- Dienlərin reaksiya qabiliyyəti 1 və 4 vəziyyətdəki elektron sıxlığından asılıdır və ona elektron-donor və elektron akseptor əvəzədicilər güclü təsir göstərir. [74] işində metal kationunun fotoxrom molekulunun ionofor fraqmenti ilə birləşdirilməsinin nəticəsində fotoxromun xassələrində praktiki cəhətdən bir sıra müsbət dəyişikliklərin (fotostabilliyi və həssaslığı artır) baş verdiyi aşkar edilmişdir. Burada ionofor kimi kraunefir nəzərdə tutulur. Müəlliflər ədəbiyyatda bu sahədə ən çox elektrotsiklik reaksiyaların və kraun tərkibli fotoxrom birləşmələrin tsiklobirləşmələri haqqında məlumat verildiyini qeyd edirlər. Elektrotsiklik ($4n+2$) reaksiyaların spirobenzopirenlər, spironaftoksazinlər, benzopiranlar, fulqidlər və diariletənlər daxil olmaqla çoxlu miqdarda birləşmələr üçün xarakterik olduğunu qeyd edirlər.

Doymamış karbohidrogenlərin mayefazalı oksidləşməsinin elementar reaksiyalarının öyrənməsi sahəsində yeni məlumatlar əldə edilmişdir: ikiqat rabitəni bir karbon atomunda deyil, müxtəlif karbon atomlarında saxlayan monomerlər üçün (polyar həlledicilərdə; $X_1 CH = CHX_2$: 1,2-əvəzolunmuş etilen və 1,4-əvəzolunmuş butadien) qeyri-klassik oksidləşmə mexanizmi müəyyən edilmişdir. Bu halda zəncirin davam etməsi üçün reaksiya poliperoksid radikalının π -rabitəsinə birləşməsinin nəticəsində deyil, onun hidroperoksid radikalı ilə qarşılıqlı təsirinin səbəbindən baş verəcək [75].

İnhibitorların iştirakı ilə olan oksidləşmə proseslərinin tədqiqi zamanı da qeyri-ənənəvi (netrivialny) mexanizmlər müəyyən edilmişdir. Stirol və metillinoleatın oksidləşməsi prosesində n- və o-əvəzolunmuş hidroxinonların (QH_2) reaksiyalarına ətraflı baxılmışdır. Reaksiyanın inhibirlənməsinin stexiometrik koefisientlərin aşağı salınmasında vacib rol oynadığı [76] işində göstərilmişdir:



> NO[·] radikalının iştirakı ilə inhibirləşmənin aşağıdakı formal-kinetik sxemini təsvir edə bilərik:



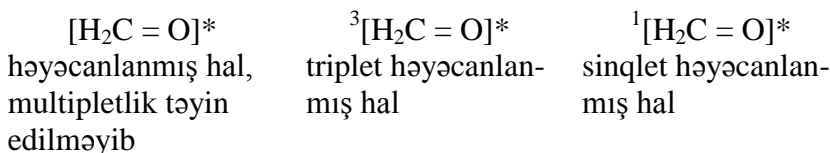
1.12. Karbonil birləşmələrinin fotokimyası [74]

Karbonil birləşmələrinin fotokimyası həm məhlullarda, həm də qaz fazasında geniş öyrənilmişdir. Bu iki faza arasında böyük fərqin olması təəccüb deyildir. Qaz fazasında toqquşmaların nəticəsində həyəcanlanma enerjisi tez bir zamanda yox olmur, maye fazada isə enerji tez bir zamanda həllediciyə və ya məhlulun başqa komponentlərinə ötürülür. Məhlulların fotokimyasını nəzərdən keçirək.

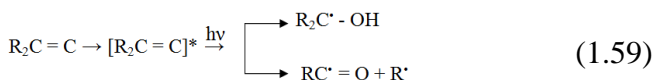
Ketonlar $n \rightarrow \pi^*$ elektron keçidinə malikdirlər. Elektron həyəcanlanma zamanı oksigen rabitə yaratmayan orbitaldan karbonil qrupunun anti-rabitəli π -orbitalına keçir. Əvvəlcə sinqlet hal yaranır, sonra isə interkombinasiya konversiyası yolu ilə sinqletdən tripletə keçid baş verir. Doymuş ketonlar üçün sinqlet səviyyə əsas səviyyəyə nisbətən 80 – 85 kkal/mol, triplet səviyyə isə 75 – 80 kkal/mol yüksəkdə yerləşir. Formaldehid üçün birinci həyəcanlanmış sinqlet (S_1) və triplet (T_1) halları alınan spektral qiymətlərin əsasında təsvir etmək olar. Hər iki həyəcanlanmış halda molekul piramidal quruluşa malikdir, C – O rabitəsi uzanır, dipol momenti isə əsas halın dipol momentinə (2,34D) nisbətən 1,56D-yə kimi azalır. Dipol momentinin azalması oksigen orbitalında lokallaşmış elektron buludunun karbon atomuna aid orbitala sürüşməsinə uyğun gəlir.

Karbonil birləşmələri üçün mümkün olan alternativ həyəcanlanmış hallar rabitəyə-radan π - elektronun anti-rabitəçi π^* -orbitalına doğru yerdəyişməsinin nəticəsində meydana çıxır. Bu $\pi \rightarrow \pi^*$ -keçidi, hər şeydən əvvəl, keton qrupu ümumi bir π -rabitə sistemi ilə birləşdikdə meydana çıxır.

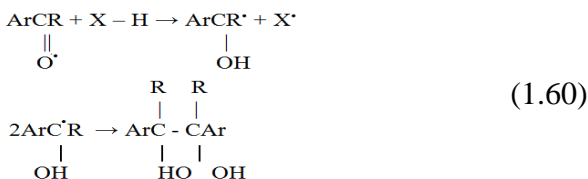
Əsas halın kimyəvi quruluşunun yazılması üçün olan Luis strukturunu həyəcanlanmış hala tətbiq etmək olmaz. Bunun əvəzinə, qaydaya görə, karbonil qrupunun adi strukturu ulduz işarəsi ilə qeyd edilir və mümkün olarsa, həyəcanlanmış halın multiplet- liyi haqqında məlumat verilir:



Bir çox aromatik ketonlar karbonil qrupunun oksigeni vasitəsilə həlledicidən hidrogen atomunu və hansısa digər hidrogen atomunu qoparmaqla, və ya karbonil qrupu ilə qonşu olan karbon-karbon rabitəsini parçalamaqla reaksiyaya girirlər:



Hidrogenin qopması həm molekul daxili, həm də molekullararası ola bilər. Bir çox aromatik ketonlar həlledicidən hidrogen və ya digər donordan proton ayırır, sonra isə əmələ gələn α - hidroksiradikalın qarşılıqlı təsiri baş verir. Belə reaksiyalar ən yaxşı zəif hidrogen rabitəsinə malik olan həlledicilərdə baş verir:



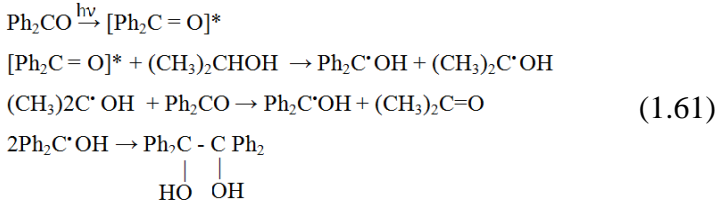
Göstərilən reaksiyalar əsasən triplet həyəcanlanmış hal (T_1) vasitəsilə gedir. İlk əmələ gələn sinqlet halın interkombinasiya konversiyası o qədər sürətlə gedir ($k \approx 10^{10} \text{ san}^{-1}$) ki, adətən, aromatik ketonun sinqlet halının reaksiyası müşahidə olunmur. Benzofenonun reaksiyalarının ətraflı öyrənilməsi bezofenon üçün müəyyənləşdirilmiş bəzi faktların yuxarıda deyilən ümumi mexanizmlə uyğun əlamətlərinin olduğunu göstərir:

1) fotoreaksiya sürətinin azalması hidrogenin qopma mərhələsində izotopik effektin mövcud olmasına dəlalət edir;

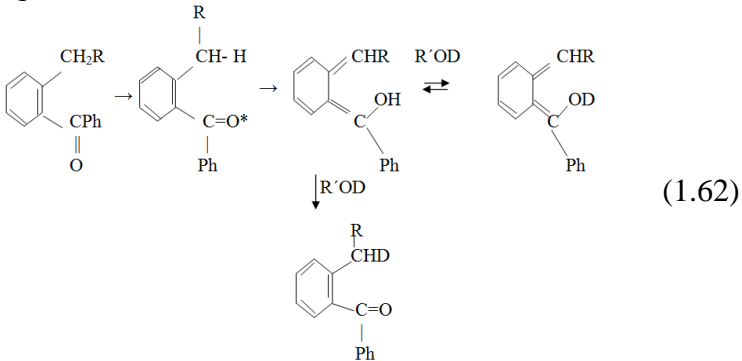
2) fotoreduksiyanın qarşısını məlum triplet söndürücülərin köməyi ilə aradan qaldırmaq olar. Effektiv söndürücülər o söndürücülər hesab olunur ki, onlar üçün T_1 – halın enerjisi ≤ 69 kkal/mol S_0 enerjisindən yüksək olsun. Daha böyük triplet enerjili söndürücülər effektiv deyil, belə ki, bu halda benzofenonun $\pi \rightarrow \pi^*$ - tripleti enerjinin daşınmasının həyata keçirilməsi üçün kifayət qədər yüksək deyil;

3) impuls fotolizi zamanı aralıq difenilhidroksimetil radikalı aşkar edilmişdir. Proton donorlarını saxlayan benzol məhlulunda benzofenonun fotolizi iki intermediatın əmələ gəlməsinə gətirir ki, bunlar aşkar edilmiş və onların parçalanma sürətləri ölçülmüşdür. İntermediatlardan biri – $\text{Ph}_2\text{C}(\text{OH})^\bullet$ -dir. O ikinci tərtib reaksiyada başqa radikalla rekombinasiya edərək yox olur. Kifayət qədər az yaşama müddətinə malik olan hissəciklər mövcud olan əlavə müxtəlif hidrogen atomları donorlarının iştirakı ilə birinci tərtib kinetik reaksiyalarda yox olurlar. Psevdbirinci tərtibin sürət sabitləri donorun strukturundan asılı olaraq dəyişir, məsələn, 2,2- difeniletanolun $k = 2 \cdot 10^6 \text{ san}^{-1}$ -dir. Zəif donorlar halında sürət kifayət qədər azdır. Tez bir zamanda yox olan intermediat həyəcanlanmış tripletdir;

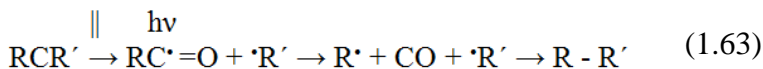
4) propanol-2-də benzofenonun kvant çıxımı 2,0-dır. Bunun səbəbi propanol-2-dən hidrogen qopduqdan sonra yaranan radikalın hidrogen atomunu qeyri-fotokimyəvi reaksiya yolu ilə benzofenonun əsas halına daşmasıdır. Bu daşınmanın hesabına fotohəyəcanlanmış hər bir molekul üçün iki benzofenon molekulu bərpa olur:



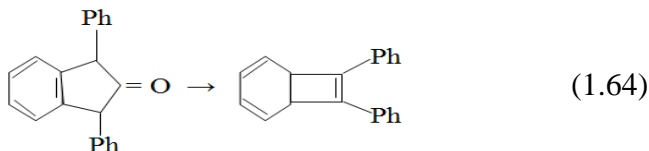
Əgər orto-vəziyyətdə alkiləvəzədicisi varsa, benzofenonun bərpa olunma effektivliyi güclü aşağı düşür, belə ki, dominant yeni fotokimyəvi reaksiya olur: molekul daxili hidrogen qopması. Hidrogen qonşu alkil zəncirin benzil vəziyyətindən qopur ki, bu qeyri-stabil enolun yaranmasına səbəb olur. Əmələ gələn enol birləşməsi fotoreduksiya olmadan yenidən ilkin benzofenona çevrilə bilər. Bu proses fotoenolizasiya adı altında məlumdur. Onu fotolizlə deyteriumlaşdırılmış hidrosiltərkibli həlledicilərdə aşkar etmək olar (hətta görünən reaksiya getmədikdə belə). Enol hidrosilinin protonu həlledicinin molekulu ilə tez mübadilə edir, belə ki, deyteriumlaşdırılmış həlledicidən istifadə etdikdə deyterium benzil vəziyyətinə giriş edir. Deyteriumun reaksiya sistemə, həm də, enol benzil karbonu vasitəsilə həlledici ilə protonlaşdığı zaman daxil edilir.



Ketonların qaz fazasında əsas fotokimyəvi reaksiyası karbonil qrupunun əvəzədicilərindən birinin qopmasıdır ki, bu zaman dekarbonlaşma və əmələ gələn sərbəst radikalların daha sonrakı reaksiyaları gedir.

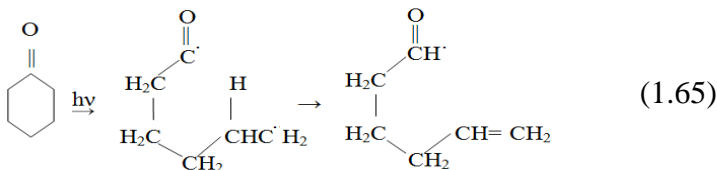


Bu reaksiya əksəriyyət hallarda karbonil birləşmələrinin I tip reaksiyası adlanır. Bəzi tsiklik ketonların dekarboksilləşməyə məruz qalmalarına baxmayaraq, məhlullar üçün bu tip reaksiyalar adi reaksiyalar deyildir:

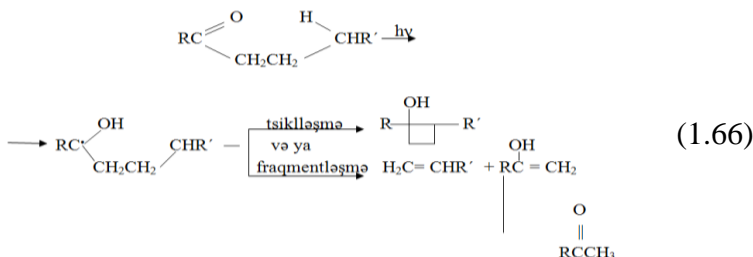


Bu reaksiyanın yüngül getməsi qopan radikal fraqmentlərinin stabilliyindən asılıdır. Analoji olaraq, tret-butil radikalını verən tret-butilketonlar məhlulda fotoliz zamanı asanlıqla α – parçalanmaya məruz qalırlar.

Tsiklik ketonlar halında hidrogen atomunun molekul daxili qopması α – parçalanmaya gətirir ki, nəticədə bu açıq zəncirli doymamış aldehidin yaranmasına səbəb olur :



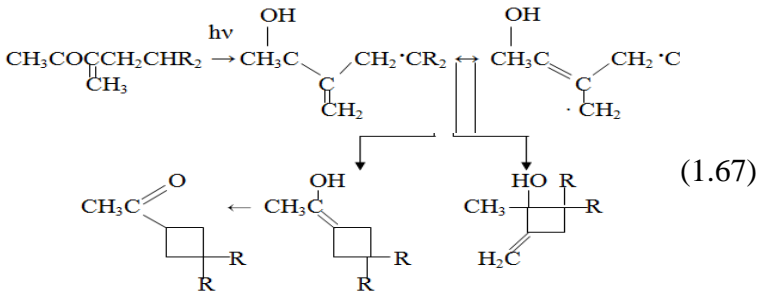
Propil və daha böyük alkiləvəzedicili ketonlarda karbonil qrupunda hidrogen atomunun molekul daxili qopmasından sonra ya parçalanma, ya da tsiklobutanolun əmələ gəlməsi baş verə bilər:



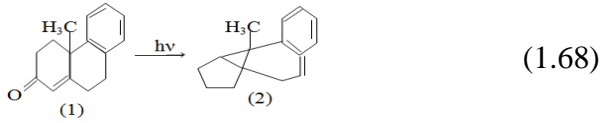
C_α və C_β arasındakı rabitənin qırılmasını karbonil karbonu və C_α arasındakı rabitənin qırılmasından fərqləndirmək, adətən, II tip fotoeliminasiya (foto vasitəsilə aradan qaldırmaq) adlandırılır. II tip fotoeliminasiya həm aromatik, həm də alifatik ketonlar üçün müşahidə edilir.

Qarşılıqlı təsirdə olan həyəcanlanmış halların təbiətinin müəyyən edilməsi məqsədilə aparılan tədqiqatlar alifatik ketonlar halında S_1 və T_1 hallarının qarşılıqlı təsirdə olduğunu göstərir; əgər əvəzicilərdən biri aril olarsa, onda tez bir zamanda interkombinasiyalı konversiya baş verir, burada reaksiyada iştirak edən hal T_1 -dir. Adətən, qırılma üstünlük təşkil edir və nəticədə, kənara çıxmalar olsa da, tsiklobutanolun çıxımı 20%-dən aşağıdır. Hidrogenin molekul daxili qopması zamanı əmələ gələn 1,4-biradikal intermediatının yaşama müddəti olduqca az olub, 10^{-7} - 10^{-9} saniyədən çox deyil.

α , β - Doymamış ketonlar halında üstünlük təşkil edən proses, həmçinin, molekul daxili hidrogen qopmasıdır. Sonra aralıq biradikal tsiklobutilketonun enol formasını əmələ gətirərək tsiklləşir. Bu fotolizin yan məhsulları sırasında tsiklobutanollar aşkar edilmişdir ki, onlar biradikal intermediatın alternativ tsiklləşmə tiplərinin nəticəsində yaranır:

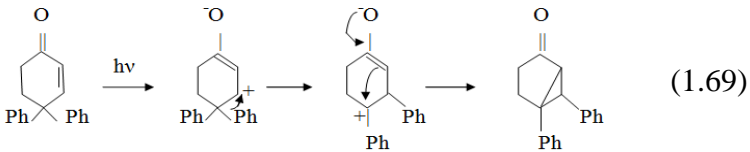


Tsiklik α , β - doymamış ketonların fotokimyası olduqca maraqlıdır. Alınan məhsullar əksərən yenidən qruplaşmanın nəticəsində əmələ gəlir ki, bu keçid halında β -karbon atomunda elektron çatışmamazlığının əlamətidir. Məsələn, (1) fotolizi zamanı skeletdə yenidən qruplaşma baş verir:

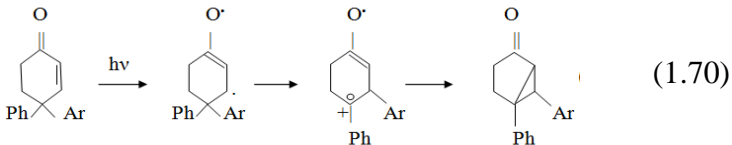


Bu yenidən qruplaşmaya yüksəkpolyarlıqlı intermediatlar üçün qadağan olunmayan rabitə yerdəyişməsi baxımından dəyərləndirmək olar.

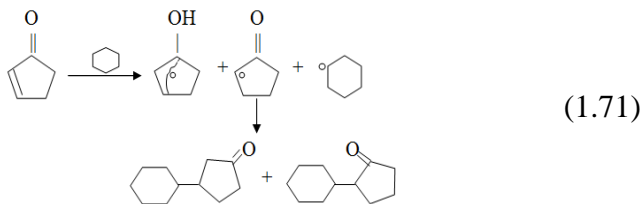
Analoji olaraq, 4,4-difeniltsikloheksenon yenidən struktur qruplaşmasına uğrayaraq 5,6-difenilbitsiklo [3.1.0] heksanon-2 birləşməsinə əmələ gətirir:



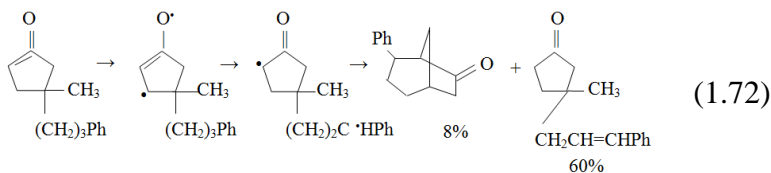
Göstərilən çevrilmə mexanizmini dipolyar intermediatlar nöqteyi-nəzərindən yazmaq olar, lakin bu yazılışın həqiqiliyi əvəzedicilərin miqasiyaya təsiri baxımından şübhə doğurur. Bir fenil həlqəsində *n*-sianəvəzedicisinin olması bu həlqənin miqrasiya etmə ehtimalını böyüdür. Əgər miqrasiya edən element son karbon ionuna analoji olan mərkəzdirsə, bu elektronoakseptor əvəzedici üçün gözlənilən nəticəni vermir. *n*-Sian qrupu radikal mərkəzə miqrasiyanı asanlaşdırmalıdır. Görünür ki, yenidən qruplaşmaya məruz qalan intermediatda cütləşməmiş elektron əsasən enon sisteminin β-karbon atomunda toplanmışdır. Belə təqdimat, həmçinin, müşahidə edilən ümumi struktur dəyişməsinə də izah edə bilər.



Tsikloheksenonlara nisbətən tsiklopentenonlar özlərini başqa cür aparırlar. Maddələrin əksəriyyəti hidrogenin qopmasının nəticəsində əmələ gəlir. Tsikloheksanda tsiklopentenonun şüalandırılması 2- və 3-tsikloheksiltsiklopentanonların qarışığını əmələ gətirir.

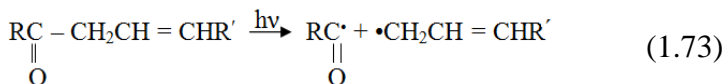


Bu birləşmələr molekullararası hidrogen qopması nəticəsində əmələ gələ bilər. Göstərilən prosesdən sonra əmələ gələn radikalların rekombinasiyası baş verir. Əgər tsiklopentenonda alkil əvəzedici varsa, onda molekul daxili hidrogen qopması baş verə bilər:

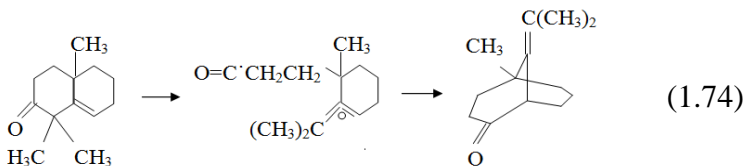


Bitsiklik birləşmə iki radikalın qarşılıqlı təsirinin, olefin isə molekul daxili ikinci hidrogenin qopmasının sayəsində yaranır. Bu reaksiyaları aromatik ketonlarla sensibilləşdirmək və adi triplet söndürücülərlə söndürmək olar, bu səbəbdən belə reaksiyaların həyəcanlanmış triplet halın vasitəsilə gətirdiyi ehtimal olunur.

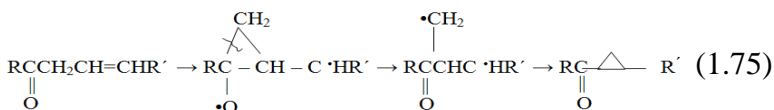
İkifat rabitəli ketonlar üçün əmələ gələn allil radikalının stabilliyi sayəsində β, γ -vəziyyətində α -parçalanmanın xarakterik olması ehtimal olunur. Bu birbaşa şüalanma zamanı olan vacib prosesdir. Birləşmələr ya radikalların rekombinasiyası hesabına, ya da dekarbonlaşmadan sonrakı rekombinasiyanın sayəsində əmələ gəlir:



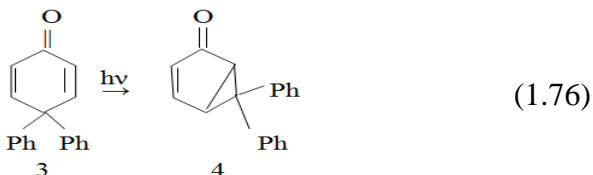
Tsiklik ketonlarda biradikal intermedialar, adətən, izomerləşmiş ketonlar əmələ gəlməklə rekombinasiya edirlər:



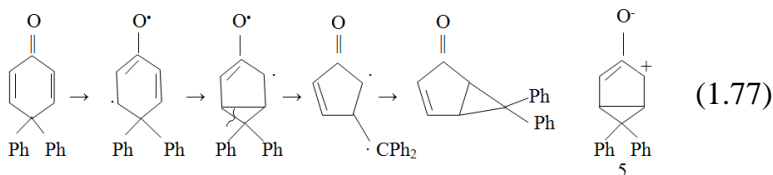
Sensibilisə olunmuş fotolizdə tsiklopropilketonlar əmələ gəlir:



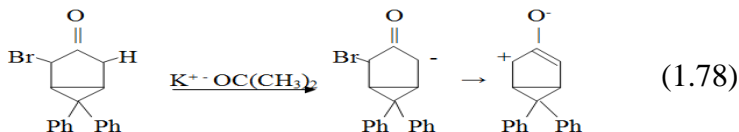
Tsikloheksadienonlar böyük diqqət cəlb edir. 4,4-difeniltsikloheksadienonun fotolizinin ilkin məhsulu (4) maddəsidir:



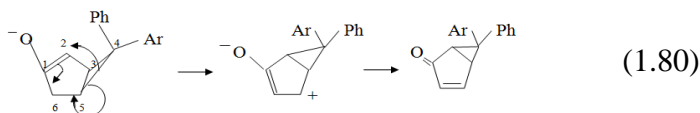
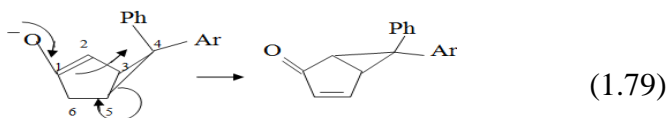
Aşağıda rabitələrin dəyişməsinə təsvir edən hipotetik proses göstərilmişdir:



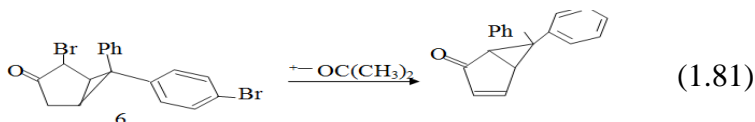
Yenidən qruplaşmanın 5 strukturunun dipolyar intermediat vasitəsilə də gətməsi mümkündür. Bu mexanizmin yoxlanılması üçün (5) qeyri-fotokimyəvi üsulla sintez edilmişdir. α -Halogenketonlar güclü əsaslarla işləndikdə belə dipolyar intermediatlar əmələ gətirməklə ionlaşır:



Fotokimyəvi yolla alınmayan dipolyar iondan (4) birləşməsi əmələ gəlir, əgər dipolyar ion fotokimyəvi reaksiyada intermediat rolunu oynayırsa, bu belə olmalıdır. Bu prosesin sonradan öyrənilməsi zamanı reaksiya mexanizminin başqa aspekti müəyyən edilmişdir. Son məhsul ya C-4-də konfigurasiyanın geri qaytarılması daxil olan bir proseslə, ya da C-3 – C-4 rabitəsinin ətrafında dönmək prosesi ilə əmələ gələ bilər.



Əgər C-4-də aril qrupları müxtəlifdirsə, bu iki mexanizm stereokimyəvi olaraq iki müxtəlif maddənin alınmasına səbəb olmalıdır. (6) birləşməsi ilə reaksiya aparıldıqda, yalnız, C-4-də konfigurasiyanın geri dönməsinə aid mexanizm gedir və uyğun maddə alınır:



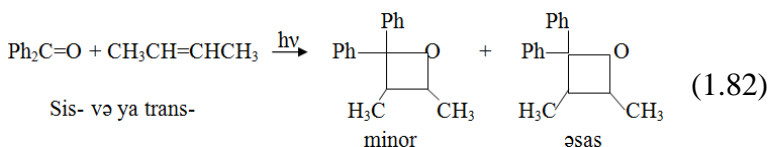
Yenidən qruplaşma əsas halda olan termiki prosesdir, onu 2-oksibutenil kationunun səthi boyunca karbonun [1,4] – siqmatrop miqrasiyası kimi klassifikasiya etmək olar. Vudvord-Hofman qaydasına uyğun olaraq bu sistemdə siqmatrop sürüşmə konfigurasiyanın geri dönməsi ilə baş verməlidir.

Yuxarıdakı misallardan görüldüyü kimi, ketonların fotolizi yolu ilə bir çox müxtəlif reaksiyaları başlayaraq yerinə yetirmək olar. Ketonların fotokimyəvi reaksiyalarının getmə istiqaməti qarşılıqlı təsirdə olan birləşmənin strukturundan güclü asılıdır.

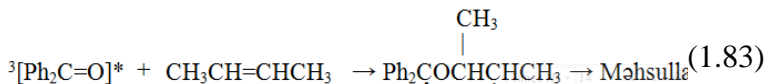
Ədəbiyyatda bir çox başqa misallar da tapmaq olar. Belə başa düşmək olar ki, fotoreaksiyanın getmə istiqamətinin reaksiyaya girən maddənin strukturundan asılı olması onu əsas halların reaksiyaları ilə müqayisədə daha mürəkkəb və inadkar edir. Əslində problem strukturun həyəcanlanmış halların reaksiyagirmə qabiliyyətinin əsas haldakına nisbətən az öyrənilməsindədir. Fotokimyəvi reaksiyaların sonrakı tədqiqi, şübhəsiz ki, strukturun həyəcanlanmış halların reaksiya qabiliyyətinə təsirinin ümumi qanunauyğunluqlarının müəyyən edilməsinə səbəb olacaq.

Fotokimyəvi olaraq müxtəlif proseslərin aparılmasına baxmayaraq, ayrı-ayrı mərhələlərin individual tiplərinin sayı məhduddur. Ketonlar üçün ən vacib olanı hidrogenin molekul daxili və molekullarası qopması, karbonil qrupunda α -vəziyyətdə rabitənin qırılması və α, β -doymamış ketonlar halında əvəzedicinin β -karbon atomuna doğru miqrasiyasıdır. Karbonil birləşmələri üzrə aparılan reaksiyaların əksəriyyətinə göstərilən əsas proseslərin kombinasiyası daxildir. Son məhsullar, adətən, reaksiyaqabiliyyətli intermediatlar arasında rabitə yarandığı zaman baş verir.

Bir çox ketonlar alkenlərlə tsiklobirləşmə reaksiyalarına girərək oksetanları əmələ gətirirlər:



Reaksiya əsasən stereoselektivdir, uzunmüddətli yaşama qabiliyyəti olan triplet biradikal intermediatın vasitəsilə daha stabil addukt əmələ gəlir:



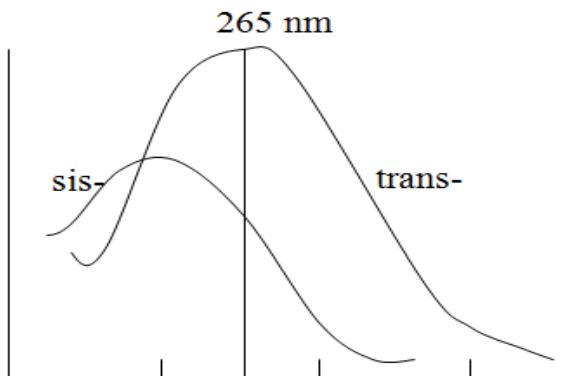
Hesab edilir ki, reaksiyada bu biradikal triplet həyəcanlanmış benzofenonla alken kompleksi əmələ gəldikdən sonra yaranmalıdır.

1.13. Alken və dienlərin fotokimyası

Alken və dienlərin fotokimyası elektrotsiklik proseslərdə orbital simetriyaya nəzarət prinsipini yaxşı nümayiş etdirir. Alken və dienlərin monomolekulyar olaraq yenidən qruplaşmasına baxaq.

Olefinlər fotokimyasında klassik reaksiya *sis/trans* izomerlərin qarşılıqlı çevrilməsidir. Adətən diəvəz olunmuş olefinin *trans*-izomeri termodinamiki baxımından onun daha stabil formasıdır. Şüalanma zamanı fotostasionar hal bərqərar olur ki, burada *sis*-izomer əsas hala nisbətən daha çoxdur. Beləliklə, şüalanma *trans*-alkenləri *sis*-izomerlərə çevirən metoddur.

Fotostasionar halın tərkibi iki olefinin udma spektrindən asılıdır. Şəkildə göstərilmiş hipotetik hala baxaq.



Şəkil 1.5 *Sis-trans*-izomerlər cütünün udma spektrləri

Dalğa uzunluğuna görə 265 nm şaquli xətti sistemə düşən işığın aşağı sərhəddi qəbul edək. Uyğun gələn müxtəlif işıqlarından istifadə etməklə bu dalğa uzunluğunu eksperimental olaraq idarə etmək olar. *Trans*-izomer daha uzundalğalı udma maksimumuna və daha yüksək udma əmsalına (ekstinksiyaya) malik olduğundan o işığın böyük hissəsini udur. Əgər monoxromatik işıqdan istifadə edilərsə, onda izomerlər tərəfindən udulan

işığın miqdarı verilmiş dalğa uzunluğunda onların udma əmsallarına (ekstinksiyaya) mütənasibdir. Hesab etsək ki, sis→trans çevrilməsinin kvant çıxımı təxminən belə trans-sis proses üçün olan kvant çıxımına bərabərdir, onda bərabər qatılıqlı iki birləşmə üçün trans-birləşmənin sis-birləşməyə çevrilməsi əks prosesə nisbətən daha tez baş verir. Fotostasionar hal (qarışıqın tərkibində sis/ trans-izomer nisbəti sabit saxlanılır) [sis] > [trans] bərqərar olur. Monoxromatik işıq halında sis/trans-izomerləşmə üçün fotostasionar hal aşağıdakı formulla qiymətləndirilir:

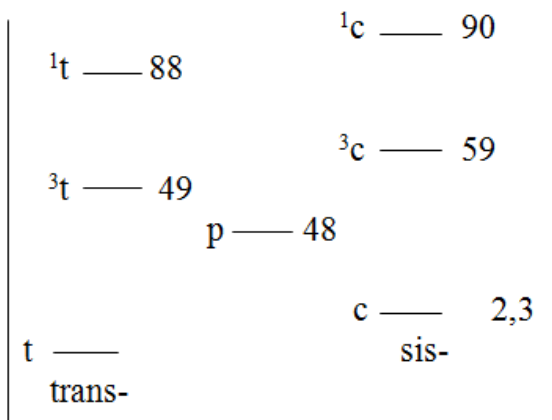
$$\frac{[t]_s}{[c]_s} = \frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_t} \cdot \frac{(F_{c \rightarrow t})}{(F_{t \rightarrow c})}$$

Olefinlərin izomerləşməsinin əsas halla müqayisə edildikdə iki sp² –karbon atomunun əsas halla müqayisə edildikdə 90⁰ döndüyü həyəcanlanmış hal vasitəsilə baş verdiyi ehtimal olunur. Bu hal p- (perpendikulyar) konformasiya adlanır. Əgər belə bir konformasiya əmələ gələrsə, onda ya sis-, ya da trans-əsas hala qayıdılması imkanı yaranır.

Kvantkimyəvi hesablamalar olefinlərin triplet həyəcanlanmış halının həmin p- perpendikulyar konformasiyaya malik olduğunu göstərir.

Xüsusilə də, sis- və trans stilbenlərin konfuqurasiyalı izomerləşməsinin mexanizmi ətraflı öyrənilmişdir. Spektral nəticələrə əsasən sis- və trans-stilbenlərin sinqlet və triplet hallarının və hər iki izomerdən əmələ gələn dönmüş həyəcanlanmış halın enerjiləri təyin edilmişdir. Bu məlumat şəkl.1.6 –da verilir.

³t və ³p hissəciklərinin enerjiləri analogi olduğundan, onların geometriyasının olduqca oxşar olduğu ehtimal olunur. Rəqsi proseslərin hesabına ³c-halının tez bir zamanda ³p-halına çevrilməsi ehtimal olunur.



Şəkil 1.6 Stilbenin sis/trans izomerləşməsində iştirak edən həyəcanlanmış halların enerjiləri

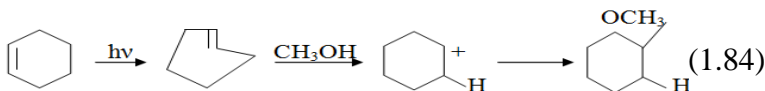
Birbaşa şüalanma sinqlet intermediatlar vasitəsilə izomerləşməyə gətirir. İzomerləşmə, göründüyü kimi, həm sis-, həm də trans-izomerdən əmələ gələ bilən dönmüş sinqlet hal vasitəsilə baş verir. İzomerləşmənin temperaturdan asılılığı dönmə halın əmələ gəlməsi üçün aktivləşmə enerjisinin böyük olmadığını göstərir. Bu enerji ilkin həyəcanlanmış halın ¹S- halı ilə bağlı olan perpendikulyar konformasiyaya çevrilməsi üçün tələb olunur. Bunun sübutlarından biri birbaşa şüalanma prosesində triplet intermediatın yaranmamasıdır, azulen stilbenin tripleti ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq, birbaşa fotoizomerləşmənin effektivliyinə az təsir göstərir.

Stilbenin fotosensibilizatorun iştirakı ilə izomerləşməsi daha çox öyrənilmişdir. Fotosensibilizasiya sistemin maraqlı xüsusiyyətlərindən biri fotostasionar halın tərkibinin sensibilizatorun triplet enerjisindən asılı olmasıdır. Əgər bu enerji 60 kkal/mol-dan böyükdürsə, onda [c]/[t] nisbəti vahiddən bir qədər böyükdür; triplet enerjisi 52-58 kkal/mol olan bir sıra sensibilizatorlar üçün fotostasionar halda sis/trans izomerlərin olduqca böyük nisbətində çatmaq olar. Bu oblastda sis/trans-izomerlərin nisbətinin böyük olması trans-stilben üçün tələb edilən həyəcanlanma

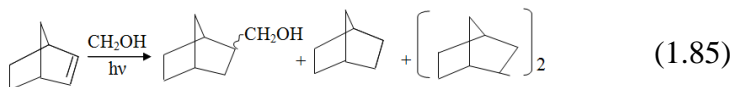
enerjisinin sis-stilben üçün tələb edilən həyəcanlanma enerjisindən az olmasıdır (şək.1.6). Beləliklə, 52 – 58 kkal,mol hüdudunda enerjiyə malik olan sensibilizatorlar trans-izomeri selektiv olaraq həyəcanlandırır. Trans-sis çevrilmənin sürəti böyüdükcə fotostasionar hal sis-izomerlə zənginləşir. Reaksiya üçün olduqca maraqlı effekt müəyyən edilmişdir: sensibilizatorlardan istifadə edilməsi zamanı sis/trans-izomerlərin fotostasionar nisbəti yenidən daha aşağı səviyyəyə düşür.

Konyuqəsiz alkenlərin birbaşa fotohəyəcanlanması $\lambda \leq 230$ nm dalğa uzunluqlu işıqla şüalanma zamanı baş verir. Sis- və trans-buten-2-lərin neopentan məhlullarının öyrənilməsi təmiz maye alkendə sis/trans –izomerləşmənin, fotokimyəvi baxımdan, qadağan olunmamış 2 + 2 –tsiklobirləşmə ilə rəqabətdə olduğunu göstərir. Tsiklobirləşmə tam stereospesifikdir, bu həyəcanlanmış intermediatın köməyiylə qarşılıqlı təsirdə olan alkenin geometrik vəziyyətinin saxlandığını sübut edir. Neopentanın butenə nisbətən artması ilə, sis/trans-izomerləşmə ilə müqayisədə tsiklobirləşmənin dərəcəsi azalır. Bu azalma tsiklobirləşməni yaranan hissəciklərin yaşama müddətinin olduqca az olmasının nəticəsində baş verir. Alkeni inert karbohidrogenlərlə həll etdikdə təkrarən alkenlə toqquşmaların tezliyi aşağı düşür və izomerləşmə tsiklobirləşmə ilə müqayisədə üstünlük təşkil edir.

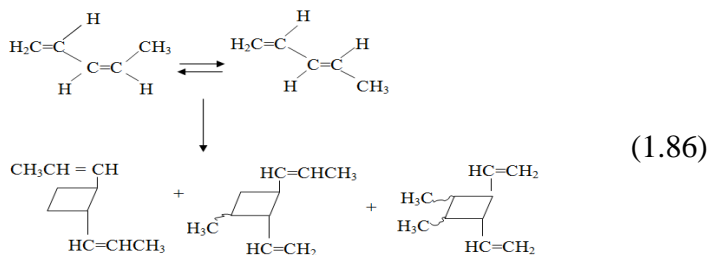
Hidroksilsaxlayan həlledicilərdə fotohəyəcanlanmış tsikloalkenlərin reaksiya istiqaməti bir qədər başqadır, o tsiklin ölçüsündən güclü asılıdır. 1-Metiltsikloheksen, 1-metiltsiklohepten və 1-metiltsiklookten metanolu birləşdirir; eyni zamanda nə 1-metiltsiklopenten, nə də norbornen belə reaksiya göstərmir. Hesab edilir ki, birləşmə reaksiyalarında əsas aralıq birləşmə (intermediat) tsikloalkenlərin olduqca reaksiyaqabiliyyətli trans-izomerləridir. Olduqca gərgin olan bu hissəciklər beşüzvlü həlqənin olduğu halda əmələ gələ bilmirlər.



Protonlaşma zamanı gərginlik kifayət qədər zəiflədiyindən, aralıq trans-tsikloalkenlər müstəsna olaraq asanlıqla protonlaşa bilirlər. Tsiklopenten və norbornen hidrogenin qopmasının nəticəsində alınan mədələri verirlər.



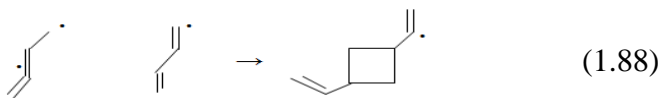
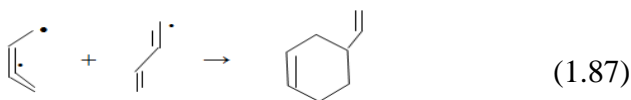
Həyəcanlanmanın birbaşa və ya sensibilizatorun iştirakı ilə olmasından asılı olaraq konyuqə dienlər müxtəlif fotoreaksiyalara uğraya bilirlər. Məsələn, pentadien-1,3-ün benzofenon sensibilizatorunun iştirakı ilə həyəcanlandırılması stereokimyəvi izomerləşmə və dimerləşməyə səbəb olur:



Butadien-1,4-ün alkil törəmələri, adətən, fotosensibilizatorun iştirakı ilə sis/trans- izomerləşməyə, ən azı, 60 kkal/mol triplet enerjiyə malik olan sensibilizatorlardan istifadə edildiyi zaman məruz qalır. Dienlərin spektral xassələrinin və fotokimyasının öyrənilməsi zamanı onların əlavə struktur xüsusiyyətləri nəzərə alınmalıdır: dienin tarazlıq vəziyyətində iki konformer (s-sis və s-trans) mövcud olduğundan, onun həyəcanlanmasının baş verdiyi iki eyni olmayan əsas halı vardır. S-Trans və s-sis-konformerlərdən iki triplet həyəcanlanmış hal əmələ gəlir ki, onlar bir-birinə asanlıqla çevrilir. Nəzəri hesablamalar göstərir ki, həyəcanlanmış halı minimal enerjiyə malik olan konyuqə dienlə-

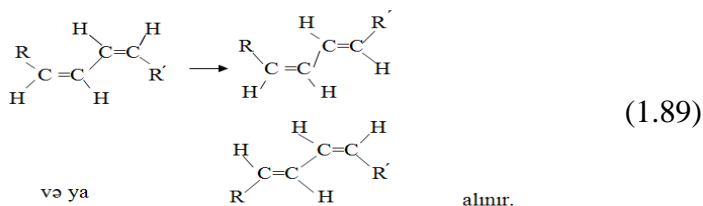
rə alkil radikalı və ortoqonal allil sistemi (allilmetilen diradikalı) daxildir.

İki həyəcanlanmış halın bir-birinə çevrilməməsi ilə izah olunan digər hal 2+2 və 2+4- birləşməsi maddələrinin nisbətinin sensibilyatorun enerjisindən asılılığıdır. s-sis-konformasiya tsikloheksenin əmələ gəlməsi üçün əlverişli olduğu halda, s-trans əlverişli deyil.



Həyəcanlanma enerjisi s-trans- halda s-sis hala nisbətən bir qədər çoxdur. Aşağıenerjili sensibilyatorlardan istifadə etdikdə ən asan s-sis-həyəcanlanmış hal əmələ gəlir və tsikloheksenin tsiklobutana nisbəti böyüyür.

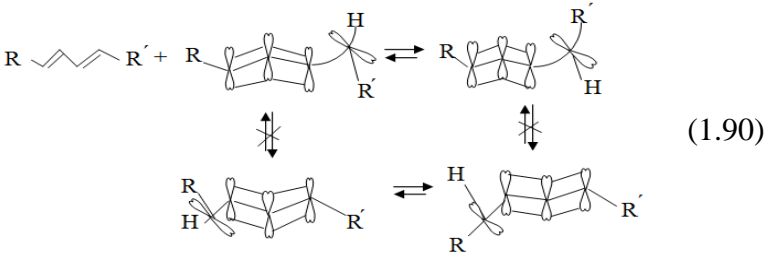
1,3-dienlərin həyəcanlanmış halının strukturu da sis/ trans izomerləşmə üçün həmçinin vacibdir. Əgər həyəcanlanmış hal allilmetilen biradikalıdırsa, onda hər hansı bir həyəcanlanma üçün iki ikiqat rabitədən yalnız biri izomerləşəcəkdir:



Digər tərəfdən, əgər iki mümkün olan allilmetilen radikalı tez bir zamanda bir-birinə çevrilərsə, onda izomerləşmə hər iki ikiqat rabitədən gedə bilər (s-sis- və s-trans-konformerlərdən alınan həyəcanlanmış hallar bir-birinə çevrilmədən). Bu o demək-

dir ki, tez fırlanmanın C-2 və C-3 atomları arasındakı rabitənin ətrafında deyil, C-1, C-2 və C-3, C-4 rabitələrinin ətrafında baş verdiyini ehtimal etmək olar. Bu halda həyəcanlanma istənilən və ya hər iki ikiqat rabitə üzrə izomerləşməyə səbəb ola bilər.

Göründüyü kimi, belə hal triplet hal üçün xarakterikdir. Triplet hal C-2 və C-3 atomları arasında yüksək tərtibli rabitəyə malikdir və molekulun mərkəzi üzrə fırlanmaya mane olur, lakin istənilən son karbonda fırlanma səddi kiçikdir. Bunun əksinə olaraq heksadien-2,4 birləşməsinə birbaşa şüalandırıldıqda həyəcanlanma zamanı yalnız bir ikiqat rabitənin izomerləşməsi göstərilmişdir. Görünür ki, sinqlet hal allil sistemində rabitələrin ətrafında kifayət qədər fırlanma səddini saxlayır:

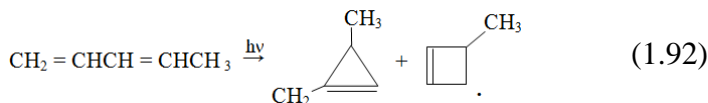


Həyəcanlanmış sinqlet halın digər mümkün olan yazılışı sinqlet tsiklopropimetal biradikalıdır:

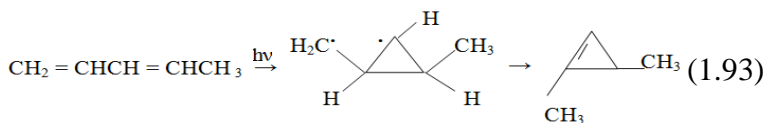


Sonrakı həlqə açılmasının orbital simmetriyasına nəzarət edilməsi yalnız bir ikiqat rabitənin izomerləşməsini izah edə bilər.

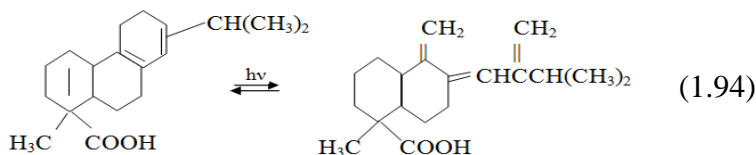
Pentadien-1,3-ün birbaşa şüalandırılması zamanı *sis/trans* çevrilmə zamanı tsiklləşmə baş verərək, 1,3-dimetilsiklopropen və 3-metilsiklobuten alınır:



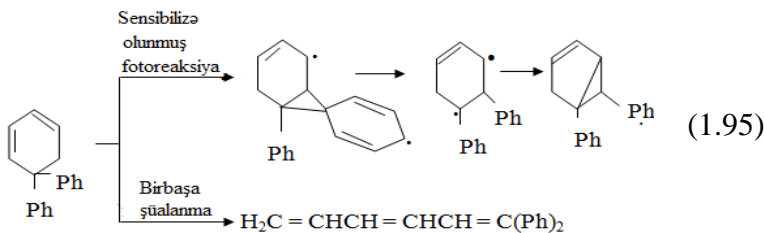
Sonuncu maddənin əmələ gəlməsi sinxron fotokimyəvi qadağan olunmamış elektrotsiklik reaksiyaya nümunədir. Hidrogen atomunun tsiklopropildimetil radikalından miqrasiyası tsiklopropen törəməsinin əmələ gəlməsini izah edə bilər. Bu maddə həyəcanlanmış halın tsiklik strukturda olmasını göstərir:



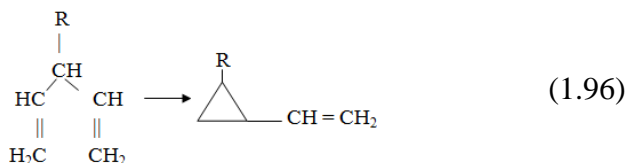
Tsikloheksadienlər konyuqə dienlərin xüsusi halı kimi təsvir edilir. Həlqənin geometrik vəziyyəti *cis/trans*-izomerləşməyə mane olur. Tsikloheksadienlərin şüalanması zamanı həlqənin elektrotsiklik açılması baş verə bilər:



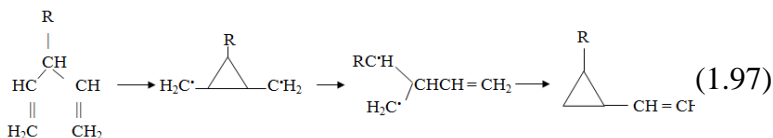
5,5-Difeniltsikloheksadien reaksiyanın necə induksiya olunmasından (birbaşa şüalanma olduqda və ya sensibilizatorun iştirakı ilə) asılı olaraq özünü müxtəlif şəkildə aparır. Birbaşa şüalanmada 1,1-difenilheksatrienə elektrotsiklik çevrilmə üstünlük təşkil edir; fotosensibilizasiya yolu ilə alınmış triplet həyəcanlanmış halın əsas reaksiyası yenidən qruplaşmadır ki, sonda alınan maddəyə həyəcanlı aromatik həlqələrdən biri daxildir:



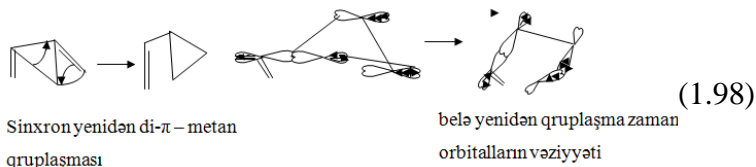
Axırcı reaksiya di- π -metan yenidən qruplaşma üçün nümunədir. sp^3 -karbon atomu ilə bölünmüş iki π -sisteminə malik olan dienlər-1,4 və digər sistemlər üçün bu yenidən qruplaşmaya tez-tez rast gəlmək olur:



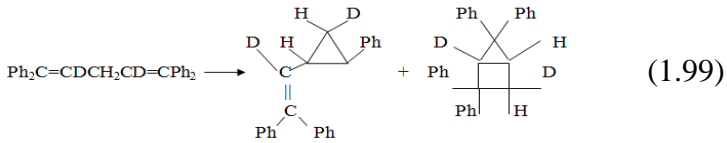
Bu çevrilməni C-2 və C-4 atomlarının arasında əlaqə yaranan zaman meydana çıxan biradikal hissəciklərin əmələ gəlməsi vasitəsilə təsvir etmək olar:



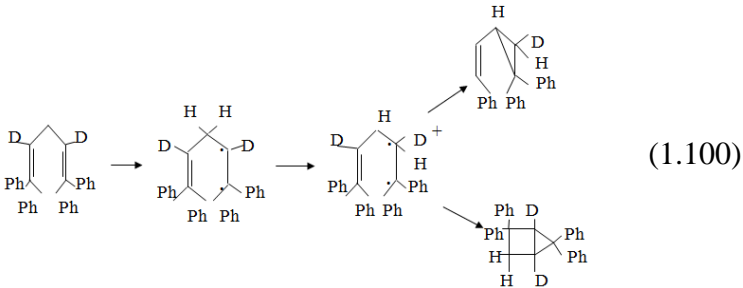
Bu reaksiya ya sinqlet, ya da triplet həyəcanlanmış hal vasitəsilə gedə bilər. Reaksiyanı həm də sinxron proses kimi də təsvir etmək olar; bu mexanizm üzrə, görüldüyü kimi, fəzada sinxron prosesin mümkün olduğu bəzi atsiklik dienlər və tsiklik sistemlər halında çevrilmə baş verir.



Di- π - metan reaksiyası bir çox birləşmələr üçün öyrənilmişdir; əvəzedicilərin təsir mexanizminin qanunauyğunluqları müəyyən edilmişdir. Əgər mərkəzi sp^3 –karbon atomu əvəzediciləri daşımırsa, Di- π - metan mexanizmi az əlverişlidir. Buna misal olaraq 1,1,5,5-tetrafenilpentadien-1,4 göstərə bilərik. Məhsullardan biri gözlənilən quruluşa malik olsa da, deuterium vəziyyəti çevrilmənin fərqli bir mexanizmlə getdini göstərir:



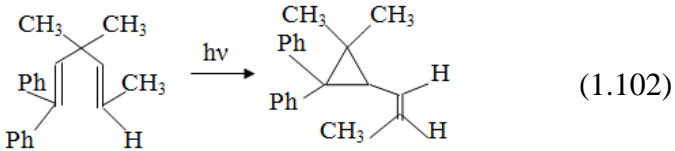
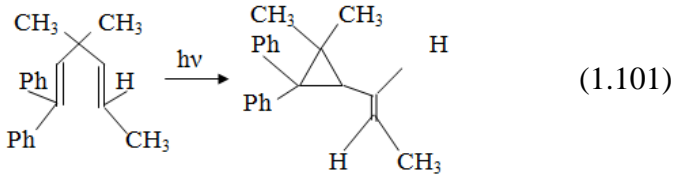
Tsiklopropan körpüsü yalnız hidrogen atomunun miqrasiyasından sonra yaranır. Bu miqrasiyanın hərəkət qüvvəsi diallil radikalının əmələ gəlməsi ola bilər:



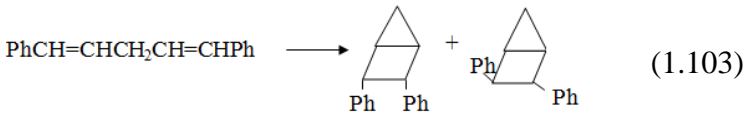
Normal biradikal mexanizmin əlverişli olmayan ikinci mərhələsinə görə əvəzolunmamış sistem yenidən di- π - metan qruplaşmasına məruz qalır. Əvəzolunmamış mərkəzi atom olduqda bu mərhələdə ilkin qeyri-stabil radikal əmələ gəlir və bu səbəbdən o energetik əlverişli deyil.

Di- π - metan reaksiyasının stereokimyası öyrənilmişdir. Sinqlet halın vasitəsilə gedən reaksiya iştirak edən ikiqat rabitənin stereokimyasına nisbətən stereospesifikdir. Bu stereospesifiklik onu göstərir ki, 2,4-körpücüyünün yaranmasının nəticəsin-

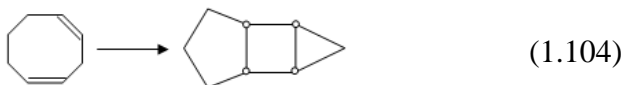
də əmələ gələn istənilən biradikal hissəciyin yaşama müddəti elə olmamalıdır ki, radikal mərkəzin yanında stereokimyəvi tarazılıq olmasın. Stereospesiflik, həmçinin, əvəzedicilərə münasibətdə də meydana çıxır, məsələn, tsiklopropan həlqəsini buna misal göstərə bilərik. Bu stereospesiflik reaksiyanın sinxron mexanizmini göstərir və əvvəllər sinxron mexanizm üçün qeyd etdiyimiz orbitalların bir-birini örtməsi nöqtəyi-nəzərinə əsasən, uyğun olaraq, aydın ola bilər.



Dienlərin-1,4 reaksiyasının digər istiqaməti molekul daxili tsiklobirləşmədir ki, bu zaman bitsiklo [2.1.0]heptanlar alınır. Adətən bu reaksiya müşahidə edilmir, lakin 1,5-difenilpentadienin-1,4 fotolizini bu tip reaksiyalara nümunə olaraq göstərmək olar:



Reaksiyanın istiqamətinin belə dəyişməsi 2,4- körpüçüyü yaranan zaman meydana çıxan biradikalı fenol qruplarının stabiləşdirə biləcəyi ilə izah olunur. Nəticədə bu biradikal sinxron yenidən di- π - metan qruplaşması deyil, əsasən həlqənin birləşməsi baş verənə kimi kifayət qədər uzun müddət yaşayır. Molekul daxili tsiklobirləşmə, həmçinin, tsiklooktadien-1,4 halında da müşahidə edilmişdir:



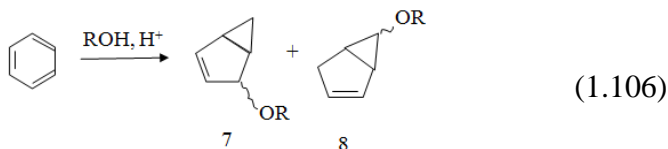
1.14. Aromatik birləşmələrin fotokimyası

Benzol və onun törəmələrini şüalanma vasitəsilə onun aromatik olmayan valent izomerlərinə çevirmək olar. Maye benzolun 254 nm dalğa uzunluğuna malik olan işıqla şüalandırılmasının nəticəsində olduqca az miqdarda tritsiklo[3.1.0.0^{3,6}] heksen-3 (benz valen) alınır:



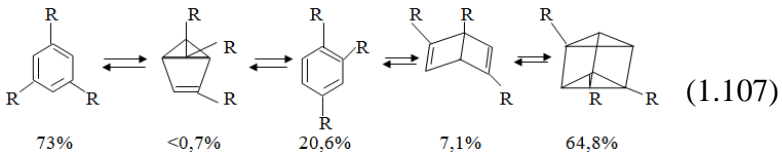
Benzolun benzvalenə maksimal çevrilmə dərəcəsi cəmi 0,01%-dir. Benzolun doymuş karbohidrogen məhlullarında ən böyük konsentrasiya ($\approx 1\%$) alınır.

Alınan benzvalenin fotostasionar konsentrasiyası az olduğundan, onun benzoldan fotoşüalanma yolu ilə əldə edilməsinin effektivliyi azdır. Lakin çox böyük reaksiyaqabiliyyətli molekulu onun qarşılıqlı təsirdə ola biləcəyi digər molekulu sistemə generasiya etmək yolu ilə tutmaq olar. Benzolun turş hidroksiltərkibli həlledicilərdə şüalandırılmasının nəticəsində elə birləşmələrin əmələ gəlməsinə səbəb olur ki, bu birləşmələr formal olaraq benzol həlqəsində C-1 və C-2 karbon atomlarının əlaqə yaratmasının və həlledicinin molekulunun birləşməsinin nəticəsində alınan maddələrdir:



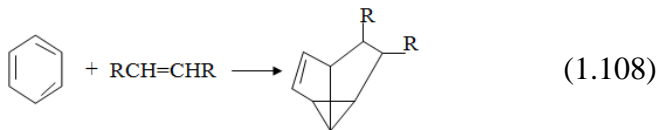
Lakin bu maddələr özbaşına yaranan fotoməhsullar deyil. (7) birləşməsi ilkin məhsul olan benzvalenin solvolizi zamanı əmələ gəlir. (8) birləşməsi (7)-dən alınan ikinci maddədir.

Benzol həlqəsinin fotoizomerləşməsi, həmçinin, 1,3,5-tri-tret-butilbenzolun misalında öyrənilmişdir. Fotostasionar halın tərkibi aşağıda verilmişdir $\{R=C(CH_2)_3\}$:



Bu müxtəlif fotoməhsullar normal benzoid strukturundan fərqlənən struktura malikdirlər. Bu alternativ rabitə yaratma tipləri həyəcanlanmış haldan yaranır, lakin dəqiq mexanizmin müəyyən edilməsi çətindir. Tret-butil qrupların mövcud olması fəza maneçiliyi törədir ki, bu da fotokimyəvi valent izomerləşməsinə səbəb olur. Aromatik sistemdə tret-butil qruplar orta qdır; bitsiklik maddələrin geometrik vəziyyəti qonşu tretbutil qruplarının arasındakı fəza qarşılıqlı təsirini azaldır.

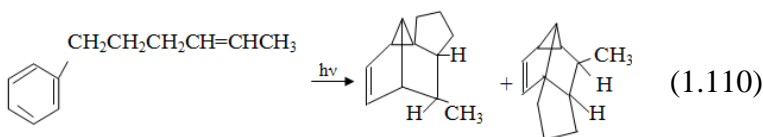
Alkenlərin benzol məhlullarının və ya əvəz olunmuş benzolların şüalandırılması 1:1-adduktları verir, hansı ki, alken ilkin aromatik həlqədə meta-vəziyyətlər arasında körpü əmələ gətirir:



Belə reaksiyaların aromatik həlqənin həyəcanlanmış sinqlet halı (eksipleks) vasitəsilə alken kompleksindən gətməsi hesab edilir. Hesab edilir ki, alken və aromatik həlqə elə bir şəkildə orientasiya olunublar ki, alkenin π -sistemi aromatik həlqənin 1,3-karbon atomlarının p-orbitaları ilə qarşılıqlı təsirdə olur:

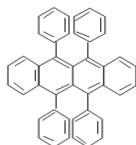


Alkenin aromatik həlqəyə birləşməsi, göründüyü kimi, sinxron prosesdir, belə ki, maddədə alkenin əvəzedicilərinin nisbi geometrik vəziyyəti saxlanılır. Belə fotoliz zamanı, həmçinin, az miqdarda da olsa, ilkin aromatik həlqənin 1,2- və 1,4-vəziyyətində əlavə məhsullar əmələ gəlir. Bu tip birləşmə reaksiyaları, həmçinin, molekul daxili reallaşmışdır, bu zaman alkenlə fenil əvəzedicisinin arasındakı məsafə elə olmalıdır ki, alken qruplaşması ilə aromatik həlqə bir-biri ilə qarşılıqlı təsir olsun:

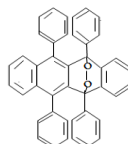


1.15. Asen sırası karbohidrogenlərin fotooksidləşməsi

Məlumdur ki, [77] endotsiklik struktur ilk dəfə olaraq, asenlərin fotooksidləşdirilməsi zamanı yaranmışdır. Məsələn rubrenin fotooksidləşməsi zamanı onun strukturunda aşağıdakı dəyişiklik baş verir:

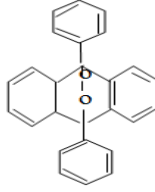


rubren



rubrenin endoperoxid quruluşu

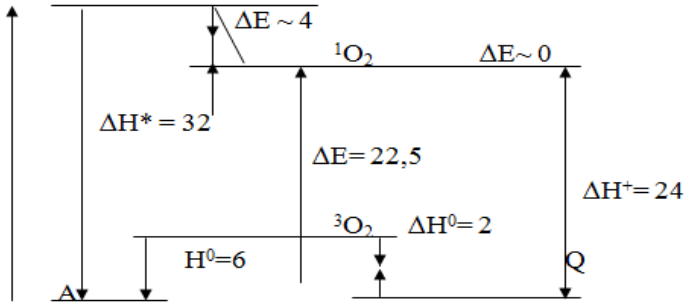
Difenilantrasenin fotooksidləşməsindən aşağıdakı maddə alınır:



Bu peroksidlərin əsas xüsusiyyətləri onların qızdırılma zamanı dissosiasiya edərək oksigenə və uyğun gələn asenə bölünmələridir.

PAK endoperoksidlərinin termoliz prosesi bu birləşmələrdə iki istiqamətdə gedir: O-O rabitəsinin homolitik qırılması və sonra radikalların reaksiyası və ilkin karbohidrogenin və $^1\text{O}_2$ regenerasiyası ilə (endoperoksidlər asenlərin singlet oksigenlə oksidləşdirilməsindən alınır).

2) C-O rabitəsinin sinxron qırılmasına uyğun gələn parçalanmada yalnız sinqlet oksigen alınır.



Şəkil 1.7 Endoperoksidlərin parçalanmasının enerji diaqramı.

Endoperoksidlərin bölünməsi zamanı aralıq radikalardan interkombinasiya konversiyasının mövcud olması $^1\text{O}_2$ çıxımının azalmasına səbəb ola bilər. Endoperoksidlərin termiki parçalanması kimyəvi həyəcanlanmanın elementar endotermiki aktıdır. Bu zaman istilik aktivləşmə enerjisi elektron həyəcanlanmasına səbəb olur ki, bu da spektrdə KL kimi müşahidə olunur. Əgər

göstərilmiş peroksidlər Günəş şüasının təsiri altında əmələ gələrsə, onda müşahidə edilən KL zamanı Günəş şüasının akkumul-yasiyasından danışmaq olar.

Asen sırası karbohidrogenlərin özləri sensibilizator olduqlarından, fotooksidləşmə reaksiyasında xüsusi sensibilizatorlardan – boya maddələrindən və s. istifadə edilməsi tələb olunmur. Oksigen molekulunun udulma sürəti həlledicidən asılıdır, bu baxımdan, CS₂ –dən asenlərin fotooksidləşmə reaksiyalarında bir həlledici kimi istifadə edilməsi məqsədəuyğun hesab edilir. Belə ki, göstərilən həlledicidə asenlərin əsas triplet halına interkombinasion konversiya tez bir zamanda baş verir.

Əgər konyuqasiya enerjisində azalma molekulyar oksigenin parçalanması üçün energetik cəhətdən kifayət edərsə, onda sinqlet oksigenin asenə birləşməsi dönan olacaq [78, 79]. Digər tərəfdən, qoşulma enerjisinin azalması kifayət qədər böyük olmalıdır ki, molekulyar oksigenin qopması energetik baxımdan əlverişli olsun. Məsələn, 9,10-diarilantrasen 100-150⁰C-yə kimi qızdırıldıqda endoperoksidlər intensiv işıq verməklə parçalanır, bu halda reaksiya da oksigen sinqlet olaraq xarakterizə olunur. Yüksək oksidləşdirmə qabiliyyətinə malik olan sinqlet oksigen karbohidrogenlərlə çoxsaylı fotokimyəvi reaksiyalara girərək, dönməyən fotooksidləşmə proseslərinə və lüminessensiya edən molekulun aktivsizləşməsinə səbəb olur [80, 81]. Lakin sinqlet oksigenlə qarşılıqlı təsir zamanı, həm də, paralel olaraq, poliaromatik karbohidrogenlərin dimerləşməsi gedir ki, bunu tamamilə fotooksidləşmə prosesinə aid etmək olmaz. Əgər molekulun quruluşu onun sinqlet oksigenlə tam qarşılıqlı təsirdə olmasına mane olarsa, onda fotokimyəvi oksidləşmə prosesləri elektronun karbohidrogenin tripletindən oksigenə molekullar-arası daşınma reaksiyasından asılı olacaq [82].

İonlaşma və sensibilizasiya proseslərinin nəticəsində həyəcanlanmış üzvi birləşmə molekulları, o cümlədən də, karbohidrogen molekulları fotokimyəvi reaksiyalara girə və aktivsizləşə bilərlər [80, 81, 83-89].

1.16. Naftalin sırası karbohidrogenlər

Sis- və trans- dekahidronaftalinlərin qarışığını (90% sis-izomer) havanın oksigeni ilə (300 l/saat) 170°C və 2,5-3 atmdə kobalt, maqnum və sink oleatlarının iştirakı ilə oksidləşdirdikdə 80% bərk hidroperoksid saxlayan maddə alınır.

Alkildifenillər peroksid və hidroperoksidlərin iştirakı ilə molekulyar oksigenlə nisbətən asan oksidləşirlər. Məsələn, oksidləşmə prosesi 4- izopropildifenil ditretbutilperoksid və NaHCO_3 -ün iştirakı $118-153^{\circ}\text{C}$ -də aparıldıqda bir saatdan sonra izopropildifenil hidroperekslərin miqdarı 32,8% olduğu halda, 2 saatdan sonra bu miqdar 34,6% olur. Analoji olaraq, 3- izopropildifenilin hidroperoksidləri də alınır. Kükürd turşusunun iştirakı ilə birinci 4-fenilfenola, ikinci isə 3-fenilfenola parçalanır.

m- və n- izopropildifenolların qarışığını kalsium hidroperoksidin iştirakı ilə $165-170^{\circ}\text{C}$ temperaturda havanın oksigeni ilə oksidləşdirdikdə o 24 saat müddətində 35,8% α -difenilasetofenon və 11,9% dimetil-4- difenilkarbinola oksidləşir.

n-Ftöörbutildifenil maqnum rezinatın və kumol hidroperoksidin iştirakı ilə havanın oksigeni ilə oksidləşdikdə alınan hidroperoksidin konsentrasiyası 32 saat müddətində 22% çatır.

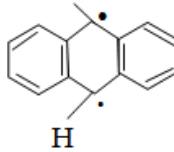
1.17. Antrasen sırası peroksidlər

Bir sıra hallarda PAK fotolizi sinqlet oksigenin generasiya olunması ilə baş verir ki, bu oksigen onun sonrakı taleyini həll edir [90-93]. Belə mexanizm çox vaxt antrasen törəmələrinin paravəziyyətdə elektronodonor əvəzləyicilərlə fotooksidləşməsi üçün xarakterikdir [78].

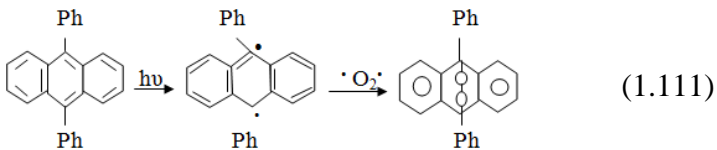
Müəlliflər [94] oksigenin iştirakı ilə antrasen törəmələrinin fotolizində həm sinqlet oksigenin iştirak etdiyini, həm də məhlulda və polimer matrisada uyğun gələn fotodimer və transanqulyar peroksidin əmələ gəldiyini göstərmişlər. Analoji prosesdə kation-radi- kallar da əmələ gəlir, o bəzi hallarda fotooksidləşmə prosesinə ciddi təsir göstərə bilər [95].

Antrasen törəmələri sırasına karbohidrogen əvəzedicilərin daxil edilməsi nəticəsində udma spektri bataxrom olaraq sürüşür. Ən böyük sürüşmə əvəzedicilər para-vəziyyətdə daxil edildikdə olur, ondan az sürüşmə α - əvəzədmə halında, daha az isə β - əvəzədmə halında olur [96]. Poliəvəzedicilər daxil edildikdə udma və flüoressen siya spektrlərinin vəziyyəti antrasenin uyğun gələn spektrinə nisbətən hər bir əvəzedicinin ayrılıqda səbəb olduğu yerdəyişmələrin cəmi kimi müəyyən edilir. Antrasen nüvəsinə paravəziyyətdə alkil- və ya arilradikallarının daxil edilməsinin nəticəsində onun kvant çıxımı vahidə yaxınlaşır.

Antrasenin məhlulunu ultrabənövşəyi işıqla şüalandırırsaq onun stabil dimeri (diantrasen) əmələ gəlir. Lakin fotodimer əmələ gəlmə prosesində fotoşüaların təsiri ilə əvvəlcə biradikal (fotoradikal) əmələ gəlir:



Əmələ gələn radikalın yaşama müddəti olduqca kiçik olduğundan, onun konsentrasiyası fotoşüalandırılmış antrasen məhlulunda çox az olur. Göstərilən radikalın stabilləşdirilməsi onun cütləşməmiş elektronlarının delokallaşmasına, həmçinin, aromatik halın qismən tam aromatik hala keçməsinə əsaslanır. Sonra biradikal oksigen molekulunu özünə birləşdirərək antrasenin transannulyar peroksidinin yaranmasına səbəb olur:

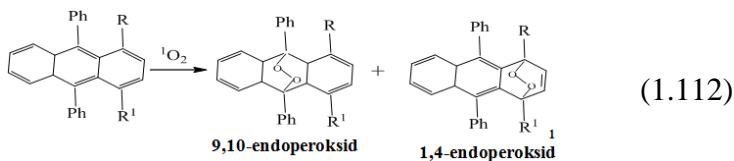


Deməli, bu nəzəriyyə, həm də, fotokimyəvi yolla antrasen peroksidlərinin əmələ gəlməsini izah edir.

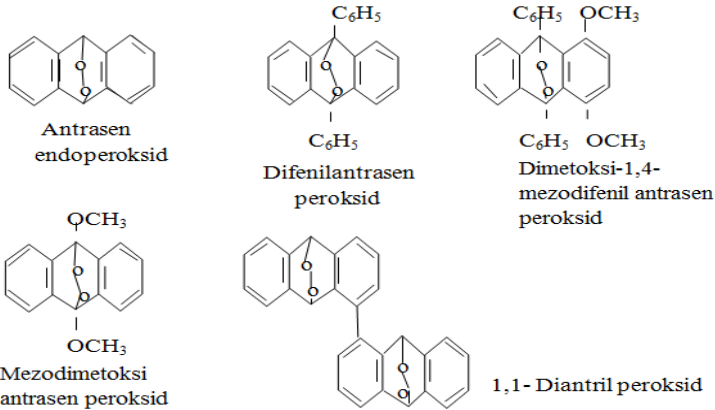
Flüoresent tədqiqatların nəticəsində hər iki reaksiyanın bir-birindən asılı olmadığı göstərilmişdir.

Qeyd etməliyə ki, fotoradikalın yaşama müddəti olduqca kiçik olduğundan, onun yaranmasını uzun illər təsdiq etmək mümkün olmamışdır.

Antrasendə, hətta, əvəzedicinin təsiri ilə sinqlet oksigenin birləşməsi dəyişə bilər:



Uyğun gələn karbohgenlərin fotooksidləşməsi ilə alınan aşağıdakı peroksidləri göstərə bilərik:



Bu sinfə aid olan müxtəlif peroksidlərin fotooksidləşməyə meyilliyi və termiki stabilliyi əvəzedicilərdən, ilk növbədə mezoəvəzedicilərdən asılıdır. Benzol nüvəsinin xaricində yerləşən əvəzedicilərin təsiri kifayət qədər azdır.

Mezokarbon atomlarının yanında aril əvəzediciləri olmayan antrasen və onun törəmələrində UB-şüanın təsiri altında əmələ gələn peroksidlər qızdırılma prosesində ilkin reagenti əmələ gətirməklə dissosiasiya etmirlər. Məsələn, 9-metoksi-10-fenilantrasen 85% çıxımla uyğun gələn peroksiddə çevrilir.

Mezo vəziyyətdə antranil əvəzedicisinin olması antrasenin fotooksidləşməsinin qarşısını tamamilə alır. Lakin əgər antrasen nüvələri 1,1-vəziyyətində bir-biri ilə rəbitə yaratmışsa, onda fotooksidləşmə normal gedir və bis-peroksidlər əmələ gəlir. Alınan peroksidin termiki dissosiasiyasına baxıldıqda, onda aromatik əvəzedicilərin olması daha əlverişlidir. Mezo-vəziyyətdə olan alkil-, alifatik- və ya hidroaromatik əvəzedicilər oksigenin qopması üçün əlverişli deyil.

Müəlliflər [97] PAK (antrasen, 2-aminoantrasen və pirenin) oksigen və oksigenlə su qarışığı ($O_2 + H_2O$) mühitində sinq-

Məlumdur ki, [99, 100] adsorbtsiyaedici səthdə adsorbtsiya olunmuş PAK-ın fotohəssaslığına aid çoxlu misallar vardır. Belə ki, səthə adsorbtsiya olunmuş antrasen fotosüanın təsiri altında əvvəlcə 9,8-antraxinona, sonra isə 1,4-dihidroksi-9,10-antraxinona çevrilir. Həmin şəraitdə UB-şüanın təsiri altında naftasen, tetrafen, dibenzantrasen, piren, 3,4-benzpiren, 1,12-benzperilen də oksidləşir. Lakin verilmiş şəraitdə fenantren inertdir [100]. [99] işində alüminium oksidin səthinə adsorbtsiya edilmiş PAK fotoparçalanmasının model eksperimentləri təsvir edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, “PAK + alüminium oksid” sistemləri UB-şüa ilə 20 dəqiqə şüalandırıldıqdan sonra antrasen 84,5%; tetrafen 70,7%; 3,4-benzpiren 52%; xrizen 51,5%, piren 33,6 %; dibenzantrasen 27,2% fotoparçalanmaya məruz qalır. Alınmış bu qiymətlərə görə PAK fotosüaya qarşı stabilliyi haqqında mülahizə yürütmək olar:

dibenzantrasen > piren > xrizen > 3,4-benzpiren > tetrafen > antrasen.

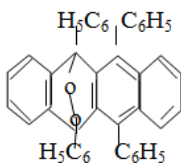
[101] işində PAK ikikomponentli sistemdə, yəni “ CCl_4 + tsikloheksan” və “ CCl_4 + benzol” sistemləri olduğu halda, PAK kimi antrasen və perilən götürüldükdə oksigenli və N_2 üfürülməsi ilə oksigensizləşdirilmiş mühitlərdə fotoluminessensiyanın (FL) sönməsi öyrənilmiş və söndürücünün konsentrasiyası böyük olduqda sönmə əyrisinin parabolik formaya malik olduğu aşkar edilmişdir. Bu söndürücünün həlledici ilə kompleks əmələ gətirdiyini göstərir. Göstərilən mühitlərdə tədqiq edilən sistemlərin FL intensivliyinin sönməsi CCl_4 qatılığından asılı deyildir. Bu onu göstərir ki, həll olmuş molekulyar oksigen nə karbohidrogenin CCl_4 ilə eksipleksinin, nə də karbohidrogenin CCl_4 və həlledici ilə tripleksinin yaşama müddətinə təsir edir. O, yalnız, FL yaşama müddətini azaldır ki, bu da sönməyə mane olur, belə ki, göstərilmiş yaşama müddəti eksipleksin yaşama müddətindən çoxdur. Məsələn, karbon dörd xloridin 9,10-dixlorantrasenlə eksipleksinin yaşama müddəti $5 \cdot 10^{-12}$ san.-dir.

Antrasen (donor) + perilen (akseptor) cütünün qalotanla (2-brom-2-xlor-1,1,1-triflüoretan) birlikdə FL intensivliyinin sönmə

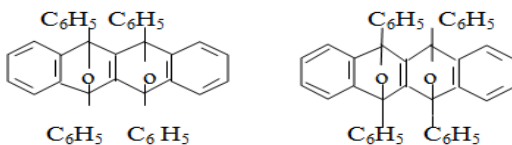
məsinin öyrənilməsi göstərir ki, bu halda sönmə perilenin antra-senlə sensibilizasiya olunmadığı hala nisbətən daha effektiv ola-raq baş verir [50]. Bu proses Förster nəzəriyyəsi çərçivəsində izah olunur. İndiyə kimi fenantren, naftalin və akrininin fotope-roksidləri alınmamışdır.

1.18. Naftasin sırası peroksidlər

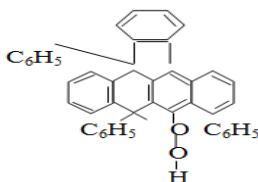
Rubren və ya tetrafenilnaftasen peroksidinin strukturu aşağıdakı kimidir:



Bu peroksid ruben məhlulunun fotooksidləşməsindən (təbii və süni işıq ola bilər) alınır. Kristallik peroksidin ərimə temperaturu həl-ledicinin təbiətindən asılıdır. O adi temperaturda stabildir, lakin 100 – 200 °C-yə kimi qızdırıldıqda ilkin karbohidrogen və oksigenə dis-sosiasiya edir. Lakin reaksiya tam dönən deyildir. Absorbsiya olun-muş oksigenin yalnız 80% qarşılıqlı təsirdə ola bilər. Maqnum yodi-din efir məhlulunun təsiri altında bu peroksid dönməyən ekzotermik izomerləşmənin nəticəsində izomer oksidə (hər iki oksigen artıq bir-biri ilə əlaqədar deyildir) çevrilir, bu oksid yüksək temperaturda ol-duqca stabildir, onun formulu aşağıdakı kimidir:



Güclü turşuların təsiri altında peroksid ərimə temperaturu 205°C olan psevdooksitetrafenil naftasenə çevrilir ki, onun strukturu belədir:



Əgər askaridol (əczaçılıqda və qurdlara qarşı vasitə kimi istifadə olunur) nəzərə alınmazsa, endoperoksidlərin praktiki tətbiq tapmadıqlarına baxmayaraq, onların mənası olduqca böyükdür. Onlar, göründüyü kimi, bir çox bioloji oksidləşmə proseslərində uyğun karbohidrogenlərdən terpen spirtlərinin və ketonların alınmasında aralıq məhsullar rolunu oynayır. Bundan başqa, bir sıra peroksidlər, məsələn, rubenin peroksidində və antrasen sırası bəzi peroksidlərdə dönmə termiki dissosiasiya hadisəsi müəyyən edilmişdir və burada oksigen-karbon labil rabitəli birləşmələr böyük maraq kəsb edir.

1.19. Alkanların fotooksidləşməsi

Doymuş karbohidrogenlərin (DK) fotooksidləşməsi prosesi həm elmi, həm də praktiki baxımdan böyük məna kəsb edir. DK aşağı polyarlığa və yüksək enerji C–H və C–C rabitəsinə malikdirlər (bax. cə.d.1.1). Onların uyğun gələn törəmələrə çevrilməsi üçün, adətən, yüksək temperatur və ya güclü reagentlər tələb olunur. Fotokimyəvi yolla elektronun doymuş karbohidrogendən qoparılması C-H rabitəsinin aktivləşməsinə gətirə bilər [102-110]. Fotoionlaşmanın nəticəsində əmələ gələn ionda elektron sıxlığının tamamilə yenidən paylanması sayəsində müəyyən rabitələrin zəifləməsi baş verir. Məsələn, kationda C-C rabitəsinin qırılması üçün lazım olan enerji neytral molekulun enerjisindən 6 dəfə azdır [111]. Doymuş karbohidrogenlərin ionizatorun köməyiylə çevrilməsinin geniş yayılmış üsulu alkanların və ya onların törəmələ-

rinin metal komplekslərinin və ya sensibilizatorların iştirakı ilə ftohöyəcanlandırılmasıdır [112,113].

DK spektrin görünən və yaxın UB-spektral sahələrində şüanı udmurlar (metan $\lambda \leq 143$ nm, maye alkanların çoxu isə $\lambda \leq 190$ nm-də udma qabiliyyətinə malikdirlər) [112, 114]. Bu səbəbdən də, [110, 113, 115] işlərində normal alkan və tsikloalkanlar üçün UB lazer şüalanması zamanı fotosensibilizatorlardan, ya da 1,3- dimetiladamantanın fotoinisiator vasitəsilə oksidləşməsi prosesində metal kompleksindən istifadə edilmişdir. Doymuş karbohidrogenlərin ftoooksidləşməsi inisiatoru kimi götürülən katalizatorlardan metal halogenidlərini və xlormetallatları [116-120], həmçinin, polioksime-tallatları [121-130] göstərə bilərik.

Karbohidrogenlərin maye fazada oksigenlə oksidləşdirilməsi Vasilyev R.F. və onun əməkdaşları [131-133], Nexayev A.İ., Baqriy E.İ. [134] və s. tərəfindən ətraflı öyrənilmişdir.

Maye fazada karbohidrogenlərin zəncirvari oksidləşməsi haqqında əsas məlumatlar oksigenlə qarşılıqlı təsirdə olduqları zaman alkil radikalların R^\bullet , praktiki olaraq, hamısının peroksil radikallarına çevrilməsi zamanı əldə edilmişdir.

R^\bullet -in qatılığı az olduqda, hesab edilir ki, onların oksidləşmə prosesinin mexanizmində rolu nəzərə alınmayacaq dərəcədədir. Lakin “real” şəraitlərdə (neft məhsullarının, polimer materialların, qidaların, dərman preparatlarının istehsalı, saxlanması və nəql edilməsi zamanı, bir çox biokimyəvi oksidləşmə reaksiyalarında və s.) oksidləşmə proseslərinin öyrənilməsində bu cür yanaşma düzgün deyil. Hələlik indiyə kimi vacib əhəmiyyət kəsb edən bu tipdə oksidləşmə prosesləri, onların mexanizmləri, xüsusilə də, miqdarı səviyyədə, az öyrənilmişdir.

[135] işində karbohidrogenlərdə, həll olmuş oksigenin qatılığının az olduğu halda, zəncirin qırılmasının oksidləşmə prosesinə təsirinin hesablanması sadə metodikası verilmiş və göstərilmişdir ki, bu şəraitdə hidroperoksidlərin rolu zəncirin qırılması mexanizminin dəyişməsi ilə məhdudlanmır: sistemdə R^\bullet və RO_2^\bullet -nin nisbəti dəyişdikdə hidroperoksidlər həm oksidləşmənin sürətinə, həm də əmələ gələn maddələrin tərkibinə təsir edir.

Karbohidrogenlərin (RH; R – alkil radikalıdır) molekulyar oksigenlə oksidləşməsi radikal zəncirvari reaksiyaların getməsinə səbəb olur [115, 136-138]. Məsələn, alkilaromatik karbohidrogenlərin oksidləşməsi zamanı (120⁰C) kinetik modeldə 40 mərhələ nəzərdə tutulur, lakin 18 mərhələ ilə də kifayətlənmək olar [137].

[134] işində DK molekulunda “kondensasiyalılıq” və/ və ya “karkashlıq” çox olduqca həmin molekulun fotooksidləşməyə qarşı meylliliyinin artması göstərilmişdir ki, bunun nəticəsində kimyəvi çevrilmə prosesləri baş verir. Müəlliflərin fikrincə, alkanların reaksiya qabiliyyəti, yalnız, ionlaşma potensialından deyil, həm də başqa amillərdən asılıdır. Məsələn, ditsikloheksilin fotooksidləşməsi zamanı onun reaksiya qabiliyyətinin digər tsiklik alkanlara, həmşinin, n-dekana nisbətən az olmasını, müəlliflər həlqəni birləşdirən C-C rabitəsi ətrafındakı fırlanmanın tormozlayıcı amil olması ilə izah edirlər. [110] işlərində alkanların difenillə qarışığının UB-lazer şüası ilə şüalandırılması zamanı fotosensibilizasiya qabiliyyətinin azalması da göstərilən bu amillə aydınlaşdırılmışdır.

Cədvəl 1.5

Karbohidrogenlərin oksidləşmə mərhələlərinin sxemi [140]

Zəncirin yaranması	$Y (+RH_2, O_2) \rightarrow HROO^*$
Zəncirin davam etməsi	$HR^* + O_2 \rightarrow HROO^*$ $HROO^* + RH_2 \rightarrow HROOH + HR^*$
Zəncirin xətti və ya kvadratik qırılması	$HROO^* + \dot{I}_n H \rightarrow HROOH + \dot{I}_n$ $HROO^* + \dot{I}_n \rightarrow \text{məhsullr}$ $2HROO^* \rightarrow R=O - \text{məhsullar}$ $\rightarrow R=O^* - \text{məhsullar}$
Kimyəvi həyəcanlanma İşığın buraxılması və təkrar proseslər Kimyəvi lüminessensiya Sönmə	$R=O^* \rightarrow R=O + \text{ışıq}$ $R=O^* (+Q) \rightarrow R=O + (+O)$
Enerji daşınması	$R=O^* + A \rightarrow R=O + A$
Aktivləşdirilmiş lüminessensiya (KL)	kimyəvi $A^* \rightarrow A + \text{ışıq}$

Qeyd. Y inisiatoru (azobisizobutironitril, di-tret-butilhiponitrit, di-tret-butilperoksioksalat), antioksidant (inhibitor) I_nH , aktivator (KL gücləndiricisi) A və Q söndürücüdür. Q kimi, həmçinin, RH, A, Y, həll olmuş oksigendən istifadə etmək olar.

Qeyd etmək lazımdır ki, DK maye fazada oksidləşməsi zamanı karbon-karbon rabi- təsinin qırılması karbohidrogen hidroperoksidlərinin əmələ gəlməsi və parçalanması zamanı baş verir [104].

Doymuş karbohidrogenlərin fotooksidləşməsi prosesi, əsasən, son məhsullar olan spirtlərin, ketonların əmələ gəlməsinə səbəb olur. Fotooksidləşmə prosesinin getmə şəraitindən asılı olaraq başqa məhsullar da əmələ gələ bilər. Məsələn, tsikloalkanların oksidləşməsi zamanı reduksiyaedici olmadan metalkomplekslərdən istifadə edilməsi halında daxili sadə efirlər alınır.

Ümumiyyətlə, UB-şüanın təsiri altında alkanlarda gedən fotooksidləşmə prosesinin mexanizmini belə təsvir etmək olar. UB- şüa ilə həyəcanlandırılan sensibilizatorlar udduğu enerjini alkana ötürür və nəticədə alkanın C-C rabitəsi üzrə birbaşa molekulyar parçalanma baş verir (bu enerji miqdarının artması tərtibindədir. Verilmiş əlaqənin pozulması hidrogenin yenidən paylanmasına və ya qopmasına səbəb olur ki, bu nəticədə olefinlərin (qismən də dienlərin) və karbon atomlarının sayı az olan DK-ın yaranmasına səbəb olur. Bununla bərabər, başqa bir parçalanma yoluna da nəzər salmaq olar: sensibilizatorun həyəcanlanmış molekulu alkan molekulundan hidrogeni qoparıb radikal əmələ gətirdikdən sonra, o β -səpilməyə uğrayır, yəni hidrogeni itirir və olefinlərə çevrilir.

Ədəbiyyat mənbələrində [98] göstərildiyi kimi, alkanların fotolizi zamanı onların triplet halı həyəcanlanmış sinqlet halın interkombinasiyalı konversiyası vasitəsilə alınır. Triplet səviyyədə yaşama müddəti 1 ns azdır, lakin bəzi müəlliflər alkanların triplet səviyyədə yaşama müddətinin ~ 100 ns olduğunu istisna etmirlər. Aşağı triplet halın (T_0) enerjisi sinqlet halın (S) enerjisindən ~ 1 eV, hətta, ola bilsin ki, 2-3 eV azdır. Tsikloheksan həyəcanlanmış triplet səviyyənin köməylə, əsasən, H atomunun qopması ilə parçalanır. Bu reaksiyanın alkanların parçalanması

üçün də xarakterik olmasına baxmayaraq, burada, həm də, C-C kimyəvi rabitənin qırılması ilə sərbəst alkil radikalları əmələ gəlir. Bu proses şaxələnmiş alkanlar (məsələn, 2,3-dimetilbutan) halında əsas prosesdir. Tsikloalkanların triplet halın köməyiylə parçalanmasının daha bir kanalı biradikalın əmələ gəlməsi ilə şaxələnmə nöqtəsində tsiklin açılmasıdır. Bu biradikal sonra monomolekulyar proses zamanı parçalanır.

Deməli, oksigenin üzvi birləşmələr, o cümlədən də, karbohidrogenlər və onların qarışığı ilə qarşılıqlı təsirinin və verilmiş karbohidrogenlərdə C-H əlaqəsinin qırılmasının nəticəsində sərbəst radikallar əmələ gəlir və karbohidrogenlərin zəncirvari oksidləşmə prosesi başlayır [77, 141].

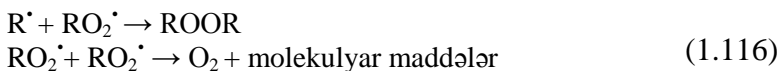
Karbohidrogenlərin fotolizi (UB- şüalanma, lazer-şüalanması və s.) zamanı e^+ , e^- , H^\bullet , R^\bullet , H^\bullet , R^\bullet , RO_2^\bullet , HO_2^\bullet və s. kimi zərrəciklər əmələ gəlir. Lakin, adətən, aşağı temperaturlarda əmələ gələn bu zərrəciklər öyrənilən maddənin temperaturunun artırılması ilə müəyyən yürüklük əldə edərək, rekombinasiya proseslərində iştirak edirlər ki, nəticədə lüminessensiya işıqlanması baş verir. Onu da qeyd etmək lazımdır ki, nisbətən yüngül zərrəciklərin yürüklüyü böyük olduğundan, onların rekombinasiya proseslərində iştirak etmə ehtimalı daha çox olur.

Alkanların oksidləşməsinin nəticəsində adi temperaturlarda başlanğıc mərhələdə

$ROOH$ hidroperoksidi əmələ gəlir:

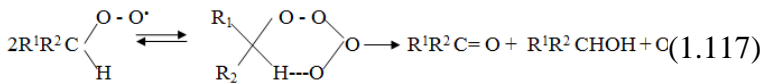


Lakin ekzotermiki reaksiyalarda həyəcanlanma mənbəyi fotoşüalanmış radikalların rekombinasiyası olduğuna görə (1.126) alınır.



Burada oksigenin miqdarı çox olduğundan $[RO_2^*]$ miqdarı $[R^*]$ miqdarından olduqca böyükdür və RO_2^* radikalının rekombinasiyasını göstərilən rekombinasiya prosesində son mərhələ hesab etmək olar. Peroksid radikallarının rekombinasiyasının nəticəsində aralıq məhsul - tetraoksid də əmələ gəlir [90] ki, onun sonradan parçalanması (adətən, $\geq 270^\circ C$ temperaturlarda) həyəcanlanmış məhsulların yaranmasına səbəb olur. Əmələ gələn tetraoksidin təbiəti və onun parçalanma növü oksidləşmənin getdiyi, nisbətən zəif olan C-H rabitəsinin tipindən asılıdır. Yəni rekombinasiya prosesi birinci, ikinci və üçüncü tip radikallarla baş verə bilər.

Tetraoksidin parçalanmasının nəticəsində dönməyən molekulyar məhsullar: oksigen və uyğun gələn spirt və karbonil birləşmələri əmələ gəlir.

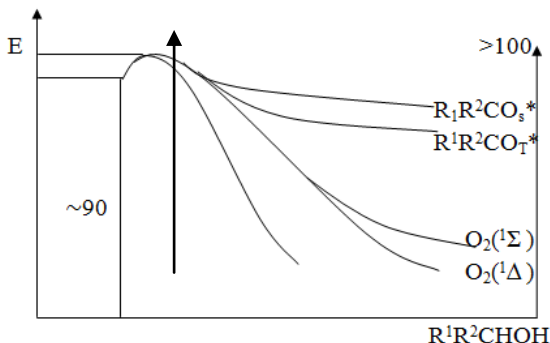


Bu reaksiyanın enerji ehtiyatı $\Delta E \approx 100$ kkal/mol, $\Delta H^* \sim 8-10$ kkal/mol-dur.

Göstərilən reaksiya birinci və üçüncü tip radikalların rekombinasiyasından əmələ gələn tetraoksidin parçalanmasına aiddir. Aşağıla şəkl.1.8-də tetraoksidin parçalanması üçün enerji diaqramı verilmişdir:

Doymuş karbohidrogenlərin oksidləşməsi prosesində kimyəvi lüminessensiyanın iki komponentini bir-birindən ayırırlar: radikal və molekulyar komponentləri [142, 143]. Radikal komponent tetraoksidin, molekulyar komponent isə olefinlərin parçalanması ilə əlaqədardır.

Kimyəvi lüminessensiya reaksiyaları həm ekzotermik, həm də endotermik ola bilər. Endoperoksidlərin parçalanması ilə əlaqədar olan belə endotermiki reaksiya [143] işində izah edilmişdir.



Şəkil 1.8 Tetraoksidin parçalanmasının enerji diaqramını
 $E - \text{kkal/mol}^{-1}$

II. Işığın təsiri ilə elektronun daşınması.

1.20. Kompleks birləşmələrin spektrləri

Kompleks birləşmələrin oksidləşmə-reduksiya fotoreaksiyaları elektron daşınması ilə baş verir. Oksidləşmə-reduksiya fotoreaksiyaları əsasən elə kompleks birləşmələrdə müşahidə olunur ki, onun mərkəzi ionu bir oksidləşmə dərəcəsiindən nisbətən asanlıqla digərinə keçir. Buna mənqan (III) \rightarrow (II), dəmir (III) \rightarrow (II), kobalt (III) \rightarrow (II), mis (II) \rightarrow (I) kompleksləri aiddir. Onlardan fərqli olaraq, Cr (III) kompleksləri oksidləşmə-reduksiya fotoreaksiyalarında, demək olar ki, inertdir, xromun valentinin II olması üçün daha sərt şəraitlər tələb olunur.

Kompleks birləşmələr halında oksidləşmə-bərpa fotoreaksiyaları ya molekulda daxili – mərkəzi ion və koordinasiya olunmuş liqand arasında, ya da molekullar arasında kompleks molekul və həlledici molekulu və ya məhlulda mövcud olan başqa hissəciyin arasında gedə bilər. Molekul daxili oksidləşmə-reduksiya fotoreaksiyaları bu mərkəzi ion və liqandın arasındakı elektron keçidi prosesləridir; onlara yükün mərkəzi iondan liqandlara

və ya əksinə daşınması kimi baxmaq olar. Beləliklə, bu reaksiyalar udma spektrlərindəki qeydə alınan zolaqlarla birbaşa əlaqədardır. Qaydaya görə, bu udmaya uyğun gələn spektral sahədəki şüa enerjisi liqanddan mərkəzi iona və ya əks istiqamətdə elektron daşınaraq dönməyən oksidləşmə-reduksiya fotoreaksiyasının getməsi üçün vacib amildir.

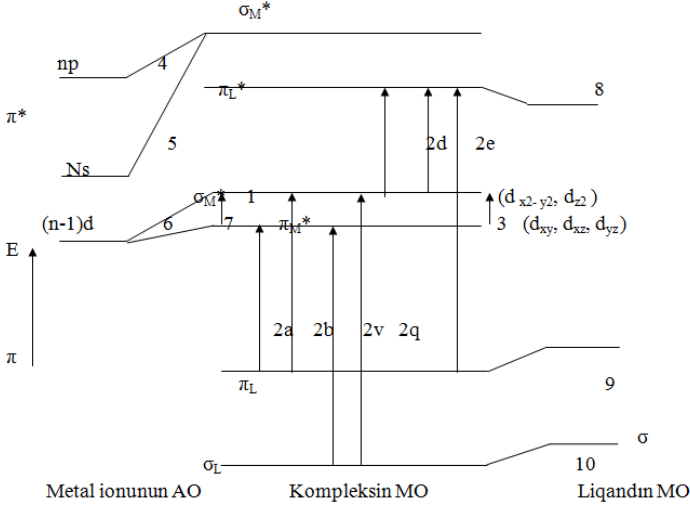
Molekulyar orbitallar (MO) nəzəriyyəsi elektron keçidlərinin təbiətinin başa düşülməsinin əsasını təşkil edir. Şək.1.9 –da keçid metalların oktaedrik kompleksinin MO diaqramı verilmişdir. Göstərilən MO gobud olaraq elə bölmək olar ki, onlar həm liqandların, məsələn, σ_L^* və π_L^* kimi və həm də, mərkəzi ionun, məsələn, σ_M^* və π_M^* kimi, yaxınlığında lokallaşsın. Onu da qeyd etmək lazımdır ki, birinci hal əsasən liqandların donor atomlarının atom orbitalları (AO), ikinci hal isə əsasən mərkəzi ionun AO (d-orbitallar) üçün xarakterikdir. Mərkəzi ionda lokallaşmış səviyyələr arasındakı keçidlər (liqandlar sahəsində keçidlər, $d \rightarrow d$ keçidlər) mərkəzi ion və liqandlar arasındakı elektron sıxlığının kifayət qədər yenidən paylanmasına ciddi təsir göstərmir və müəyyən şəraitlərdə o fotoizomerləşməyə və fotoəvəzolunma reaksiyalarının baş verməsinə səbəb ola bilər.

Əksinə liqandlarda lokallaşmış hallarla mərkəzi iondakı lokallaşmış hallar arasındakı keçidlər, adətən, ion və liqandlar arasındakı elektron sıxlığının paylanmasını güclü dəyişdirir. Əgər udma zolağı metalın oksidləşməsinə uyğun gələrsə, onda metal \rightarrow liqand elektron keçidindən bəhs edilir (şək.1.9, 2d,e). Əgər zolaq metalın bərpasına uyğundursa, onda liqand \rightarrow metal elektron keçidindən danışılır (şək. 1.9, a- r).

Elektron keçidinin istiqaməti mərkəzi ion və liqandların nisbi elektromənfiliyindən asılıdır, mərkəzi atom və liqandların elektromənfiliyi optikidir və eksperimental olaraq o yarımempirik İorqensen metodu ilə müəyyən edilə bilər [144]

Şək. 1.9-dan görüldüyü kimi, YD-nın (2a-e) zolaqları uzundalğalı d-d-zolaqla (1) qısdalğalı liqanddaxili keçidlərin (3) arasında yerləşir. Qaydaya görə, YD zolaqları d-d-zolaqlarına (ekstinksiya $\varepsilon \sim 10^4 - 10^5$, ossiyatorun gücü $f \approx 0,1$) nisbətən

100 –1000 dəfə böyük intensivliyə malikdir. Buradan belə bir nəticəyə gəlmək olar ki, müxtəlif cüt iki səviyyə arasındakı belə keçidlər ($g \rightarrow u$) qadağan olunmamışdır.



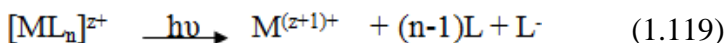
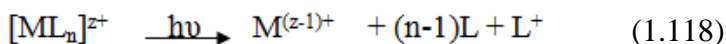
Şəkil 1.9. Keçid metalın oktaedrik kompleksinin MO sxematik diaqramı: 1–d-d keçid; 2a, 2b, 2v, 2q liqand→metal keçidləri; 2d, 2e metal→liqand keçidləri; 3–liqanddaxili keçid. 4, 5, 6, 7, 8, 9 və 10 xəttləri kompleksin MO –nı liqandın MO və ya metalın AO ilə birləşdirir ki, bu kompleksin verilmiş MO daha çox təsir edir

Fotokimya üçün həm də ion cütlərinin YD zolaqları böyük maraq kəsb edir, bu zolaqlar ilk dəfə $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \text{X}^{2+}]$ $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{J}^-$ tipli kobalt (III) kompleksi üçün müşahidə edilmişdir. Bu zolaqlar aniondan koordinasiyon doymuş mərkəzi ionun yumşaldıcı d-orbitallarına molekul daxili elektron keçidləri ilə əlaqədardır.

Əks istiqamətdəki molekul daxili elektron keçidləri, yəni kompleks molekuldan xarici zərrəciyə doğru olan keçidlər həlledicinin molekuluna yükün daşınması (YD) ilə həyata keçirilir. Bu keçidlər keçid metalı komplekslərinə əsaslanaraq solvatlı elektronların fotokimyəvi alınması ilə bilavasitə əlaqədardır.

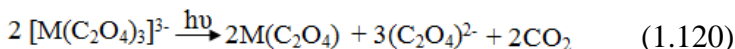
1.21. Molekul daxili oksidləşmə-reduksiya fotoreaksiyaları

Kompleks birləşmələrin molekul daxili oksidləşmə-reduksiya fotoreaksiyaları ya metal ionunun bərpası və liqandların oksidləşməsi (1.128) ilə, ya da metal ionunun oksidləşməsi və liqandların bərpası ilə baş verir (1.129):

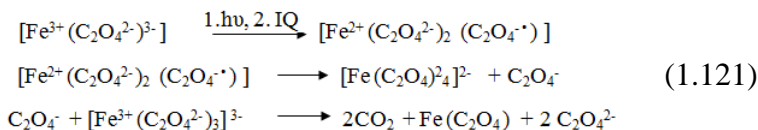


Oksidləşmə-reduksiya çevrilməsinə məruz qalan kompleks molekul ya parçalana, ya da mərkəzi ionun yeni valentliyini əldə edərək saxlanıla bilər. Liqandlar, adətən, metalların ionlarına nisbətən daha güclü reduksiyaedici qabiliyyətə malik olduqlarından, işığın təsiri altında ən çox mərkəzi ionun bərpası baş verir. İkinci tip reaksiyalara, məsələn, bəzi aşağı valentlikli hidratlaşmış kationların fotooksidləşməsi aiddir.

Oksalat-komplekslər. Manqan (III), dəmir (III) və kobaltın (III) trisoksalat komplekslərinin fotoparçalanması stexiometrik tənliyə uyğun olaraq baş verir:

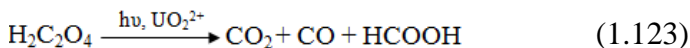
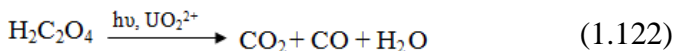


Bərpa olunmanın kvant çıxışı $Fe^{III} > Mn^{III} > Co^{III}$ sırası üzrə düşür və komplekslərin termiki sabilliyi belə bir qaydada azalır: $Fe^{III} > Co^{III} > Mn^{III}$. Dəmir (III) tris (oksalat) kompleksi kimyəvi aktinometriya üçün geniş oblastda tətbiq edilir: 250 nm-dən 550 nm-ə kimi; bu reaksiyanın mexanizmi Xetçerd və Parker tərəfindən ətraflı öyrənilib (cədv.6.10). Empirik müşahidələrdən belə bir nəticəyə gəlmək olar ki, 1 Eynşteyn işıq udulduqda 2 mol dəmir (II) əmələ gəlir. Bu nəticəni aşağıdakı reaksiyalarla təsdiq etmək olar:



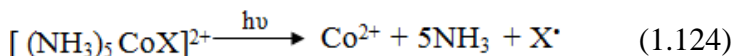
YD-na uyğun aşağı enerjili halı fotohəyəcandırdıqda qeyri-stabil komplekslər parçalanaraq oskalat radikalını verir. Sonuncu ikinci dəfə kompleksin həyəcanlanmamış molekulu ilə qaranlıq reaksiyaya girir. Həyəcanlanmış kompleks, həm də həyəcanlanmamış kompleks molekululla bilavasitə qarşılıqlı təsirdə ola bilər. Dəmir (II)-nin əmələ gəlməsinin kvant çıxımı udulan işığın intensivliyindən deyil, onun dalğa uzunluğundan asılıdır. Kvant çıxımı 1.28 (250nm)-dən 0.86 (500nm)-ə düşür. Fotoliz prosesində əmələ gələn Fe (II)-ni 1,10-fenantrolinin (fen) köməyiylə spektrofotometrik olaraq böyük dəqiqliklə təyin etmək olar. Belə ki, bu birləşmə $\lambda_{\text{maks.}} = 510 \text{ nm}$ -də intensiv maksimuma ($\epsilon = 1,1 \cdot 10^4$) malik olub, rəngli, stabil $[\text{Fe}(\text{fen})_3]^{2+}$ kompleksini əmələ gətirir. Bu səbəbdən verilmiş aktinometrik sistem xüsusilə az intensivlikli işığın (udma zolağının maksimumunun intensivliyi olduqca zəifdir) böyük dəqiqliklə təyin olunması halında yararlıdır.

Aktinometrik sistemdə uraniloksalat kompleksində uranil kationu oksalik turşusunun oksidləşmə-reduksiya fotoparçalanmasında fotosensibilizator rolunu oynayır:



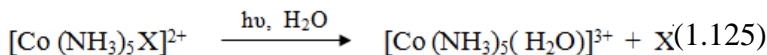
Hələlik bu reaksiyaların mexanizmi haqqında bir fikir yoxdur və dəqiq stexiometriyası məlum deyil. Lakin uraniloksalat sistemi kimyəvi aktinometrin bütün tələblərini ödəyir: kvant çıxımı $\approx 0.5 - 0.6$ olub, demək olar ki, temperaturdan, reagentlərin konsentrasiyasından, işığın intensivliyindən və 210 - 430 nm spektral diapazonda udulan işığın dalğa uzunluğundan asılı deyil.

Kobalt (III) kompleksləri. Əgər kompleks molekulda mərkəzi atom müxtəlif liqandlarla koordinasiya əlaqələri yaradırsa, onda molekul daxili oksidləşmə-reduksiya fotoreaksiyasının nəticəsində, qaydaya görə, ən aşağı ionlaşma potensialı olan liqand oksidləşir. Nümunə kimi $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ ($\text{X}=\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{J}^-$) tipli kobalt (III) kompleksini göstərmək olar ki, onu YD zolağına uyğun gələn işıqla şüalandırdıqda (1.166) tənliyi üzrə oksidləşmə-reduksiya fotoreaksiyası gedir:



$\text{X} = \text{Br}^-$ və J^- olduqda oksidləşmə-reduksiya prosesi kobalt-halogen homolitik parçalanması hesabına gedir. $\text{X} = \text{Cl}^-$ halında kobalt – azot rabitəsinin qırılması üstünlük təşkil edir. Radikal aralıq məhsulların əmələ gəlməsini bilavasitə impuls fotolizi və EPR-spektroskopiyanın köməyiylə, həmçinin, dolayısı yolla radikal tələlərinin köməyiylə sübut etmək mümkün olmuşdur.

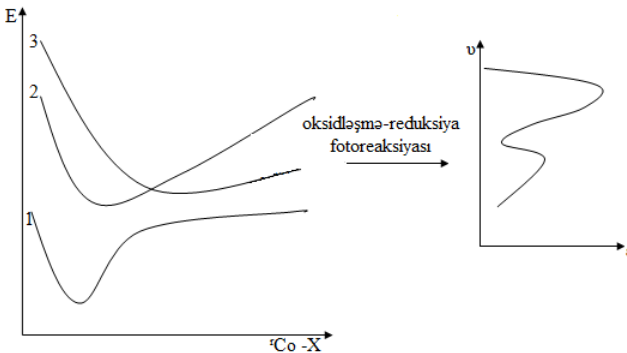
Adətən, müxtəlif liqandlı kobalt (III) kompleksləri eyni zamanda bir neçə fotokimyəvi reaksiyaya uğrayır, belə ki, oksidləşmə reduksiya reaksiyası ilə yanaşı, izomerləşmə və əvəzolunma reaksiyaları da gedə bilər. Tətbiq edilən işığın dalğa uzunluğundan asılı olaraq oksidləşmə-reduksiya fotoreaksiyası ilə birlikdə fotohidroliz də müşahidə olunur (1.125):



Bu proses həm YD liqand \rightarrow metal keçidinə uyğun gələn dalğa uzunluqlu spektral sahədə, həm də kobalt (III) komplekslərinin uzundalğalı d-d-zolağı sahəsində həyəcanlandırılma zamanı baş verir.

Hər şeydən əvvəl nə üçün uzundalğalı d-d keçidi spektral sahəsindəki həyəcanlandırmanın gözlənilən fotoəvəzolunma (və ya fotoizomerləşmə) ilə eyni zamanda oksidləşmə-reduksiya reaksiyasına səbəb olduğunu başa düşmək lazımdır. İlk baxışda bu anlaşılmazdır, çünki, adətən, oksidləşmə-reduksiya fotoprosesləri böyük enerjiyə

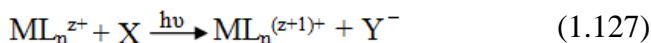
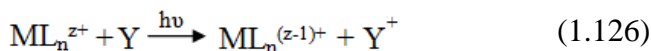
uyğun YD keçidinin həyəcanlanmasını tələb edir. Belə prosesin dəqiq izahını əsas və həyəcanlanmış PZ və d-d-hallarının potensial əyrilərinin diaqramının əsasında vermək olar (şək. 1.10). Absis oxu kobalt – liqand (məsələn, $(\text{NH}_3)_5 \text{Co} - \text{X}$, $\text{X} = \text{Br}^-$ və ya J) məsafəsidir. Liqand – metalın YD zolağına uyğun gələn həyəcanması zamanı elektron rəbitə yaratmayan və ya yumşaldıcı MO keçir, bu səbəbdən metal-liqand rəbitəsi zəifləyir və rəbitələr arasındakı məsafə olduqca uzanır. Bundan fərqli olaraq d-d-həyəcanlanma metal-liqand məsafəsinə cüzi artırır, bu zaman orbitalları birləşdirən elektronlara toxunulmur. Bu səbəbdən YD- və d-d-hallarının potensial əyriləri kəşifə bilər. Şək.1.10-dan görüldüyü kimi, “şaquli” keçidin enerjisi (Frank-Kondon prinsipinə bax), yəni əsas halın potensial əyrisindən həyəcanlanmış d-d-halın potensial əyrisinə keçidin enerjisi iki həyəcanlanmış halın kəşifmə nöqtəsindəki potensial enerjiden bir qədər böyükdür. Bu səbəbdən həyəcanlanmış d-d-haldan (bu həm də rəqsi-həyəcanlanmış səviyyədir) oksidləşmə-reduksiya fotoreaksiyasını yaradan həyəcanlanmış YD səviyyəsinə daxili konversiyanın olması mümkündür. Hətta əgər belə iki potensial əyrinin kəşifmə nöqtəsinin enerjisi birinci d-d-zolağının həyəcanlanma enerjisindən bir qədər böyükdürsə, həyəcanlanmış elektronların bir hissəsi tunnel effektinin sayəsində potensial çuxuru aşaraq reaksiyaqabiliyyətli həyəcanlanmış YD səviyyəsinə çatır.



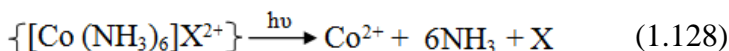
Şəkil 1.10 Kobalt (III) komplekslərinin əsas (1) və həyəcanlanmış hallarının potensial əyrilərinin nisbi yerləşməsinin sxemi:
2 – d-d- halı; 3 – PZ halı

1.22. Molekullararası oksidləşmə-reduksiya fotoreaksiyaları

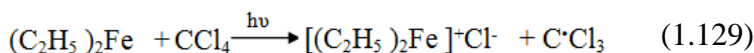
Molekullararası oksidləşmə-reduksiya fotoreaksiyaları mərkəzi ionun reduksiyası və ya oksidləşməsi ilə baş verir:



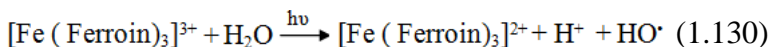
Bu zaman reduksiya olunmuş və ya oksidləşmiş ion kompleksi parçalana və ya mərkəzi atom yeni valentlik əldə etməklə saxlanıla bilər. Sxemə görə (1.136) sonra kobalt (III) komplekslərinin ion cütləri çevrilir və bölünür.



Ferrosenin halogenləşdirilmiş karbohidrogenlərdəki məhlulunun şüalandırılması zamanı mərkəzi atomun oksidləşməsi müşahidə olunur, bu halda düşən işıq dalğa uzunluğu həlledicinin YD zolağının dalğa uzunluğuna uyğun gəlməlidir:

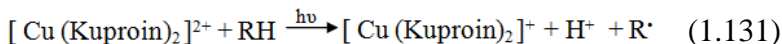


Dəmir (III) kompleksinin 2,2'-dipiridil və ya 1,10-fenantrolinlə fotoreduksiyası zamanı həlledicinin molekulu oksidləşir, mərkəzi atom isə reduksiya olunur:



burada Ferroin = 1,10- fenantrolin, 2,2'-dipiridildir.

Artıq uzun müddətdir ki, mis (II) komplekslərinin də uyğun işıq kvantları ilə analoji təsirdə olduğu məlumdur:



burada Kuproin = 2, 9 – dimetil – 1,10- fenantrolin, 2,2' - dixinilil və s.-dir.

Lakin, sonuncu reaksiyanın nəticəsində oksidləşən həlledici (su, spirt və s.) molekulunun mis ionu ilə koordinasiya əlaqəsində olduğu göstərilmişdir. Bu səbəbdən bu foto- reaksiyanı ciddi olaraq molekul daxili hesab etmək olar.

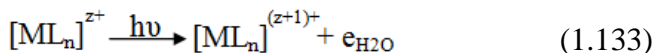
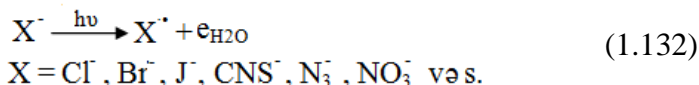
Cədvəl 1.6

Keçid metalı komplekslərindən fotokimyəvi yolla solvatasiya olunmuş elektronların alınması

<i>Kompleks</i>	<i>Həyəcanlanma zolağı maksimumu, nm</i>	φ_{N_2}	E^0, ν
$[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$	254	0,36	+0,86
$[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$	254	0,28	+0,726
$[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$	254	0,34	+0,457
$[\text{IrCl}_6]^{3-}$	254	0,031	+1,02

*Kvant çıxımı N_2O -dan elektron tələləri kimi istifadə edildikdə azotun əmələ gəlməsinə aiddir.

Molekullarası oksidləşmə-reduksiya fotoreaksiyaları (1.137) tipinə aid olan koordinasiyalı metal birləşmələrinin az bir hissəsinə solvatasiya olunmuş elektronların foto- kimyəvi olaraq alınması aiddir [145]. Hidratasiya olunmuş elektronları fotokimyəvi olaraq ya sadə anionlardan [146], ya da metalların kompleks birləşmələrindən almaq olar (cədvəl 11.4):



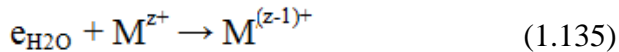
Koordinasiyalı metal birləşmələrində fotoliz zamanı solvatasıya olunmuş elektronlar o vaxt yaranar ki: a) həyəcanlanma YD zolağı sahəsində həyata keçirilsin (metal \rightarrow liqand və ya metal \rightarrow həlledici tipi kimi); b) mərkəzi atomu daha yüksək dərəcədə oksidləşməyə malik olan analogi kompleks birləşmələr stabil olmalıdırlar; v) mərkəzi atomu kiçik oksidləşmə dərəcəsinə malik olan analogi kompleks birləşmələr mövcud olmamalıdır.

Solvatasıya olunmuş elektronların yaşama müddəti kiçik olduğundan onların analitik təyini tez bir zamanda olmalıdır (məsələn, yüksəksürətli spektroskopiya, EPR- spektroskopiya ilə).

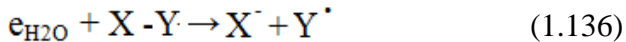
Solvatasi olunmuş elektronlar yüksək reduksiyaedici potensiala malik olduğundan, onları dolayısı yolla, kimyəvi radikal tələsinin köməyiylə əlverişli bir şəkildə miqdari olaraq təyin etmək olar. Bu zaman iki tip reaksiyanı bir-birindən fərqləndirirlər: elektronun akseptor molekuluna birləşməsinin nəticəsində ya anion-radikal əmələ gəlir:



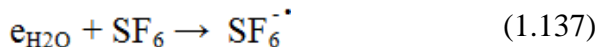
ya da metal kationunun oksidləşmə dərəcəsi 1 vahid aşağı düşür:



Akseptor X – Y elektronu tutaraq stabil anion və radikallara və ya molekula dissosiasiya edə bilər:



Elektron tələləri kimi elektrona qarşı yüksək həssaslığı olan kükürd altı flüordan (SF_6) istifadə etsək reaksiya aşağıdakı kimi gedər:



Su məhlulunda SF_6^- anion radikalı çoxpilləli parçalanmaya uğrayır və SO_4^{2-} , H_3O^+ , F^- ionları əmələ gəlir. Kvant çıxımı əmələ gələn F^- ionuna əsasən təyin edilir.

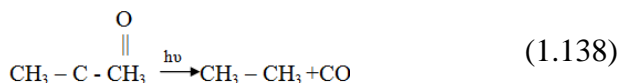
1.23. Üzvi maddələrdə gedən fotodissosiasiya prosesləri

Fotofizika, fotokimya, radiasiya kimyası, lazerdən istifadə edilməsi və s. kimi yeni sahələrin meydana çıxması elm, texnika və sənayedə mürəkkəb üzvi molekullarda gedən çevrilmə proseslərini tədqiq etməyə maraq doğurdu. Bu bir tərəfdən işığa və radiasiyaya qarşı davamlı boya və polimerlərin yaradılması, digər tərəfdən isə böyük kvant çıxımı ilə dissosiasiya edən birləşmələrin axtarışı ilə əlaqədardır. Bütün bu halların fundamental mənası mürəkkəb üzvi molekulların fotodissosiasiyasının mexanizmini öyrənməyi tələb edir.

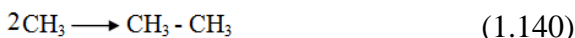
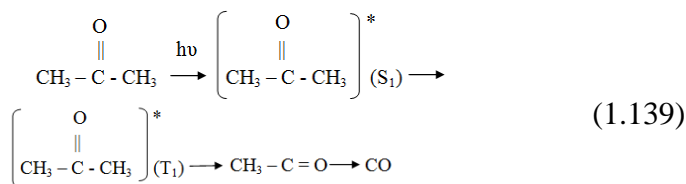
Fotodissosiasiya prosesində əmələ gələn aralıq hissəciklərin, xüsusən də, aromatik birləşmələrin radikal məhsullarının spektral-lüminessent xarakteristikalarının öyrənilməsi və təhlili də böyük elmi məna kəsb edir [147]. Müəllif aromatik molekulların strukturunu dissosiasiya etməzdən əvvəl öyrənmiş və fototəsirdən sonra onlarda alkiləvəzədidən atomar hidrogenin qopma mexanizmini tədqiq etmiş, bu prosesin böyük ehtimalla həyəcanlanmış triplet səviyyədən baş verdiyini göstərmişdir. Digər tərəfdən, bu işdə molekulyar hidrogenin həm triplet, həm də sinqlet səviyyələrdən olduğu gösrərilmişdir, burada hidrogen bir karbon atomundan qopur. Müəyyən olunmuşdur ki, elektronun enerjisi aromatik molekulun yüksək triplet səviyyəsindən doymuş birləşmələrə daşınır. Aromatik azidlərin fotokimyəvi aktivliyinə baxılmış və birbaşa fotoliz zamanı fotodissosiasiyanın həyəcanlanmış sinqlet haldan baş verdiyi müəyyən edilmişdir. Bərk məhlullarda aromatik birləşmələrin fotolizi prosesində il-

kin məhsullar müəyyən edilmişdir. Bu digər fotokimyəvi proseslərin, məsələn, polimerlərin fotopolimerləşməsinin və fotodestruksiyasının öyrənilməsi zamanı olduqca vacibdir. Fotoliz məhsullarının spektral-lüminessent xassələrinin öyrənilməsi radikal məhsulların lüminessensiyası üzrə ədəbiyyatda verilənləri ümumiləşdirməyə imkan verir.

Üzvi birləşmələrin fotolizi zamanı dönməyən kimyəvi proseslər də baş verə bilər. Buna tez-tez ketonlarda rast gəlmək olur, bu birləşmələrdə aktivləşmə $n \rightarrow \pi^*$ -keçidin hesabına olur. Belə prosesə misal olaraq 100°C -də asetonu şüalandırırdıqda karbon oksidi- nin aradan qaldırılmasını (dekarbonlaşmasını) göstərə bilərik:



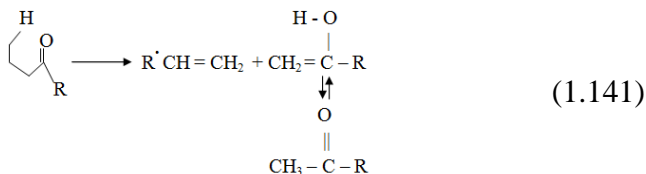
Bu proses üçün aşağıdakı mexanizm təklif edilmişdir:



Həmçinin aseton (S_1)- də az miqdarda parçalanır.

Aldehid və ketonların belə rabitələrinin qırılması və karbon oksidin alınması ilə gedən bu tip reaksiyalar onları aşkar edən (1930 cu il) alimin adı ilə I tip Norriş reaksiyası adlanır.

Strukturunda γ - vəziyyətdə, ən azı, bir hidrogen atomunu saxlayan keton və aldehidlər şüalanma zamanı aşağıdakı kimi fraqmentlərə ayrılır:



Bu tip fotokimyəvi reaksiyalar 2 tip Norriş reaksiyası adlanır və kütlə-spektrosko pik faqmentasiya zamanı yenidən Mak-Lafferti qruplaşmasına uyğun gəlir [148-150].

Məlumdur ki, karbohidrogen məhlullarında mürəkkəb əvəzediciyə malik olmayan n-xinonlar UB-şüanın təsiri altında fenolefirlərə və hidroxinonlara kimi reduksiya olunurlar [151]. Hidroksil qrupun n-xinonun molekuluna daxil edilməsi yeni çevrilmə istiqamətlərinin meydana çıxmasına səbəb ola bilər.

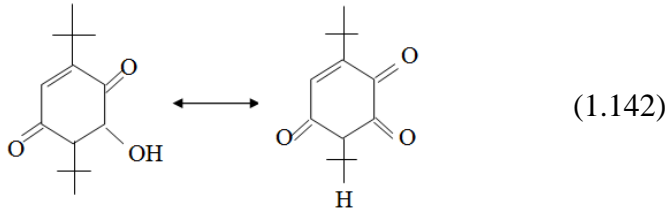
Doymuş karbohidrogen məhlullarında əvəzolunmuş n-xinonların fotoçevrilmə prosesi [152] işinin müəllifləri tərəfindən ətraflı tədqiq edilmişdir. Bu işdə tədqiqat obyektini kimi 3,6-ditret-butil-2-oksi-benzoxinon-1,4 götürülmüş və bu birləşmənin udma zolağının maksimumuna - $\lambda = 400 \text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 3$) uyğun gələn 405 nm dalğa uzunluğuna malik işıqla şüalandırılmışdır. Bu zaman məhlulun rəngi (sarı) şəffəfləşir və ağ rəngli çöküntü yaranır, ayrılan mono- və di-karbon oksidlərinin çıxımı, uyğun olaraq, 48, 8 % və 16,5 % -dir.

Tədqiq edilən birləşmənin radiolizi zamanı substratın sərfi birinci tərtib reaksiyanın kinetik tənliyinə tabe olur. Yuxarıda göstərilən birləşmənin nonan məhlulunda fotolizi (405 nm dalğa uzunluğuna malik işıqla şüalandırılma) zamanı kvant çıxımı $(4,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$ tərtibindədir. $(0,6 - 2,5) \cdot 10^{-4}$ intervalında kvant çıxımı xinonların ilkin konsentrasiyasından asılı deyil və udulan işığın intensivliyi $10^{17} - 10^{18}$ kvant/l·s hüdudunda dəyişir.

3,6-ditret-butil-2-oksi-benzoxinon-1,4 birləşməsinin fotodissosiasiyasına doymuş karbohidrogen + o-xinon məhlullarına aid çevrilmə üçün xarakterik olan dekarboksilləşmə və dekar-

bonlaşma mərhələləri daxildir ki [153], bu məhlulda substratın iki rezonans formasının olmasını ehtimal etməyə imkan verir.

İşdə tədqiq edilən xiron birləşməsinin fotolizinin aşağıdakı ehtimal olunan sxemi təklif edilir:



[154] işində heterotsiklik xinolin birləşməsinin hidroksil radikallarının təsiri altında çevrilməsinin mexaniki detallarına baxılmışdır. Alınan son məhsulların təbiəti və paylanması hidroksil radikallarının aromatik həlqənin müxtəlif hissələrinə təsir etdiyini göstərmişdir. N_2O -dan təmizlənmiş sulu xinolin məhlullarının fotolizindən alınan hidrosilləşmiş məhsullar tədqiq edilmiş və C_2 karbon atomundan başqa, bütün karbon atomları üzrə hidrosilləşmə prosesinin getdiyi müəyyən edilmişdir. Radiolitik şəraitdə alınan çoxsaylı hidrosilləşmiş məhsulların strukturlarındakı fərq və onların yaşama müddəti və həmçinin, yüksəkmolekullu məhsulların (məsələn, xinolinin dimerlərinin) OH^\bullet reaksiyasının mürəkkəb yollarla getdiyini göstərir. İşdə xinolinin parçalanmasının və hidrosilləşmə məhsullarının alınmasının radiolitik çıxımı (G) $K_3Fe(CN)_6$ oksidləşdiricisinin olduğu və olmadığı halda hesablanmışdır. $K_3Fe(CN)_6$ əlavə edilməsi yalnız hidrosilləşmiş məhsulların paylanmasını dəyişdirir. Aparılan eksperimentlərin nəticəsində hidrosilləşmiş məhsulların təbiətinin başlanğıcda hidroksil radikallarının xinolinlə birləşmə reaksiyasına girdikdə təyin olunduğu və bu halda OH adduktlarının kimyasının son məhsulların paylanmasına aid olduğu müəyyən edilmişdir. İşdə, həmçinin, Fenton fotoreaksiyalarının və γ -radioliz məhsullarının bir-birinə uyğun gəlmədiyini müzakirə edilir.

Yeraltı suların təmizlənmiş qazdakı uçucu aromatik birləşmələrin (benzol, toluol, etilbenzol, ksilollar: BTEK) elektronşüa təsiri vasitəsilə parçalanmasının öyrənilməsi üçün [155] işində tədqiqat modeli kimi havaya və ya məsələn, oksigen kimi bir qaza arzuolunan aromatik birləşmə əlavə olunmuşdur. Aromatik həlqəyə inisiatorun hidrokil radikalının (HO^*) birləşməsi hidrositsikloheksadienil radikallarının əmələ gəlməsinə səbəb olur ki, bu radikallar oksigenin sistemə əlavə edilməsi ilə uyğun gələn peroksiradikalları yaradır. Qeyd etmək lazımdır ki, hidrositsikloheksadienilperoksil radikalının əmələ gəlməsi qismən dönmə prosesidir. Bu səbəbdən bu sistemlərdə kifayət qədər mövcud olan hidrositsikloheksadienil radikallarının reaksiyasını da nəzərə almaq lazımdır. Su fazasından fərqli olaraq qaz fazasında hidrositsikloheksadienil radikallarının reaksiyası oliqomer maddələrin yaranmasına gətirir, bu ion klasterlərinə (qruplarına) əlavə olaraq müşahidə edilən aerozolların nüvələnməsinə kömək edir.

Hidroksil radikalının toluola (metilmenzola), o-, m- və p-ksilola (uyğun olaraq, 1,2-, 1,3- və 1,4- dimetilbenzola) birləşməsindən əmələ gələn beş metiləvəzolunmuş hidrositsikloheksadienil radikallarının UB-spektrləri 298 K-də, 1 atm təzyiqində ($\text{N}_2 + \text{O}_2$) çəkilmiş və uyğun udma kəsiləri (udma əyrilərinin altındakı sahə) ani fotoliz lazerinin və UB-spektrlərinin çəkilişi müəyyən vaxta qoyulmaqla ölçülmüşdür [156]. Başqa tsikloheksadienil tipli radikallarda olduğu kimi, UB-spektrdə 260-340 nm spektral sahədə güclü udma zolağı müşahidə olunur. İlkin aromatik birləşmələrdən asılı olaraq alınan radikalların udma əyrilərinin forması dəyişir. Aparılan analizlərin nəticəsində göstərilmişdir ki, OH-qrupunun orto- (və ya eyni zamanda həm orto, həm də ipso-) əvəzolunmuş metil qrupunu saxlayan izomerləri, çox ehtimal ki, daha geniş yayılmışdır, lakin digər izomerlərin də kifayət dərəcədə əmələ gəlməsi gözlənilir.

[157] işində aromatik birləşmələrin inisiator kimi OH^* radikalının iştirakı ilə gedən fotooksidləşmə reaksiyası zamanı təkrar əmələ gələn üzvi aerozolların (SOA) kütlə-spektrlərinin (lazer desorbsiya/ ionlaşma) tədqiqi üçün beş aromatik karbohidro-

gen – benzol, toluol, etilbenzol, p-kxilol və 1,2,4-trimetilbenzol seçilmişdir. Bu aromatik karbohidrogenlər qarışığında ibarət olan bulud (təcrübə üçün xüsusi olaraq yaradılmışdır) şüalandırılmaqla təcrübə aparılmışdır. Real rejimdə təkrar əmələ gələn aerosol hissəciklərinin kimyəvi tərkibinin və aerodinamik parametrlərinin ölçülməsi üçün aerosol uçuş vaxtı kütlə-spektrometridən (ATOFMS) istifadə edilmişdir. Aparılan təcrübələrin nəticələri aromatik karbohidrogenlərin şüalandırılması ilə əmələ gələn aerosollara daxil olan hissəciklərin ölçülərinin diametrlərinin 2,5 mkm (yəni PM_{2,5}) olduğunu göstərir. Müxtəlif aromatik karbohidrogenlərin SOA-nın lazer desorbsiyası/ ionlaşmasının kütlə spektrində səkkiz müsbət eyni pik: $m/z = 18, 29, 43, 44, 46, 57, 67, 77$, müşahidə edilmişdir. Kütlə-spektrindəki bu piklər SOA məhsullarının (oksokarbon turşuları, aldehidlər və ketonlar, azotərkibli üzvi birləşmələr, furanoidlər və aromatik birləşmələr) ion fraqmentlərinin hesabına yarana bilər.

Karbohidrogen- NO_x qarışığında toluolun fotooksidləşməsi həcmi 190 sm³ olan teflon kamerada açıq havada aparılaraq ikinci (təkrar) üzvi aerosol (SOA) alınmış və tədqiq edilmişdir [158]. Toluolun qaz fazasında fotooksidləşmə reaksiyasının nəticəsində əvəz olunmuş aromatik birləşmələr (TOL-AR), qeyri-aromatik tutma tsiklləri (TOL-R) və tsiklin açılması məhsulları (TOL-RO) alınır. Bu işdə tsiklin açılması ilə aşağıdakı oksikarbon turşuları aşkar edilmişdir: qlioksil turşusu, metilqlioksil turşusu, 4-okso-2-buten turşusu, okso-C₅ – alken turşuları, diokso-penten turşuları, okso-C₇ – alkadien turşuları, diokso- C₆ – alken turşuları, hidrosidiokso - C₇ – alken turşuları və hidrositriokso- C₆ – alkan turşuları. TOL-R və TOL-RO məhsullarına metiltsikloheksenetriyonlar, hidrosimetiltsikloheksentriyonlar, 2 – hidroksi -3-penten – 1,5 – dial, hid- roksiokso – C₆ – alkenal, hidroksi – C₅- triyonlar, hidrosidiokso - C₇ – alkenallar və hidrosi – C₆ – tetranonlar aiddir. Həm qaz, həm də aerosol fazasında olan məhsullar karbonillər üçün hidroxlorid O- (2,3,4,5,6 – pentaflüorbenzil hidrosilaminin (PFBHA) və karbon turşusu və fenol qrupları üçün pentaflüorbenzilbromidin (PFBBr) köməyi ilə

derivatizasiya edilmiş və elektron zərbəsi (EI) rejimində qaz xromatoqrafi/ kütlə spektrometriya (GC/MS) metodu və həm kimyəvi təsir, həm də EI rejimində qaz xromato- qrafik/ ion tələsi kütlə -spektrometrinin (GC/ITMS) köməyilə analiz edilmişdir. Bu işdə müxtəlif izomerlərin, PFBHA maddələrinin törəmələrinin mövcud olmasının təsdiq edilməsi üçün N,O –bis –(trimetil-silil) triflüorasetamid (BSTFA) birləşməsindən istifadə edilməklə təkrarən sililləşdirilmə prosesi aparılmışdır. Furiye çeviricili infraqırmızı spektroskopun (FTIR) köməyindən SOA məhsullarının funksional qrupları haqqında əlavə məlumatların alınması üçün istifadə edilir (burada sink selenid FTIR-diski tətbiq edilmişdir). NO_x tullantıları yüksək səviyyədə olduğu halda, yuxarıdakı eksperimentdə SOA əsas məhsullarına metilnitrofenollar, metildinitrofenollar, metilbenzoxinonlar, metilsikloheksenetri-onlar, 4-okso-2-buten turşusu, okso-C₅ – alken turşuları, hidrok-si-C₃ – dionlar, hidrokso- C₅ – alkenollar, hidrokso- C₆ – alkenollar və hidrokso- C₇ – alkenollar daxildir. Eksperimantal paylanma koeffisiyentlərinə görə SOA məhsulları sırasında aldehidlərin əsas yer tutduğu müəyyən edilmişdir. Bu olduqca vacib olan bir nəticə olub, aldehid birləşmələrinin sonradan heterogen proseslərin vasitəsilə qarşılıqlı təsirdə olmasını göstərir ki, bu atmosferdə aromatik birləşmələrin fotooksidləşməsinin nəticəsində SOA-nın əmələ gəlmə mexanizmlərini təyin etməyə imkan verir.

DOAS (differensial optiki absorbsiyon spektroskopiya) metodunda ölçmələrin yaxşı aparılma vaxtı –1-2dəq. olduğundan, göstərilən metoddan istifadə edilməsi stabil aralıq birləşmə reaksiyaları ilə əlavə yollarla əmələ gələn maddələrdən (qlikosalın təkrarən əmələ gəlməsi) ilkin əmələ gələn qlikosal maddəsini ayırmağa imkan verir [159]. Həlqə saxlayan maddələr və qlioksal ilkin məhsullar kimi təhlil edilmişdir. Bu işdə ilkin qlioksalın çıxımının əslində eksperimentin aparıldığı müddətdə əmələ gələn qlioksalın ümumi çıxımı ilə eyni olduğu müəyyən edilmişdir. Qlikosalın ikinci dəfə əmələ gəlmə şəraitindən asılı olaraq bu eynilik cüzi miqdarda dəyişə bilər. Qlioksalın çıxımının 35%

(benzolun 10% və toluol və n-ksilol üçün təxminən 5% yüksək) olduğu təyin edilmişdir. Benzol üçün heksadiendialimin çıxımı 8% qiymətləndirilir. Aparılan tədqiqatların nəticəsinə görə bitsikloalkil radikalı daxil olmaqla həlqənin parçalanması yolları monotsiklik aromatik karbohidrogenlərin, yəni BTK-nın, oksidləşməsində əsas yollardır. Aromatik OH adduktunun havanın oksigeni ilə reaksiyası nəticəsində əmələ gələn aralıq bitsikloalkil radikalı üçün şaxələnmə koeffisiyentini bilavasitə ilkin qlioksalin köməyi ilə benzol sistemi üçün çıxım kimi və toluol və n-ksilol halında isə aşağı hədd kimi qiymətləndirmək olar. İşdə, həmçinin, aromatik karbohidrogenlərdə gedən fotokimyəvi çevrilmələrin atmosfərə təsiri müzakirə edilir.

o-Ksilolun OH[•] radikalı və O₂ ilə reaksiyasının mexanizmi [160] işində sıxlıq funksionalı nəzəriyyəsi metodu (DFT) ilə öyrənilmişdir. Reagentlərin, aralıq birləşmələrin, keçid hallarının və maddələrin geometriyası B3LYP/6-31G(d,p) səviyyəsində optimallaşdırılmışdır. Uyğun gələn rəqs tezlikləri həmin səviyyədə hesablanır. Bütün stasionar nöqtələr üçün birnöqtəli hesablamalar B3LYP/6-31G(d,p) optimallaşdırılmış geometriyadan istifadə edilməklə, B3LYP/6-311G (2df, 2pd) səviyyəsində yerinə yetirilmişdir. Aromatik aralıq radikalının əmələ gəlməsi üçün reaksiyanın enerjisi bu radikalın nisbi stabil və dönən olmalarının öyrənilməsi üçün təyin olunmuş, onların aktivasiya səddləri isə o-ksilolun oksidləşməsinin energetik əlverişli yollarının qiymətləndirilməsi üçün analiz edilmişdir. Nəzəri tədqiqatların nəticələri OH[•] o-ksilola birləşdikdə o-ksilol-OH adduktunun ipso, meta və para –izomerlərinin əmələ gəldiyini göstərir ki, bu izomerlərin sırasında ipso o-ksilol adduktu daha stabildir. Burada oksigenin oksilen-OH adduktlarına əlavə olunmaqla o-ksilolun peroksidradikallarını əmələ gətirdiyi gözlənilir. Sonra peroksid radikalı həlqəni qapadaraq bitsiklik radikalın yaranmasına səbəb olur. Enerjinin nisbətən kiçik qiymətlərində, çox ehtimal ki, o-ksilolun bitsiklik radikalının izomerləşməsi baş verir və daha stabil epoksid radikalı yaranır, bu O₂ –nin birləşərək bitsiklik peroksidradikalları əmələ gətirmək prosesi ilə

rəqabət aparır. Bu tədqiqatda, həmçinin, ozonun, toksiki məhsulların və təkrar üzvi aerozolların əmələ gəlməsinin fotokimyəvi potensialının qiymətləndirilməsi üçün termokimyəvi nəticələrdən istifadə edilir.

Müəlliflər tərəfindən [161] 4-xlorfenolun suda tam mineralaşması məqsədilə TiO_2 saxlayan oksigenlə doymuş məhlulda fotokatalitik yolla onun fotooksidləşməsinin aparılması təklif edilmişdir. Bu bölünmə prosesinin kimyəvi yolları çox mürəkkəb olduğundan, göstərilən işdə yalnız hidroxinonla başlayan prosesə baxılır. $\text{C}_1\text{--}\text{C}_2$ –rabitəsinin azacıq bölünməsinə baxmayaraq, 1,2,4- benzotriolun alınması ilə gedən hidrosilləşmə ilkin mərhələ sayılır. 1,2,4- benzotriolun $\text{C}_1\text{--}\text{C}_2$ və ya $\text{C}_3\text{--}\text{C}_4$ –rabitələrinin oksidləşmə ilə parçalanmasının nəticəsində atsiklik birləşmələrin birinci əsas qrupu yaranır. Bu proses birelektronlu oksidləşmənin və superoksidlə tutulmanın nəticəsində baş verir. Həmçinin, bir çox nisbətən kiçik birləşmələr təhlil edilmiş və onların alınması yolları verilmişdir.

Digər ədəbiyyat mənbəyinə [162] şüalandırılmış və şüalandırılmamış fenol birləşməsinin UB-spektrləri analiz edilərək, şüalanmadan sonra əmələ gələn və aromatik peroksiradikalın yaranmasında iştirak edən keçid hissəcikləri müəyyən edilmişdir. Oksigen əlavə etdikdən sonra UB- udma spektrində udma zolağının intensivliyi artır ki, müəlliflər bunu $\text{HO-C}_6\text{H}_6\text{--}\text{O}_2$ peroksiradikalın əmələ gəlməsi ilə izah edirlər. Bu radikalların atmosfer təzyiqində yaranması aromatik karbohidrogenlərin oksidləşməsində əsas pillə hesab edilir. Alınan peroksiradikallar tsiklləşmə, həlqənin fragmentlənməsi proseslərində iştirak edir və məsələn, qlialdehid və digər karbonil birləşmələrinin əmələ gəlməsinə səbəb olurlar ki, bunlar aparılan spektral tədqiqatlarda müşahidə edilmişdir.

TiO_2 -nin səthində baş verən mürəkkəb fotokatalitik mexanizmlərin izahı üçün oksigen-18 izotop etiketləmə metodunun necə güclü bir vasitə ola biləcəyi haqqında məlumat [163] verilir. Burada oksigen-18 izotop etiketləmə metodunun üç tipik fotokatalitik reaksiyaya tətbiqi müzakirə edilir: 1) aromatik birləş-

mələrin fotokatalitik hidrosilləşməsinə; 2) TiO_2 -nin səthində aril həlqələrinin oksidləşməklə parçalanmasına; 3) doymuş karbon turşularının fotokatalitik dekarboksilləşməsinə. Müəyyən edilmişdir ki, molekulyar oksigenin oksigen atomları bu reaksiyaların üçündə də müvafiq məhsulların sulu məhlullarına daxil edilə bilər, lakin bu halların hər birində birləşmə yolları tamamilə fərqlidir. Hidrosilləşmə prosesi üçün O_2 -nin O atomunun keçiricilik zonasının elektronlarının tərəfindən O_2 -nin aktivləşdirilməsi vasitəsilə daxil edildi göstərilmişdir.

TiO_2 anatazinin (0 01), (10 0) və (01 0) səthində xlorbenzol (XB) molekulunun adsorbsiyası və fotoparçalanması SCF MO, MSINDO yarımempirik metodlarının köməyi ilə tədqiq edilmişdir [164]. Səth iki doymuş klasterlə ($\text{Ti}_{21}\text{O}_{58}\text{H}_{32}$ və $\text{Ti}_{36}\text{O}_{90}\text{H}_{36}$) modelləşdirilmişdir. XB-nin TiO_2 (0 10) və (10 0) səthinə perpendikulyar dissisiativ adsorbsiyası bu halda stabilliklərin müqayisə oluna biləcəyini göstərmişdir ki, bu (0 01) səthindəki stabillikdən olduqca yüksəkdir. Həyəcanlandırılmadan sonra baş verən fotoparçalanmanın suyun köməyi ilə olan mərhələsində oksigen tipli kimya aktiv iştirak edir. Həlqənin O_2 anion radikalından asılı olaraq dioksetan aralıq maddəsi vasitəsilə açılması mexanizminin termodinamiki baxımdan çox əlverişli olduğu müəyyən edilmişdir.

Geyd etmək lazımdır ki, fotodissosiasiya prosesləri molekulların spektrlərində tam udma spektral sahələrinin meydana çıxmasına səbəb olur, bu zaman maddə tərəfindən işığın udulması kvant mexanikasının qanunlarına tabe olmur.

1.24. Polimerlərdə baş verən fotooksidləşmə prosesləri

Polimer maddələrin fotooksidləşməsi onların səthinin oksigen və ozonun iştirakı ilə deqratasiyasıdır. Bu effekt UB- və ya süni işıq şüalarının enerjisinin hesabına yüngülləşir. Bu proses polimerlərin aşınması üçün vacib faktordur. Polimerlərin fotook-

sidləşməsi onun strukturunda kimyəvi dəyişikliklərə səbəb olur ki, bunun nəticəsində onun molekul çəkisi azalır ki, bu da materialın kövrək olmasına gətirir (zəncirin uzunluğu, gərilməsi, zərbəyə davamlılıq azalır). Fotooksidləşmə polimer səthinin rənginin solmasına, səthin hamarlığının azalmasına səbəb olur. Fotooksidləşmə effektini yüksək temperatur və gərginliyin lokallaşması daha da artırır [165-167].

Polimer maddələrdə destruksiya prosesi həm işığın təsiri altında, həm də qaranlıqda gedə bilər [168]. Bu sahədə bir çox tədqiqat işləri praktiki baxımdan vacib məsələ olan işığa qarşı polimerlərin stabilliyinin proqnozlaşdırılmasına və idarə edilməsinə və həmçinin, fundamental problemin- polimerlərin fotooksidləşmə proseslərinin mexanizmlərinin və bu prosesin əsas mərhələlərinin, miqdarı xarakteristikaların öyrənilməsinə həsr olunmuşdur.

Polimerlərin fotooksidləşməsinə həsr edilən ilk işlər qazfəzalı kinetik məlumatların əsasında, sonra isə mayefazalı oksidləşməyə analogi olaraq öyrənilmişdir. Mayefazalı oksidləşmə prosesi uyğun qazfəzalı prosesə nisbətən polimerlərin fotooksidləşməsinə daha yaxşı izah etməyə imkan verir. Lakin mayefazalı fotooksidləşmənin əsasında bərk polimerdə qəfəs effektinin və sərbəst valentliyin dəyişməsinin başa düşülməsi mümkün deyil. Hal-hazırda bir sıra faktlar toplanmışdır ki, onları mayefazalı təsəvvürlərin çərçivəsində izah etmək mümkün deyil, bunlar bərk maddələrə aid spesifik xüsusiyyətlərdir.

Polimerlər mayelərdən onunla fərqlənirlər ki, polimerlərdə mayelərdəki kimi reagentlərin qarışığı yoxdur. Polimerin reagentlərinin və reaksiya mərkəzlərinin hərəkəti mayelərdəkinə nisbətən daha yüksək potensial maneə ilə məhdudlaşır. Polimerlərin fotooksidləşməsinin kimyəvi mexanizmi singlet oksigenlə əlaqədar olub, zəncirvari reaksiyalar ardıcılığı ilə gedir. Bu fotooksidləşmə polimer maddələrin rənginin dəyişməsinə, onların qocalmasına səbəb olan ən mühüm prosesdir. Geyd etmək lazımdır ki, rəngin dəyişməsi mürəkkəb kimyəvi prosesdir ki, buraya müxtəlif funksional qrupların və aromatik nüvənin iştirakının olduğu çoxsaylı reaksiyalar daxildir.

Müasir təsəvvürlərə görə polimerlərin oksidləşməsi radikal-zəncirvari degenerasiya – şaxələnmə prosesidir, onun əsas mərhələləri oksidləşmə zəncirinin yaranması, onun davam etməsi və qırılması, zəncirin davam etmə prosesində şaxələndirici maddənin (hidroperoksidlərin) yaranması və onun üzərində zəncirin şaxələnməsinin əmələ gəlməsidir.

Fotoliz zamanı polimer zənci boyunca və ya onun sonunda oksigentərkibli birləşmələr - aldehidlər, ketonlar və karbon turşuları qenerasiya olunur. Fotooksidləşmə reaksiyalarının baş verməsi makromolekullarda xromofor qrupların olması ilə əlaqədardır. Fotooksidləşmə prosesi termiki destruksiya ilə eyni zamanda baş verə bilər və bu hər iki effektin bir-birini sürətləndirmə qabiliyyəti vardır.

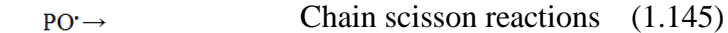
Polimerlərin fotooksidləşmə reaksiyalarına parçalayıcı, tiki-ci və ikinci (təkrar) oksidləşmə reaksiyaları daxildir. Fotooksidləşmə prosesinin aşağıdakı mərhələlərinə baxmaq olar:

İlkin mərhələ: fotonların udulmasının nəticəsində sərbəst radikallar əmələ gəlir.

Coxalma: Sərbəst radikallar oksigenlə qarşılıqlı təsirdə olaraq polimer peroksid radikallarını (POO^{\bullet}) yaradır. Bu polimer molekulu ilə qarşılıqlı təsirə girərək, polimer hidrksidlərini qenerasiya edir və yeni polimer alkil radikalları (P^{\bullet}) əmələ gəlir.

Şaxələnmə: Fotolizin hesabına polimer oksigen radikalları (PO^{\bullet}) və hidrksil radikalları (HO^{\bullet}) yaranır.

Zəncirvari proses dayanır: tikilmə müxtəlif sərbəst radikalların bir-biri ilə reaksiyasının nəticəsində olur.



Burada PH = polimer; P^\bullet - polimerin alkil radikalı; PO^\bullet - polimerin oksid radikalı (alkoksi polimer radikalı); POO^\bullet - polimerin peroksid radikalı (polimerin alkilperoksid radikalı); HO^\bullet - hidroksil radikalı; $POOH$ – polimerin hidroperoksididir.

Uzun müddət polimerlərin fotooksidləşməsinə hidroperoksid mexanizmi ilə gedən qaranlıq termiki oksidləşməyə analoji olaraq baxılmışdır. Fərqli cəhət yalnız zəncirin yaranma mərhələsi, oksigenin udulma kinetikasi və fiziki effektlər hesab edilirdi. Lakin, bəzi polimerlərin fotooksidləşməsi prosesində zəncirin yaranma mexanizmi və prosesin kinetikasi kimi fərqli cəhətlərdən başqa, həm də, zəncirin davam etmə mərhələsində ilkin molekula nisbətən daha fotohəssas olan intermediatların əmələ gəlməsi də mümkündür. Bu intermediatların fotokimyəvi reaksiyaları həm prosesin ümumi istiqamətini olduqca dəyişdirir, həm də əmələ gələn son məhsulların çıxımına təsir edir. Bu səbəbdən polimerlərdə fotooksidləşmə proseslərinin tədqiqi zamanı əmələ gələn intermediatların fotosensor xassələrinin və onların iştirak etdiyi əsas reaksiyaların miqdarı parametrləri (kvant çıxımları) haqqında məlumatların öyrənilməsi böyük əhəmiyyət kəsb edir.

Kvant çıxımları arasında əsas parametr oksigenin udulmasına görə olan kvant çıxımıdır (φ_0), o fotooksidləşmənin birbaşa miqdarı xarakteristikasıdır. İlkin, inisiasiya olunaraq əmələ gələn birləşmələrin (aralıq birləşmələrin) və son məhsulların kvant çıxımlarını müqayisə etməklə, hər bir reaksiyanın ümumi prosesdə dəyərini qiymətləndirmək və oksigenin udulmasına görə kinetik zəncirin uzunluğunu müəyyən etmək olar (oksigen üzrə balansı bilmək lazımdır).

Boya və piqmentlər kimi fotostabilizatorların (UB-absorberlərin) polimerə əlavə edilməsi onun fotooksidləşməsini minimuma endirmək üçün tətbiq edilən üsullardan biridir. Antioksidantlar fotooksidləşmə prosesində əmələ gələn hidroperoksidlərin inhibirləşdirilməsi üçündür. Polimer materiallara boya və piqmentlərin əlavə edilməsi onların rənginin dəyişməsinin qarşısını alır, polimerin deqratasiya etmə sürətini azaldır. Məsələn, Cufalosianin boyası deqratasiyaya qarşı stabilləşməyə kömək edə bilər, lakin o fotokimyəvi qocalma kimi digər hallarda faktiki

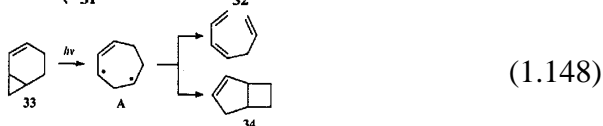
olaraq deqratasiyanı sürətləndirə bilər. Bu oksidləşmə reaksiyasının getmə mexanizminə təsir edir. Sensibilizasiya zamanı elektron keçidi prosesində həyəcanlanmış Cu-ftalosianın polimer materialından elektronları çəkərək Cu-Ph anion-radikalını və polimer kation radikalını yaradır. Bu növ radikallar oksigenin iştirakı ilə aromatik həlqənin oksidləşməsinə səbəb ola bilər.

Digər tərəfdən, polimerləri, məsələn, poli (etilen-naftalat) – PEN-ı fotooksidləşmədən qorumaq üçün onun üzərinə sink oksidi təbəqəsi çəkilir, bu təbəqə oksigenin diffuziyasının qarşısını alır. Sink oksidi, həmçinin, oksidləşmə prosesinin və Günəş işığının təsirindən polikarbonatın saralmasının qarşısının alınması üçün də tətbiq edilir [165–167]. Polimer kimyasında polimerlərin işığa qarşı stabilliyi məsələsindən başqa, aktual problemlərdən biri də onların təkrar emalı problemi, polimer tullantılarının miqdarının azaldılması və utilizasiyasıdır. Bu səbəbdən fotooksidləşmənin mexanizmini bilmək həm polimerlərin destruksiyasının qarşısının alınması üçün mümkün olan müdafiə metodlarını (elementar səviyyədə) axtarmağa və həm də polimer tullantılarının məhv edilməsi üçün olan səmərəli sensibilizatorları seçməyə imkan verir. Həmçinin, yeni polimer materiallar sintez edilir və buraxılır, məlum polimerlərin modifikasiyası aparılır. Polimerlərin (polietilen, etilenin sopolimeri və karbon oksid, polistirol) fotodestruksiyası və stabilləşdirilməsi aktual bir problem olaraq qalır.

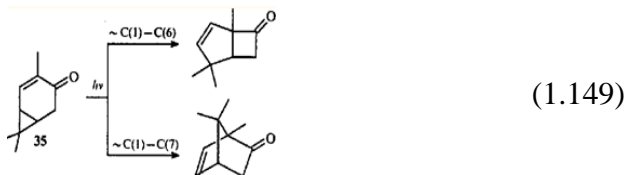
III. Radikal mexanizmlə baş verən “strukturun yenidən qruplaşması”

Karan sırası monoterpenoidlərin radikal yenidən qruplaşması, qaydaya görə, fotokimyəvi reaksiyalar zamanı baş verir. Belə birləşmələrin fotokimyəvi çevrilmələri ətraflı öyrənilmişdir [169]. 3- Karenin üçün şüalanma zamanı yenidən qruplaşma müşahidə edilməyib. Lakin onun fotokimyəvi oksidləşməsi zamanı üç hidroperoksid əmələ gəlir [170]. İzomer 2-karen sensibilizatorun iştirakı ilə yenidən qruplaşaraq 1,4,4-trimetilbitsiklo [3.2.0] hept-2-en maddəsi əmələ gətirir ki, ondan qrandizolun sintezində istifadə edilir [171, 172]. Burada yenidən qruplaşmanın mexanizminə baxılmayıb, lakin ədəbiyyatda oxşar birləşmə-

nin – 2- norkarenin sintezi (33) üçün uyğun mexanizm verilmişdir [173]. (33) birləşməsinin şüalandırılması zamanı əsas məhsul sis-hepta-1,3,6-trien olmuşdur ki, bu da $[2\pi+2\omega+2\sigma]$ - prosesinin üstünlük təşkil etdiyini göstərir. Az miqdarda bitsiklo[3.2.0]-hept-2-enin (34) əmələ gəlməsi ümumi yedditsiklli biradikal intermediatın A təklif edilməsinə imkan verdi:

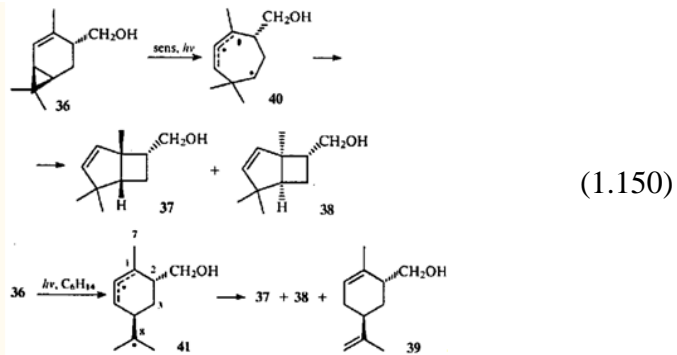


Belə bir fikir də mövcuddur ki, bəzi karan terpenoidlərinin şüalanması zamanı bitsiklo [3.2.0 heptan skeletli birləşmələrin əmələ gəlməsi fotoinduksiya olunmuş siqmatrop yenidən qruplaşma kimi baş verə bilər [169,174]. Bu ehtimal ketondan (35) paralel olaraq bironen strukturunun əmələ gəlməsi faktını da bir daha təsdiq edir:

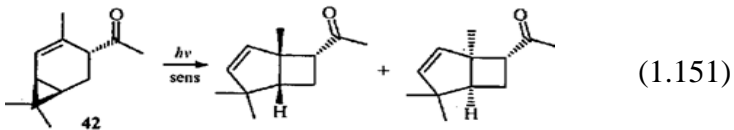


Ketonun (35) yenidən qruplaşma mexanizmi öz təsdiqini dolayısı yolla 4-hidroksimetil-2-karenin (36) yüksək təzyiqli civə lampası ilə şüalandırılması ilə alınan nəticədə tapmışdır: sensibilizatorun iştirakı ilə yalnız bitsiklik stereoizomer spirtlər (37) və (38) əmələ gəlir, heksanda birbaşa şüalanma zamanı, həm də, monotsiklik spirt (39) yaranır. Bu reaksiyanı tədqiq edən Kropp allil-radikalların əmələ gəlməsinə əsaslanaraq 1,3- konyuqə sistemlə oxşarlığı təhlil etmişdir. Burada həm «daxili», həm də «xarici» rabitələrdən biri üzrə homolitik bölünmə mövcuddur. Sensibilizatorun tətbiq edilməsi mo-

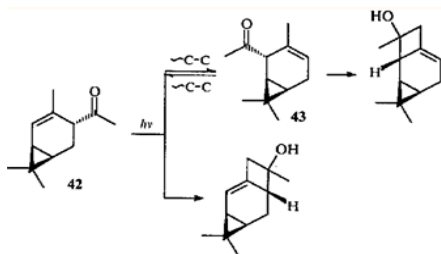
lekulun triplet hal vasitəsilə biradikala (40) çevrilməsinə səbəb olur ki, bu zaman ən zəif rabitə qırılmış olur. Həyəcanlanmış sinqlet halında molekul daha böyük enerjiyə malik olur ki, bu birləşmənin strukturunda mümkün olan hər iki rabitənin qırılmasına gətirir. Bu halda C(1) – C(7) rabitələrinin yerlərini dəyişməsi deyil, qırılması baş verir. Göründüyü kimi, radikalın (41) C(1) və C(8) atomları arasındakı məsafə biradikalın (40) cütləşməmiş elektronları olan atomları arasındakı məsafədən böyük olduğundan, onların arasında yeni rabitənin yaranması və rekombinasiya prosesi mümkün deyil (çünki bu bornan skeletinin əmələ gəlməsinə səbəb olardı).



4-Asetil-2-karenin (42) sensibilizatorun iştirakı ilə şüalandırılması bitsiklo [3.2.0] heptan (43) strukturlu birləşmələrin yaranmasına gətirir, belə ki, hidroksimetil qrupunun asil qrupu ilə əvəz edilməsi reaksiyanın mexanizminə təsir etmir:



Lakin ketonun (42) sensibilizatorun iştirakı olmadan şüalandırılması prinsipial olaraq digər yeni qruplaşmaya səbəb olur: 1,3-asil yerdəyişməli birləşmə (2-asetil- 3-karen (43)) və reaksiya mühitində olan hər iki ketondan (43) tritsiklik spirtlər – Norrişə görə II tip tsiklləşmə məhsulları əmələ gəlir.



(1.152)

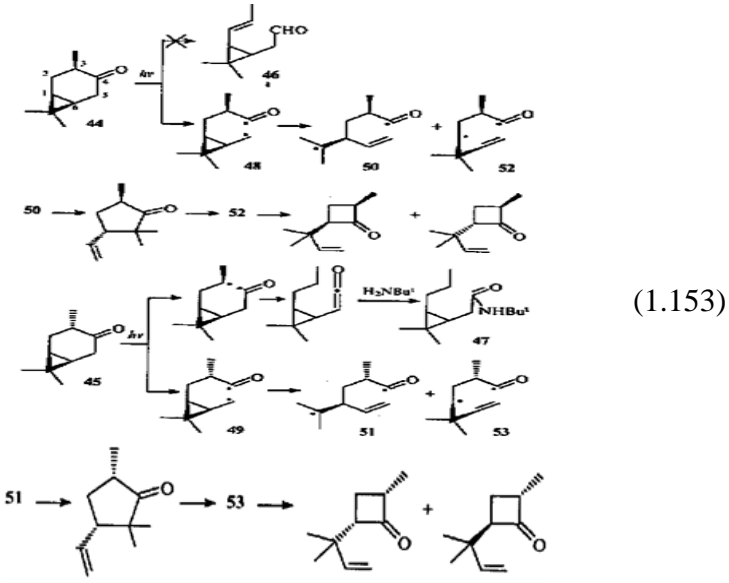
Şüalanma zamanı *sis*-(44) və *trans*-4-karanonlar (45) özlərini heç də adi bir şəkildə aparmırlar. Lakin molekulun quruluşu C(3) – C(4) və C(4) – C(5) rabitələrinin Norrişə görə II tip parçalanmasını həyata keçirməyə imkan verir, *sis*-karanonun (44) fotoçevrilmə məhsulları arasında yalnız C(4) – C(5) rabitəsinin bölünməsinin nəticəsində alınan birləşmələrə rast gəlmək olur.

Nəzərdə tutulmasına baxmayaraq, aldehidin (46) əmələ gəlməsini və ketonun (45) epimerizasiyasını müşahidə etmək mümkün olmamışdır. Lakin, sonuncunun *tret*butilaminin iştirakı ilə şüalandırılması zamanı reaksiya məhsullarının sırasında az miqdarda (>1%) amid (47) tapılmışdır. Bu azacıq da olsa C(3) – C(4) rabitəsinin homolitik parçalanmasını göstərir. Formal olaraq ketonların – (44) və (45) özlərini fotokimyəvi baxımdan belə aparması β,γ- doymamış ketonların yenidən allil qruplaşmasına olduqca bənzərdir. Kropp müəlliflərlə birlikdə karanonların- (44) və (45) fotokimyəvi olaraq yenidən qruplaşmasını onun tsiklopropil analogunun fotokimyəvi yenidən allil qruplaşması kimi hesab edir [175]. Lakin β,γ- doymamış ketonlar halında reaksiya dönən olduğu halda, (44) və (45) ketonları olduqda dönən deyil. β,γ- doymamış ketonlara analogi olaraq karbon rabitələrinin α – bölünmə istiqamətini “allilin” təsiri səciyyəlidir, bu təsir induktivdir və ya qoşma effektin hesabına C(4) – C(5) rabitəsinə zəiflədir. Əmələ gələn radikallarda – (48) və (49) C(1) – C(6) rabitələri açılmalıdır.

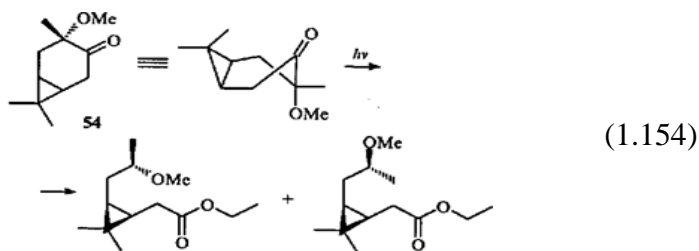
Reaksiya məhsulları sırasında tsiklopentanon və tsiklobutanonların nisbəti (3:1) əsasən daha çox əvəz edilmənin baş verəcə-

yi C(6) – C(7) rabitəsinin açıldığını və üçlü (50, 51) və ikili (52,53) radikalların nisbi stabilliyini göstərir.

β,γ -doymamış ketonların yenidən allil fotokimyəvi qruplaşmasının analoqları olan tsiklopropillərdən daha bir fərqi var. Belə ki, yenidən allil qruplaşması uyğun gələn proses hesab edilir. Lakin karanonların (44) və (45) çevrilməsi belə bir proses ola bilməz. Buna epimer tsiklobutanonların əmələ gəlməsini misal göstərmək olar.

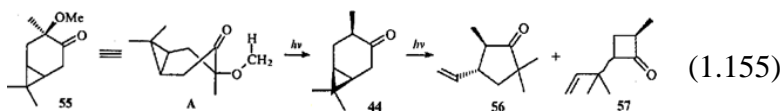


Karan sırası terpenoidlərin fotokimyəvi olaraq yenidən skelet qruplaşmasının istiqaməti əvəzedicilərin orientasiyasından asılıdır: etanolunda *trans*-3-metoksi-4-karanonun (54) birbaşa şüalandırılması altıüzvlü tsiklin C(3) –C(4) rabitəsi üzrə açılmasına (bu β,γ -tsiklopropilketonlar üçün olduqca nadir hallarda baş verir) və etanolun birləşməsinə səbəb olur.



Ekvatorial metoksi qrupa malik olan *sis*- 3 –metoksi- karanon (55) halında yalnız Norrişə görə II tip xaric etmə və karanonun (44) əmələ gəlməsi müşahidə edilir; tələb edilən müstəvi altüzvlü keçid halı (KH) asanlıqla əldə edilir və ketonun (44) yaranması C(3) – C(4) rabitəsinin qırılması ilə müvəffəqiyyətlə rəqabətdədir.

İşığın təsiri altında ketonun (44) strukturunda C(4) - C(5) rabitəsi homolitik bölünməyə məruz qalır və β, γ – tsiklopropil-ketonlar üçün xarakterik olan yeni homoallil qruplaşma baş verir. Bu zaman tsiklopentanon (56) və tsiklobutanon (57) birləşmələri əmələ gəlir.



Beləliklə, işığın təsiri altında karan sırası monoterpeneoidlərin yenidən qruplaşmasını iki qrupa ayırmaq olar: xromofor kimi karbon skeletinin elementləri – tsiklopropan və ikiqat rabitənin iştirakı ilə olan yeni qruplaşma və xromofor kimi funksional əvəzedicinin olduğu yeni qruplaşma. Sensibilizatorun tətbiqi birinci tip yeni qruplaşmaya səbəb olur ki, bu zaman bitsiklo [3.2.0] heptan törəmələri əmələ gəlir. Sensibilizatorun iştirakı olmadan şüanın təsiri, qaydaya görə, ikinci tip yenidən qruplaşmaya gətirir, bu zaman böyük və kiçik tsikllərin parçalanması, böyük tsiklin yıqılması və ya tritsiklik strukturun yaranması mümkündür. Hər bir konkret halda reaksiyanın getmə istiqaməti xromofor olan əvəzeicinin yeri və təbiəti ilə müəyyən edilir.

FƏSİL II

YER SƏTHİNDƏ GEDƏN FOTOOKSİDLƏŞMƏ PROSESLƏİİ

Məlumdur ki, Yer Planeti müxtəlif funksiyalı bir sıra təbəqələrdən ibarətdir. **Litosfer**- Yerin xarici bərk örtüyü olmaqla iki təbəqədən təşkil olunmuşdur: qranit daxil olmaqla çöküntü süxurlarının əmələ gətirdiyi yuxarı və aşağı bazalt təbəqədən. **Hidrosfer**- bura bütün okean və dənizlər (Dünya okeanı) (Yer planetinin 71%-ni təşkil edir), həmçinin, çay və göllər daxildir. Okeanın dərinliyi orta hesabla 4 km-dir, bəzi yerlərdə o 11 km-ə çatır.

Atmosfer – litosferin və hidrosferin üzərindəki təbəqə olub, hündürlüyü 100 km-ə çatır. Onun aşağı təbəqəsi (15 km) troposfer adlanır ki, ona havada asılıqan şəkildə olan su buxarları daxildir, bu buxarlar planetin səthinin qeyri-bərabər qızmasının nəticəsində yerini dəyişir. Troposferin üzərində **stratosfer** təbəqəsi yerləşir. Bu iki təbəqənin sərhəddində şimal şəfəqi olur. Stratosferdə 45 km hündürlükdə həyat üçün təhlükəli olan ozon təbəqəsi, kosmik və qismən də ultrabənövşəyi şüalar mövcuddur. Daha yuxarı qatda olub, ionlaşmış atomlardan ibarət olan yüklənmiş qaz təbəqəsi **ionosfer** adlanır.

Yer sferasında biosferin xüsusi yeri var. Biosfera onda yaşayan bütün canlılarla: mikroorqanizmlər, bitkilər və heyvanlarla birlikdə geoloji təbəqədir. Ona litosferin yuxarı hissəsi, tam olaraq hidrosfer və troposfer təbəqələri və stratosferin aşağı hissəsi (həmçinin, ozon təbəqəsi) daxildir.

Atmosferdə, yalnız, cəmi $4 \cdot 10^{-7}$ həcm.% ozon vardır ki, onun hesabına həyat yaranıb, davam edir.

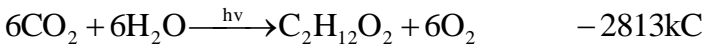
Biosferdə maddələrin və enerjinin arasıkəsilmədən dövrü baş verir və bu dövrdə, adətən, eyni elementlər: hidrogen, oksigen, karbon, azot və kükürd iştirak edir. Bu elementlər cansız təbiətdən bitkilərə, onlardan isə heyvan və insanlara keçir. Onlar yaşama dövründə yüz milyon illərlə mövcuddur ki, bunu izotop analizin nəticələri sübut edir. Göstərilən bu beş element biofil

(həyatsevən) adlanır, lakin bu söz onların bütün izotoplarına deyil, yalnız yüngüllərinə aiddir. Belə ki, hidrogenin üç izotopundan (^1H , ^2H , ^3H) yalnız ^1H , oksigenin üç təbii izotopundan (^{16}O , ^{17}O , ^{18}O) ancaq ^{16}O və karbon izotoplarından isə ^{12}C biofildir.

Karbonun həqiqətən Yer planetində həyatın yaranmasında rolu böyükdür. Hesab edilir ki, yer qabığı əmələ gələn zaman karbonun bir hissəsi karbid tipli minerallar şəklində onun dərin təbəqələrinə keçib, digər hissəsi isə CO şəklində atmosfer tərəfindən udulub. Planetin formalaşmasının müəyyən mərhələsində temperaturun aşağı düşməsi CO-nun su buxarı ilə qarşılıqlı təsirinə səbəb olmuş və $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} = \text{H}_2 + \text{CO}_2 + 10\text{kkal}$ reaksiyası getmişdir.

Beləliklə, Yer üzərində maye suyun meydana çıxdığı zamandan etibarən atmosferdə karbon karbon qazı şəklində mövcuddur. Atmosferin karbon qazı bitkilər tərəfindən mənimsənilir və qida vasitəsilə heyvanların orqanizminə daxil olur. Bitki və heyvan qalıqlarının qismən mineralaşmasının nəticəsində müəyyən miqdarda karbon, həmçinin, Yer in səthinə və onun dərinliyinə və atmosfərə daxil olur.

Sensibilizator kimi xlorofilin iştirakında karbon iki oksid və suyun müxtəlif fotosintez reaksiyaları böyük maraq kəsb edir. Bu reaksiyaların nəticəsində müxtəlif karbohidratlar və oksigen əmələ gəlir. Günəş şüasının təsiri altında qlükozanın əmələ gəlməsi tənliyini belə yazmaq olar:

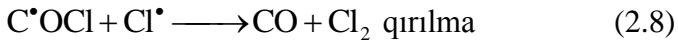
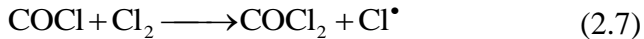
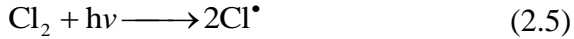


Təbiət bu reaksiya vasitəsilə sərbəst oksigen əmələ gətirməklə, nəinki, orqanizmlərin həyat fəaliyyəti üçün mənbənin yaranmasına səbəb olur, o həm də yer üzərindəki bütün canlıları ultrabənövşəyi şüanın məhvedici təsirindən qoruyur. Atmosferin yuxarı təbəqələrində oksigen ~ 200 nm-də şüanı udur və ultrabənövşəyi şüanın qarşısını alan qoruyucu ozon təbəqəsini yaradır. Ozonun əmələ gəlmə reaksiyalarını belə yazmaq olar:



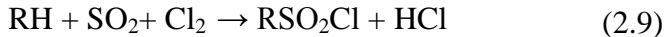
Göstərilən reaksiyanın kvant çıxımı 3 bərabərdir, yəni hər bir düşən kvanta görə üç oksigen molekulu udulur.

Fotokimyəvi prosesin nəticəsində karbon oksidi və xlorndan fosgenin alınması böyük maraq kəsb edir: proses zəncirvaridir və aşağıdakı mərhələlərdən ibarətdir:



Son vaxtlar üzvi birləşmələrin fotokimyəvi çevrilmələri daha çox praktiki məna kəsb edir. Bununla əlaqədar olaraq, yuxarıda göstərilən fotoxlorlaşma reaksiyasından başqa, sulfoxlorlaşma reaksiyasını və polihalogenli birləşmələrin birləşməsini göstərmək olar.

Sulfoxlorlaşma prosesi ondan ibarətdir ki, atsiklik karbohidrogenlərə otaq temperaturunda işıq şüasının təsiri altında xlor və kükürd oksidi ilə təsir etdikdə sulfoxloridlər alınır və HCl qaz şəklində ayrılır. Bu proses yuyucu maddələrin və kationitlərin alınması məqsədilə aparılır. Proses aşağıdakı ümumi tənliklə ifadə oluna bilər:



Polihalogenli birləşmələrin, məsələn, CCl_4 –ün olefinlərə birləşməsi zamanı müxtəlif polihalogenli törəmələr alınır.

Perspektivdə fotosintez prosesindən sənaye miqyasında istifadə edilməsi böyük maraq kəsb edir. İndiyə kimi bütün kimyəvi proseslər istilik enerjisinin, yəni istiliyin köməyiylə gedirdi. Lakin istilik enerjisinin fotokimyəvi təsirlə əvəz etmək olarmı kimi belə bir sual meydana çıxır.

Hesablamalar göstərir ki, ultrabənövşəyi spektral sahədə işıq kvantlarının udulmasının nəticəsində molekulun enerjisi o qədər yüksəlir ki, bu enerji reaksiya qarışığının enerjisinə ekvivalent olaraq onun minlərlə dərəcəyə qalxmasına səbəb olur.

Qeyd etmək lazımdır ki, yuxarıda göstərilən sulfoxlorlaşma prosesi 40 il bundan əvvəl sənaye miqyasında tətbiq edilən ilk fotokimyəvi prosesdir.

2.1. Terpen və terpenoidlərin fotooksidləşməsi və ozonolizi

Uzun illərdir ki, terpenlərin oksidləşməsinin nəticəsində onların kimyəvi çevrilmə proseslərinə uğraması müxtəlif tədqiqatların əsas məqsədi olmuşdur, belə ki, məhz, oksigentərkibli terpenoidlər (spirtlər, aldehidlər və ketonlar, turşular və mürəkkəb efirlər) təbiətdə mövcuddur və ya onlar sintez yolu ilə əldə edilir. Oksigentərkibli terpenoidlərin onların sələflərindən əmələ gəlməsi həm elmi, həm də praktiki mənə kəsb edir. Terpenlərin oksidləşməsi reaksiyaları müxtəlif birləşmələrdə öyrənilmiş və onların oksidləşmiş törəmələrinin alınmasının bir çox prosesləri geniş məşabda sənaye miqyasında reallaşdırılmışdır.

Terpenlər doymamış birləşmələr üçün xarakterik olan bütün reaksiyalara girirlər. Terpenoidlər üçün, həmçinin, onların artıq malik olduqları funksional qrupların da oksidləşməsi reaksiyaları mümkündür. Doymamış terpen birləşmələri havanın oksigeni ilə asanlıqla oksidləşərək, hidroperoksidləri əmələ gətirirlər. Oksidləşmə ikiqat rabitəyə nisbətən α - vəziyyətdə gedir. Limonen bu reaksiyada limonen hidroperoksidi əmələ gətirir. Sonra alınan hidroperoksidlər uyğun gələn spirtlərə və aldehidlərə və ya ketonlara çevrilirlər. Göstərilən şəraitdə α - pinen verbenol və verbenonu əmələ gətirir ki, bu birləşmə yaxşı iyisi olduğundan parfümeriyada istifadə olunur.

Terpenoidlərin tədqiqi üzvi kimya ilə məşğul olan alimlərin diqqətini XIX əsrdə cəlb etmişdir: monoterpenlər asan əldə edildiyi üçün bütün diqqət ona yönəldilmişdi. Bu sinif birləşmələrdə izoprenoidlərin əsas kimyəvi prinsipləri (izopren qaydaları, təsnifatı, mevalon biosintezi) təyin edilmiş həmçinin, üzvi kimya sahəsində vacib kəşflər edilmişdir ki, bunlardan ən vaciblərindən

biri Vaqner-Meyerveyn yenidən qruplaşmasıdır.

Terpenoidlər yüksək reaksiyayagirmə qabiliyyətinə malikdir, onlar işığa qarşı olduqca həssasdırlar. Qızdırıldıqda asanlıqla izomerləşirlər, turş reagentlər olduqda bu proses xüsusilə asan baş verir. Onlar hidrogenlənmə və polimerlənmə reaksiyalarına girirlər.

Əmələ gələn molekulun izopren qalığının miqdarından, izopren vahidlərinin sayından asılı olaraq terpen və terpenoidlərin təsnifatı belədir:

1. C_5H_8 Hemiterpenlər İzopren
2. $C_{10}H_{16}$ Monoterpenlər Efir yağı
3. $C_{15}H_{24}$ Seskviterpenlər Efir yağı, acı
4. $C_{20}H_{32}$ Diterpen qətranları, retinoidlər
5. $C_{25}H_{40}$ Sesterterpen qətranları, saponinlər, steroidlər
6. $C_{30}H_{48}$ Triterpenlər Saponinlər
7. $C_{40}H_{64}$ Tetraterpenlər Karotinlər, ksantofillər $>8 (C_5H_8)_n$

Politerpenlər Kauçuklar

Fotokimyəvi proseslər sırasına, fotosintez reaksiyalarında aiddir; nəticədə yaşıl bitkilərdə karbon oksidi və sudan müxtəlif üzvi birləşmələr, xüsusilə də, karbohidratlar əmələ gəlir.

Lombar [176] müəyyən etmişdir ki, α –pinenin oksidləşməsinin nəticəsində əsasən polimer birləşmələri və müəyyən miqdarda spirt və ketonlar əmələ gəlir. Əmələ gələn polimer C–O rabitəsinin qırılmasının və dehidratlaşmanın nəticəsində p- simola kimi parçalanma qabiliyyətinə malikdir. Şenk, Eqqert və Denk [177] α –pinenin autooksidləşməsinin nəticəsində verbenolhidroperoksidin yarandığını göstərmişlər ki, o, adətən, digər tədqiqatçıların tərəfindən [178, 179] ayrılan verbenon və verbenolun sələfidir. Bundan başqa, pinenin hidratasiya yolu ilə epoksid törəməsi ayrılmışdır. Lakin yumşaq şəraitlərdə α –pinenin fotosensibilizasiya yolu ilə oksidləşməsi pinokarvilhidroperoksid verir (ikiqat rabitənin miqrasiyası üsulu ilə). Strukturun analogi olaraq yenidən qruplaşması sabinenin metilen mavisini ilə sensibilizasiyası yolu ilə fotooksidləşməsi zamanı baş verir.

Daha sonra α –pinenin autooksidləşməsi məhsulları daha dəqiq bölünüb tədqiq edilərək, bu reaksiyanın aralıq məhsulları-

nın hər üç hidropereksoxin olduğu göstərilmişdir. Lakin alınan ilkin məhsulun sonradan parçalanması getdiyindən onların miqdarı nisbətini təyin etmək mümkün olmamışdır. Ancaq, α -pinenin verbenon, trans-vervenol, trans-pinokarveol, trans-karveol, mirtenal və epoksid törəmələri ayrılmışdır [180].

Digər tərəfdən, α -pinenin nəm şəraitdə (suyun iştirakı ilə) özbaşına oksidləşməsinin nəticəsində sobrerolun alınması və sonra onun asanlıqla H_2O -nu itirməklə pinola çevrilməsi müəyyən edilmişdir.

Bitsiklik monoterpen olan 3-Karenin fotoksidləşməsindən ikili və üçlü spirtlərin qarışığı alınır ki, selektiv asetilləşdirmə aparmaqla bu qarışığın ayrılması mümkündür. Belə ki, 3-karenin molekulunda iki reaksiyaqabiliyyətli fraqment – ikiqat rabitə və tsiklopropan həlqəsi olduğundan (hər iki fraqment yüksək elektron sıxlığı ilə xarakterizə olunur) o elektrofil agentə qarşı yüksək reaksiya qabiliyyətlidir. 3-Karenin turşuların təsiri altında yenidən qruplaşmanın köməyiylə n- və m-mentan birləşmələrini əmələ gətirməsi yaxşı məlumdur [181]. Göründüyü kimi, bu halda tsiklopropan həlqəsi 2 və ya 3 karbon ionunu əmələ gətirməklə izolə olunmuş reaksiya mərkəzi rolunu oynayır. Bu zaman ikiqat rabitə kənarlaşdırılıb və karbon atomu ilə qarşılıqlı təsirdə deyildir, müsbət yükün miqdarı azdır. İonlar nukleofilin tutulması və ya protonların atılması yolu ilə stabilləşir.

Asetatın hidrolizi və sonra spirtin n-toluolsulfoturşunun iştirakı ilə piridinxlə xromatla oksidləşdirilməsi karenalin alınmasına səbəb olur, onun bərpası 3-karenin-10-ol verir. Mirtenal β -pinenin fotooksidləşməsindən alınır.

2-Karenin molekulu sensibilizatorun iştirakı ilə fotooksidləşmə prosesində yenidən qruplaşır və 1,4,4-trimetilbitsiklo [3.2.0] hept-2-en birləşməsi əmələ gəlir ki, ondan qrandizolun sintezində istifadə olunur [182].

Qeyd etmək lazımdır ki, fotosensibiləşmə yolu ilə oksidləşmə reaksiyalarının və bəzi bioloji oksidləşmə proseslərinin arasında oxşarlıq vardır. Bunu, çox ehtimal ki, bu proseslərdəki sinqlet oksigenin iştirakı ilə izah etmək olar.

2.2. Təbii peroksidlər və onların destruksiyası

Son illər üzvi peroksidlər tətbiq sahələrinə görə kimyaçı və mütəxəssislərin diqqətini cəlb edir. Onların, məsələn, malyariya və şişlər əleyhinə yüksək aktivliyə malik olması dərman birləşmələrinin hazırlanması sahəsində tətbiq edilməsinə geniş imkan yaradır. Hal-hazırda dünya üzrə malyariya xəstələrinin sayı 300-500 mln nəfərdir ki, bunlardan da hər il 1mln. insan dünyasını dəyişir.

Hazırda malyariyanın müalicəsi üçün tətbiq edilən təbii peroksid artemizindir. Lakin artıq tetraoksanlar, ozonidlər, trioksanlar kimi birləşmələr də alınmışdır ki, onların aktivliyi ya artemizinin aktivliyi ilə müqayisə olunacaq dərəcədədir, ya da ondan üstündür [183].

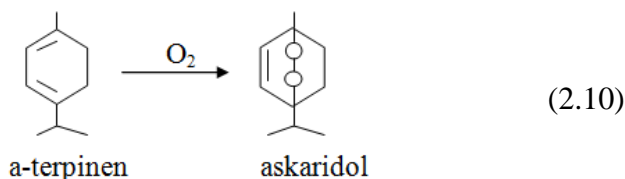
Peroksidlər, həmçinin, poliakrilatlar, polistirool və stirolları saxlayan kauçuklar, yüksək təzyiqliq polietilenləri kimi polimer materialların sənaye sintezində radikal polimerləşmə inisiyatorları kimi tətbiq edilir, həm də onlardan tikici reagentlər kimi istifadə olunur.

Təbiətdə üzvi peroksidlər – doymamış yağ sırası və terpenoid birləşmələrinin törəmələri olduqca geniş yayılmışdır [184, 185]. Onlar termiki stabil deyillər.

Qoşma dienlərdə dien sisteminin sonuna oksigenin birləşməsi ilə hidrogenperoksid alınır, bunu çox zaman hidrogen peroksidin fotooksidi adlandırırlar. Oksigenin birləşməsi ultrabənövşəyi şüanın təsiri altında sürətlə getdiyi halda, bu proses səpələn işığın təsiri altında yavaş gedir.

Tsiklik dienlər, politsiklikaromatik və heterotsiklik birləşmələrdə oksigen özünü Dils-Alder reaksiyasında dienofil kimi aparır və tsiklik peroksidlər əmələ gətirir. Belə reaksiyaya misal olaraq askaridolun a-terpinindən sintezini göstərə bilərik.

Fotokimyəvi oksidləşmə nəticəsində α -terpinindən askaridolun alınması sxemini belə yazmaq olar [186]:



Askaridola təbiətdə rast gəlmək olur və o sensibilizatorun, məsələn, xlorofilin iştirakı ilə a-terpinəndən alınır. Ədəbiyyat mənbələrində [187-189] göstərilədiyi kimi, askaridolun biosintəzi γ - terpinenin fermentativ oksid ləşməsi hesabına da gedə bilər ki, bu zaman rasemik maddə alınır. Rasemik askaridolu, həm də, γ - terpineni sinqlet oksigenlə oksidləşdirməklə almaq olur [190] Askaridol, öz növbəsində, 150°C temperaturda termiki parçalanmaya və fotolizə məruz qalmaqla izoaskaridola (psevdoaskaridol) çevrilə bilər. Askaridoldan, həmçinin, başqa artefaktlar da əmələ gəlir: γ - terpinen, parasimol və atsiklik trien.

Askaridol, demək olar ki, təbiətdə istiliyə qarşı davamlı olan yeganə maddədir. Bu endoperoksid həm nativ maddə, həm də artefakt ola bilər [188]. Bitkilərdən (*Chenopodium antelmenticum*) 1,5-4% -ə kimi askaridol alınır ki, ondan tibbdə və baytarlıqda istifadə edilir.

Terpenlər havanın oksigeni ilə peroksid və hidroperoksid alınana kimi oksidləşirlər. Müəlliflər [191] bəzi terpenlərin (3-karen, α – pinen) və onların oksidləşmiş formalarının (karenon 1, verbenon 2, verbenol 3) fotosensibilizasiya mexanizmlərinin bir çox faktorlarla (substratın strukturu, reaksiyanın aparıldığı həlledici və temperaturla) təyin olunduğunu göstərmişlər. Aşkar edilmiş qanunauyğunluqlar piretroidlərin və həşəratların inkişafında və boyun tənzimlənməsində sintez strategiyasının müəyyən edilməsi planında praktiki məna kəsb edir.

Peroksidlər hər şeydən əvvəl radikal homo və sopolimerləşmənin inisiatorlarıdır. Üzvi peroksidlər poliakrilatlar, polistirol və stiroltərkibli kauçuklar, yüksək təzyiqli polietileni kimi polimer materialların sənaye sintezində radikal polimerləşmə inisiatorları kimi öz aparıcı mənasını saxlayır, onlar, həmçinin, tikici

reagentlər kimi istifadə olunur [192]. Təbii mənşəli tsiklik olefinlərin (pinen, limonen, terpinolen) oksidləşməsi öyrənilmiş və bir çox hallarda hidroperoksidlər müəyyən edilməmişdir, lakin aparılan fotooksidləşmə reaksiyalarının tədqiqi onların adi mexanizmlə getdiyini göstərir.

2.3. Bitki və heyvan orqanizmində terpenlərin rolu

Bitkilərin həyat fəaliyyətində iştirak edən terpenlərin sayı on minlərlədir, lakin onların funksiyası hələ indiyə kimi tamamilə öyrənilməyib. Hesab edilir ki, terpen birləşmələri bitkiləri ətraf mühitin fəsadlarından və patogen mikroblar, göbələklər və həşəratlardan qoruyur.

Terpen birləşmələri mono-, bi- və tritsiklik olmaqla ayrı-ayrı siniflərə ayrılırlar [193]:

Monoterpenlərə

1. Atsiklik monoterpenlər:

mirsen (7-metil-3-metilen-1,6-oktadien);

osimen (3,7-dimetil-1,3,6- oktatrien);

alloosimen (2,6-dimetil-1,3,6 – oktatrien);

geraniol (trans-3,7-dimetil-2,6-oktadien-1-ol);

nerol (sis-3,7-dimetil-2,6-oktadien-1-ol);

linalool (3,7-dimetil-2,6- oktadien-3-ol);

sitral (3,7-dimetil-2,6-al)

2. Monotsiklik monoterpenlərə

limonen (1-metil-4-izopropenil-1-tsikloheksen);

terpinolen (1-metil-4-izopropeniliden-1-tsikloheksen);

α -terpinen (1-metil-4-izopropil-1,3-tsikloheksadien);

γ -terpinen (1-metil-4-izopropil-1,4-tsikloheksadien);

α -fellandren;

β -fellandren (1-metilen-4-izopropil-2-tsikloheksen);

silvestren (1-metil-3-izopropenil-1-tsikloheksen);

α -terpinoel, mentol, askaridol, menton, terpin birləşmələri

aiddir.

Bitsiklik monoterpənlərin quruluşunun əsasını tayan, karan, pinan, kamfan, izokamfan, fenxan, izobarnılan, pinan strukturları təşkil edir. Bu birləşmələrə 2-karen (3,7,7-trimetilbitsiklo [4.1.0] hept-2-en); 3-karen (3,7,7-trimetilbitsiklo [4.1.0] hept-3-en); α -pinen (2,6,6-trimetilbitsiklo [3.1.1] hept-2-en); β -pinen (2-metilen-6,6-dimetilbitsiklo- [3.1.1] heptan; kamfen (2,2-dimetil-3-metilenbitsiklo [2.2.1] heptan, həmçinin, borneol və izoborneol (endo və ekzo-1,7,7-trimetilbitsiklo [2.2.1] heptan-2-ol spirtlərini, kamforanı (1,7,7-trimetilbitsiklo [2.2.1] heptan-2-on) və fenxonu (1,3,3-trimetilbitsiklo [2.2.1] heptan-2-on) göstərmək olar.

Bitsiklik terpenlərin iki alitsikli və bir ikiqat rabitəsi vardır. Hidrogenləşmə prosesində onlar bir-birinin izomeri olan $C_{10}H_{18}$ tərkibli üç ilkin birləşməni əmələ gətirirlər: karan, pinan, kamfan.

3. Tritsiklik terpen və terpenoidlərə isə tetrasantanolu misal göstərmək olar. Tritsiklik terpenlərin strukturunda üç alitsikli vardır, ikiqat rabitələri yoxdur.

4. Vacib bitki pigmenti olan karotin (provitamin A) və likopin (pamidorun rəngini təyin edən karotinoid pigmenti) tetraterpenlərdir.

5. Kariofillen, β -bizabolen, α -qumulən seksviterpenlərə aiddir.

Seskviterpenlər təbiətdə geniş yayılmışdır, onlar bir çox bitkilərin adi komponentləridir: bitkilərə məxsus müxtəlif efir yağlarında və qətranlarda mövcuddur. Seskviterpenoidlərin təbii mənbələrdə az miqdarda olmasına baxmayaraq, onlar iyunin formalaşmasında mühüm rol oynayırlar və həşaratların, dəniz orqanizmlərinin, göbələklərin və mikroorqanizmlərin ekstraktlarının vacib komponentləridirlər. Bu səbəbdən adı çəkilən birləşmələr tədqiqatçıların daima diqqət mərkəzindədir.

Seskviterpenlərin də təsnifatı monoterpənlərdə olduğu kimi- karbon skeletinin tsiklləşmə dərəcəsinə görədir. Seksviterpenlərin sırasında birləşmələrin struktur variantlarının olduqca çox olması onların geniş tibbi-bioloji spektrə malik olmasını təmin edir. Bunlara bitki qarmonları, fitotoksinlər, feromonlar, fitoaleksinlər, repellentlər aiddir. Son zamanlar seksviterpenlərin peroksid törəmələri xüsusi marağa səbəb olmuşdur: malyariya

əleyhinə yüksək aktivliyə malik olan artemizin birləşməsinin tapılması oxşar struktura malik olan birləşmələrin axtarılması və sintez edilməsi üçün bir stimül rolunu oynayır [194].

Lakin hal-hazırda seksviterpenləri müəyyən tipə aid etmək üçün onların karbon skeletindən başqa, həm də, molekullarının fəza strukturunu nəzərə almaq lazımdır. Bitsiklik seksviterpenlər bu terpenlər sırasında ən çox yayılan terpenlərdir. Bitsiklik seksviterpenlər, digər terpenlər kimi, onlardakı funksional qruplardan asılı olaraq bir çox kimyəvi çevrilmələrə uğrayırlar. Bu ikiqat olefin rabitəsinin reaksiyalarıdır: halogenləşmə, turşuların iştirakı ilə hidratlaşma, Vaqner üsulu ilə müxtəlif oksidləşmə reaksiyaları. Bunlar qlikolların əmələ gəlməsinə, ikiqat rabitənin tam parçalanaraq uyğun turşuların yaranmasına və s. səbəb olur.

Həmçinin, hidroksil, keton və karboksil qruplarını saxlayan seksviterpenlər üçün dehidratlaşma, etirifikasiya və s. reaksiyalarla yanaşı, oksidləşmə reaksiyası da gedə bilər [193].

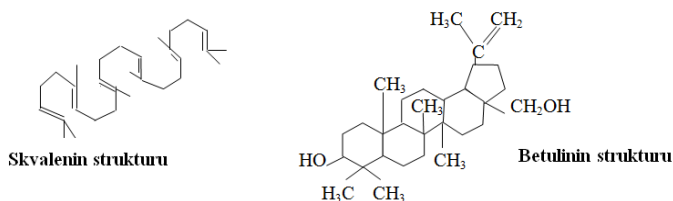
Terpen birləşmələri bitki orqanizmində gedən mübadilə proseslərinin aktiv iştirakçılarıdır, bunu onların yüksəkreaksiyaqabiliyyətli olmaları göstərir. Bəzi terpenlər bitki genlərinin aktivliyini tənzimləyir və onlar xromatofor sistemlərdir (xromatoforlar – pıqmentsaxlayan, işığı əks etdirən hüceyrələrdir). Bu növ terpenlər şüa enerjisini udaraq fotokimyəvi reaksiyalarda iştirak edirlər. Ayrı-ayrı terpenoidlərin karbon zənciri biosintez prosesində steroid hormonları, fermentlər, antioksidləşdiricilər, D, E və K-vitaminləri kimi bioloji aktiv birləşmələrin yaranmasının aralıq məhsullarıdır.

Uçan terpenoidlər bitkiləri qeyri-stabil buxarlanmadan və günəş radiasiyasından qoruyur. Bitkiləri terpenlərlə işləməklə onlardan suyun buxarlanmasını azaltmaq olar. Son vaxtlar bitkilərin həşəratlarla qarşılıqlı münasibətlərində terpenlərin böyük rolunun olduğu eksperimental olaraq sübut edilmişdir. Sekresiyalı terpenlər dad bilən və müəyyən həşəratları özünə cəlb edən attraktantlardır.

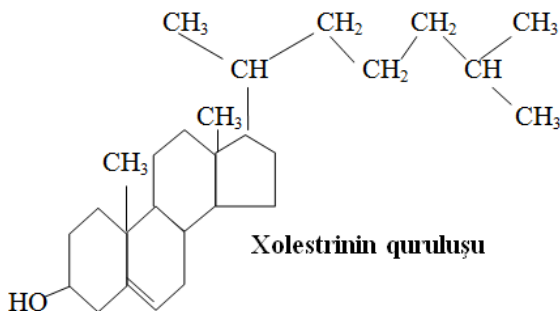
Həşəratlarla bitkilərin zədələndiyi örtük yeri təbii bitki düşmənlərini – həşəratları cəlb edən yer ola bilər, çünki bu bitki hissəsindən həşəratları cəlb edən uçucu birləşmələr bitkini tərk edir.

Bitki mənşəli bir çox hormonlar terpenoidlərə aiddir. Skvalen ($C_{30}H_{50}$) – atsiklik yarımdoymamış, molekul kütləsi 410,73 q/mol, qay. tem. $242^{\circ}C$ olan maye karbohidrogendir və bir çox üzvi həlledicilərdə həll olur. O triterpenoid və steroidlərin metabolizmində aralıq məhsuldur. Skvaleni, nəinki, bitkilər, həm də canlı orqanizmlər hazırlayır [193].

Bitki orqanizmlərində skvalen müxtəlif triterpen spirtlərinin, məsələn, cökə ağacının qabığında böyük miqdarda olan betulinin və sterinlərin biogenetik sələfidir.



Canlı orqanizmlərdə skvalenin metabolik çevrilməsinin son məhsulu xolesterolindir: $C_{27}H_{46}O$, molekul kütləsi 386, 654 q/mol, sıxlığı $1,07 \text{ q/sm}^3$ –dur. Bu birləşmə bərk kristallik maddə olub, olduqca lazımlı bioloji aktivlik xassəsinə malikdir.



Feromonlar canlı orqanizmlərdə sintez olunan və ətraf mühitə ifraz edilən bioloji aktiv maddələr olub, bu maddəni qəbul edən həşəratlarda bioloji şəkildə uyğun spesifik cavab reaksiyası

(xarakterik özünü aparma və inkişaf prosesi) yaradır. Məsələn, iyi feromonlarının ifraz edilməsi ilə həmin iyiyə həssas olan həşəratların cəlb edilməsi və məhvi mümkündür. Qeyd etmək lazımdır ki, hal-hazırda müxtəlif təsiredici qabiliyyəti olan feromonlar mövcuddur: cinsi, агрегационные, iz feromonları, həyəcan, ərazi nişanlayıcıları.

Bəzi həşəratlar (qabıqyeyənlər) öz feromonlarının sintezində ilkin maddə kimi məhdud miqdarda şam ağacının terpenoidləri yığınınından istifadə edirlər: sis və trans

verbenollar, amitinol, 2-metil-3-buten-2-ol; ipsenol, ipsqienol. Feromonların tərkibində çox az hallarda, həmçinin, mirtenol, mirtenal, qeraniol, verbenon, ipsidienon, insenon, mirsenal, β-fellandren, trans-pinokapveol kimi terpenoidlərə də rast gəlmək olur [195].

Yuxarıda göstərilən terpen sırası birləşmələrindən olan amitinol-2-metil-6-metilen-3,7-oktadien-2-ol mirsenin fotooksidləşmə prosesi vasitəsilə reduksiyası vasitəsilə sintez edilir.

Terpenoidlər bitkilərdə gedən mübadilə proseslərinin aktiv iştirakçılarıdır. Bəzi terpenoidlər bitki genlərinin aktivliyini tənzimləyərək, fotokimyəvi reaksiyalarda iştirak edir. Bir çox terpenoidlərin karbon zənciri steroid hormonların, xolestrinin, fermentlərin, D, E, K – vitaminlərinin biosintezində əsas aralıq məhsullardır.

2.4. Dəniz və göllərin səthinə tökülmüş neft maddəsində fotooksidləşmə

Fotoooksidləşmə dənizin səthinə tökülərək yayılan neft təbəqəsində gedən əsas prosesdir. Dənizə tökülən neft maddəsinin əsas hissəsi tez bir zamanda yayılaraq, onun səthində geniş bir sahəni əhatə edən neft ləkəsini əmələ gətirir. Bu proses dənizə tökülən neftin tarixi və potensial taleyi haqqında dəqiq məlumat

verir. [196] işində dəniz suyu səthindəki neft təbəqəsində əmələ gələn fotoməhsulların və qalığı karbohidrogenlərin tərkibinin tədqiqindən alınan nəticələr təhlil edilir. Bu işdə günəş işığının təsirinə məruz qalmış dəniz suyunun səthindəki İran neftinin malten fraksiyası tədqiq edilmişdir. Ultrabənövşəyi şüanın təsiri ilə aparılan tədqiqatlarda GC/MS və FT-IR metodlarından istifadə edilmiş və fotokimyəvi parçalanmaya qarşı doymuş karbohidrogenlərin olduqca stabil, aromatik karbohidrogenlərin isə xüsusilə həssas olduğu müəyyən edilmişdir. Aromatik birləşmələrin ölçüsünün böyüməsi və alkil əvəzölünmanın artması onları fotooksidləşməyə qarşı daha da həssas edir. Bu nəticə öz təsdiqini [197] işində bir daha tapır. Bu işdə dəniz suyu səthində yayılmış neft təbəqəsindəki fotooksidləşmə prosesi qaz xromatoqrafiyası/kütlə spektroskopiyası və rentgen absorpsiyon spektroskopiyaya da daxil olmaqla, müxtəlif metodlardan istifadə edilməklə tədqiq edilib, öyrənilmişdir. Yuxarıda qeyd edildiyi kimi, doymuş birləşmələrin fotooksidləşmə prosesində stabilliyi, aromatik birləşmələrin isə olduqca həssas olması aşkar edilmişdir. Aparılan tədqiqatların nəticəsində, həmçinin, aromatik birləşmələrin ölçüsünün böyüməsinin və alkil əvəzölünmanın artmasının onların fotokimyəvi oksidləşməyə qarşı həssaslığını artırdığı göstərilmişdir. İncətəbəqəli xromatoqrafiya metodu ilə qətranda və polyar fraksiyalarda fotooksidləşmə məhsulları aşkar edilmişdir. Rentgen absorpsiyon spektroskopiyaya vasitəsilə göstərilən fotooksidləşmə prosesində tiofen birləşmələrinə nisbətən alifatik kükrüdlü birləşmələrin daha asanlıqla oksidləşdiyi və təxminən eyni miqdarda sulfoksidlərin, sulfonların, sulfonatların və sulfatların əmələ gəldiyi aşkar edilmişdir.

FƏSİL III

ATMOSFERDƏ GEDƏN FOTOKİMYƏVİ PROSESLƏR

Radiasiya və kosmik şüaların təsiri altında havada olan qaz molekullarının bir hissəsi ionlaşır ki, nəticədə bir qrup mənfi və ya müsbət yükdaşıyıcı molekullar (bunlar ölçüsü təqribən 10^{-7} sm olan yüngül ionlardır) əmələ gəlir. Elektrik yükləri, həmçinin, ölçüləri təqribən 10^{-5} sm olan asılqanşəkilli su və ya toz zərrəcikləri ilə əlaqədar ola bilər ki, bunlar ağır ionlardır. Həm yüngül, həm də ağır ionlar atmosferdə onların elektrik sahəsində hərəkətlərindən asılı olaraq mənfi və müsbət yükə malik ola bilərlər: müsbət ionlar yerə yaxın olduğu halda, mənfi ionlar ondan daha uzaq məsafələrdə yerləşir. Nəticədə elektrik cərəyanı meydana çıxır. Müşahidə və hesablamalar radiasiya şüalarının hesabına bir saniyədə 1sm^3 atmosferdə təxminən 10 cüt yüngül ionun yarandığını göstərir. Yüngül ionların konsentrasiyası 1sm^3 –də bir neçə on ədəddən 1000 ədədə kimi dəyişir. Landşaftda ağır ionların sayı, adətən, yüngül ionların sayından çoxdur, bu say yüzlə yüz min arasında dəyişir.

Aeronların insanın sağlamlığına təsiri müəyyən edilmişdir: mənfi yüklənmiş yüngül ionların təsiri olduqca müsbətdir. Belə ionların əksəriyyəti dənizin sahilində sahilə çırpınan dalğalar olduqda, fontan və şalalələrin, sürətli axan dağ çaylarının yaxınlığında əmələ gəlir. Lakin dağların zirvələrində olan müsbət yüklənmiş yüngül ionların qatılığı böyük olduğu halda, onlar “dağ xəstəliyinin” meydana çıxmasına səbəb olur ki, bu da insanların özünü pis hiss etməsinə səbəb olur.

Atmosferdə (çoxkomponentli sistem) qazlardan başqa, həm də, maye və bərk maddələr mövcuddur ki, bunların miqdarı kəfiyyət dərəcədədir. Günəş şüasının təsiri altında buxar və qazların maye və bərk cisimlərlə qarşılıqlı təsiri atmosferdə olan birləşmələrin, o cümlədən də, kimyəvi stabil ozondağıdıcı freonların və onların əvəzicilərinin özlərini aparmasına təsir edir. At-

mosferin qeyri-bircins olması (heterogenlik) faktı ilə günəş şüasının təsirini birgə nəzərə aldıqda atmosferdə, ümumiyyətlə, qlobal ekosistemdə aşqarların yaşama müddəti kifayət dərəcədə azalır.

Müəllif [198] atmosferin aşağı qatlarına nüfuz edən işıqla şüalanma zamanı təbii aerosol komponentlərinin (metal oksidləri, vulkanik kül, dəniz duzu, karbonatlar) səthində, nəinki, karbohidrogenlərin (alifatik, aromatik və terpen karbohidrogenləri) və onların oksigentərkibli törəmələrinin, hətta, digər atmosfer proseslərinə nisbətən olduqca stabil olan halogenkarbohidrogenlərin, o cümlədən, freonların dərinə oksidləşməsini göstərmişdir.

Atmosferdə mövcud olan müxtəlif aşqarların arasında günəş şüasının təsiri altında fotokimyəvi reaksiyalar gedə bilər ki, bu fotokimyəvi “**cmor**” adlandırılır. Məsələn, bu aşqar zərrəciklərinə avtomobillər tərəfindən havaya buraxılan çirkləndirici qazları, müxtəlif vulkan qazlarını və külü, güclü küləklərin nəticəsində yer səthindən atmosfərə atılan tullantıları misal göstərə bilərik ki, günəş şüasının təsiri altında onlar bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq fotokimyəvi reaksiyalara girirlər.

Atmosfer fonunda formaldehidin böyük bir hissəsi ikinci mənşələrdən, əsasən də, bioloji mənşəli müxtəlif üzvi birləşmələrin fotooksidləşməsi zamanı əmələ gəlir. Atmosfer fonunda formaldehidin ən lazımlı sələflərindən biri atmosferin əsas komponenti olan metandır.

3.1. Atmosferdə üzvi komponentlər

Metan. Metan Yer kürəsinin əsas üzvi komponentlərindən biridir. Onun təbii mənşələrdən (palçıq, vulkan və s.) ayrılan qazların tərkibində mövcud olması çox qədim zamanlardan məlumdur. Bu qazın troposferdə mövcud olması 1948-ci ildə aşkar edilmişdir. Troposferdə metan fotokimyəvi çevrilmə prosesində iştirak edərək ozonun yaranmasına səbəb olur. Stratosferdə metanın oksidləşməsi karbon oksidinin və olduqca lazımlı aralıq hissəciklərin - hidroperoksid radikallarının əmələ gəlməsinin

əsas mənbələrindən biridir. İri neft, qaz və daş kömür yataqlarının yerləşdiyi ərazilərin atmosferində metanın (CH_4) miqdarı olduqca çoxdur (5 ppm-ə kimi). Orta fon miqdarı 1,65 ppm-dir. Hündür dağlıq rayonların atmosferində metanın qatılığı ən aşağı olur. Havanın yerə yaxın təbəqəsində CH_4 -ün qatılığının artıb-azalması bir sıra yerli faktorlara böyük təsir göstərir. Qeyd etmək lazımdır ki, metanın yer səthinə yaxın hava təbəqəsində qatılığının dəyişməsi mənbələrin gücündən, atmosfer diffuziyası proseslərinin intensivliyindən və onun fotokimyəvi oksidləşmə proseslərində iştirakından asılıdır. Şimal yarımkürəsində havada metanın həcm payı 1,6-dan 2,9 ppm-ə kimi dəyişir.

Stratosferdə metanın konsentrasiyasının azalması baş verir. Kifayət qədər konsentrasiya qradienti tropopauzada olur: troposferin yuxarı sərhəddində (14,5 km) – 1,58 ppm, 19 km hündürlükdə isə 1,2 ppm –dir. Stratosferin yuxarı təbəqəsində (hündürlük 50 km) CH_4 -ün miqdarı cəmi 0,3 ppm –dir. 1100-2600 il müddətində mövcud olan arktik buzların üzərindəki hava qovucularında aparılan tədqiqatların nəticəsində bir neçə əsr əvvəl metanın konsentrasiyasının hal-hazırkı konsentrasiyanın yarısı qədər olduğu müəyyən edilmişdir. Atmosferdə metanın konsentrasiyasının sürətlə artması XIX və XX əsrlərdə baş vermişdir və bu artım hazırda eksponensial xarakter daşıyır. Metanın konsentrasiyasının bu tempə böyüməsi yaxın 35-40 ildə onun troposferdə miqdarının iki dəfə böyüməsinə gətirməlidir. Xüsusilə də iri şəhərlərdə havada metanın miqdarı kifayət qədər fonda böyükdür. Metan infraqırmızı şüaları udma qabiliyyətinə malik olduğundan onun atmosferdə miqdarının artması istiliyin toplanmasına (“parnik effekti”) səbəb ola bilər.

Uçucu karbohidrogenlər: C_2 – C_{20} Açıq atmosferdə metandan başqa, yüzlərlə digər asanlıqla uça bilən karbohidrogenlər vardır ki, onların konsentrasiyası qısa zaman ərzində olduqca dəyişə bilər.

Atmosferə asan uçma qabiliyyətinə malik olan karbohidrogenlərin əsas təbii mənbəyi bitki örtüyüdür. Müxtəlif tip meşələrin üzərindəki havada onlarla monoterpen və seskviterpen kar-

bohidrogenləri aşkar edilmişdir. Bu birləşmələr bir çox vacib atmosfer proseslərində iştirak edirlər. Bu hər şeydən əvvəl izopren $C_5 H_8$ və monoterpen $C_{10} H_{16}$ kimi birləşmələrə aiddir, bu birləşmələr müəyyən şəraitlərdə troposferdə ozon və aerozol hissəciklər yaratmaqla fotokimyəvi reaksiyalara girirlər.

C_2 – C_{20} karbohidrogenləri şəhərlərin atmosferində üzvi komponentlərin əsas hissəsini təşkil edir və uyğun şəraitlərdə çoxsaylı fotokimyəvi çevrilmələrə uğrayaraq, xüsusən də, insan orqanizmi üçün zərərli olan birləşmələrin (aldehidlər, aerozollar, ozon və digər oksibirləşmələr və s.) əmələ gəlməsinə səbəb olurlar. Belə karbohidrogenlərin fotokimyəvi çevrilmə proseslərində iştirakı əsasən onların kimyəvi strukturu ilə təyin olunan reaksiyagirmə qabiliyyətlərindən asılıdır. Bu səbəbdən atmosferdə üzvi komponentlərin miqdarını, onların struktur-qrup tərkibi haqqında məlumat olduqca vacibdir.

Oksigen, azot və kükürtlə tərkibli birləşmələr. Atmosfer havasında karbohidrogenlərlə yanaşı, onların müxtəlif funksional qrupları saxlayan törəmələri də mövcuddur. Lakin yüksək reaksiyagirmə qabiliyyətinə malik olan bu birləşmələrin atmosferdə yaşama müddəti olduqca azdır və qaydaya görə, bir neçə saatdan çox deyil və bəzən də dəqiqələrlədir. Bu səbəbdən belə qısa yaşama müddətinə malik olan birləşmələr, adətən, onların atmosferə daxil olduğu mənbələrin yaxınlığında olur. Lakin bir çox karbohidrogenlərlə müqayisədə molekullarının tərkibində oksigen, azot və kükürd atomları olan karbohidrogen törəmələri yüksək fizioloji aktivliyə malikdirlər və insanın yaşayış mühitinin keyfiyyətinə ciddi təsir göstərirlər. Bu karbohidrogenlərin bir çoxunun miqdarı yaşayış məskənlərinin havasında ПДК (icazə verilən konsentrasiya limiti) və ya orientasiya olunmuş təhlükəsiz səviyyə (OTS) ilə normativləşdirilib. Atmosferdə mövcud olub, asan uçan karbohidrogen törəmələrinin ümumi sayı sabitdir və ya epizodik olaraq, ehtimal ki, olduqca yüksəkdir.

Qeyd etmək lazımdır ki, atmosferdə təbii mənşəli (bitki və canlı orqanizmlərdən ayrılan) karbohidrogen komponentlərindən başqa, həm də bu və ya digər miqdarda sənaye üzvi sintezin for-

maldehid, metanol, asetonitril, etilamin, etilenksid, qarışqa turşusu, aseton, sirkə turşusu, dietil efiri, fenollar, etilnitrit, benzaldehid, benzofuran, asetofenol və s. kimi aralıq və son məhsullar mövcuddur.

Karbonil birləşmələri. Yer atmosferində bir sıra fotokimyəvi çevrilmələrin nəticəsində karbohidrogenlərlə yanaşı, karbonil birləşmələri də daima mövcuddur. Bu hər şeydən əvvəl bu sinfin sadə nümayəndəsi formaldehidə (CH_2O) aiddir. İsti günəşli günlərdə onun miqdarı maksimal olduğu halda, dumanlı günlərdə minimuma enir.

Alifatik aldehid və ketonlar kəndlərin atmosferində mövcuddur. Onların atmosferdəki miqdarı şəhər mühitindən uzaqlaşdıqca artır. Ketonlar da asetatlar kimi aktiv həlledicilərdir və bütöv təbəqəni əmələ gətirən üzvi lak-boya maddələrini həlletmə qabiliyyətinə malikdirlər. Aseton da (CH_3COCH_3) daha tez-tez istifadə edilən birləşmədir. Bu kəskin xarakterik iyə malik olub, asan buxarlanan hərəkətli mayedir. Asetonun buxarı insana həyəcanlandırır. Uzun müddət asetonla nəfəs aldıqda o insana narkoloji təsir edir.

Spirtlər və karbon turşuları. Atmosferdə gedən fotokimyəvi proseslərin nəticəsində şəhər atmosferində sadə karbon turşuları meydana çıxır. Bu birləşmələr suda yaxşı həll olduğundan atmosfer çöküntüləri zamanı onların miqdarı atmosferdə maksimal olur.

Azot və kükürdtərkibli birləşmələr. Azottərkibli üzvi birləşmələr atmosferin daimi komponentləri deyil, o atmosferdə epizodik olaraq yalnız az bir miqdarda meydana çıxır. Bu birləşmələrdən N-nitrozaminlər və peroksiasilnitratlar diqqəti özünə cəlb edir. Yay aylarında havada gecə saatlarında dimetilnitrozaminin miqdarı artır, gündüz isə, xüsusən də, günəş radiasiyası maksimal olan dövrdə nəzərə çarpacaq dərəcədə azalır. Bu günəş şüasının və atmosferdə gündüz saatlarında mövcud olan digər agentlərin təsiri altında nitrozalininin parçalanmasına dəlalət edir. Havadakı peroksiasilnitratların miqdarı da günəşin radiasiya təsirindən asılıdır, lakin bu asılılıq başqa xarakter daşıyır: maksimal konsentrasiya, adətən, günorta vaxtı və ya ondan son-

ra olur. Bunun səbəbi bu birləşmələrin atmosferdə fotokimyəvi proseslərin nəticəsində əmələ gələn təkrar çirkləndiricilər olmasıdır. Havada tez-tez peroksiasetilnitrata CH_3COONO (PAN) rast gəlmək olur, bu birləşmə normal şəraitdə kəskin iyisi olan yağşəkilli mayedir. Onun buxarı gözün selikli qişasına qıcıqlandırıcı təsir edir və gözyaşardıcı qabiliyyətə malikdir. PAN fitotoksindir, bir çox bitkilərin inkişafına mənfi təsir göstərir. Onun şəhərlərin atmosferində meydana çıxması sağlamlıq üçün təhlükəli olan islanma vəziyyətini yaradır.

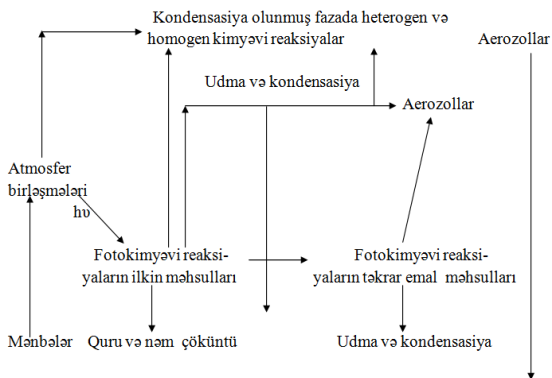
Halogenərkibli birləşmələr. Açıq atmosferdə onlarla asanuçan halogenərkibli üzvi maddələr müəyyən edilmişdir. Atmosferin dövr etməsinin nəticəsində uzun yaşama müddətinə malik olan bu komponentlər troposferin yuxarı qatlarına daxil olur və daima stratosferə diffuziya edir. Günəşin UB- şüalarının təsiri xlorun ayrılmasına səbəb olur ki, o ozonla qarşılıqlı təsirə girir. Proses tsiklik xarakter daşıyır, həm də, bu zaman xlor atomları katalizator rolunu oynayır. Bu səbəbdən flüorxlorkarbohidrogenlərin (bunlar atmosferin əsas antropoqen çirkləndiriciləridir), hətta nisbətən kiçik miqdarlarında belə stratosferdə ozonun konsentrasiyası nəzərə çarpacaq dərəcədə azala bilər.

Atmosferdəki üzvi komponentlərin tərkibində olan xlorun 25%-i biogen mənşəli metilxlorid formasındadır. Xlorun 75%-i antropogen mənbələrdən daxil olan digər xlorərkibli birləşmələrdir (50% flüorxlorkarbohidrogenlərdir). Havanın yerə yaxın təbəqəsində kontinentlər üzərində halogenkarbohidrogenlərin hərdən yüksək qatılığı müşahidə edilir.

Termosferdə temperaturun artması günəş radiasiyasının sərt komponentinin oksigen və azot atom və molekulları tərəfindən udulması ilə əlaqədardır. Bu sahədə hündürlükdən asılı olaraq havanın kimyəvi tərkibinin kifayət dərəcədə dəyişməsi müşahidə edilir: yer səthindən uzaqlaşdıqca qravitasiya separasiyasının nəticəsində atmosfer daha yüngül qazlarla zənginləşir. Əgər 100-200 km hündürlükdə yerləşən təbəqədə əsas komponentlər azot və oksigendirsə, 600 km-dən yüksək olan atmosfer təbəqəsində helium və hidrogen üstünlük təşkil edir.

3.2. Atmosferdə mövcud olan kimyəvi birləşmələrin çevrilmələri

Atmosfer kimyasının əsas məsələsi atmosferdə mövcud olan kimyəvi birləşmələrin irihəcmli balansının yazılmasıdır. Aşağı atmosfer təbəqələrində gedən əsas kimyəvi çevrilmələr belədir: birləşmələrin elektron həyəcanlanmış molekulları çoxpilləli qazfazalı fotokimyəvi reaksiyalara girirlər ki, bu reaksiyalarda yaranan yeni birləşmələrin mənbələridir. Bu zaman ilkin komponentlərin hissə-hissə oksidləşməsi və destruksiyası baş verir. Digər istiqamət qazşəkilli aşqarların bərk və maye aerosol hissəciklər tərəfindən udulmasıdır ki, bunun nəticəsində kondensasiya olunmuş fazada kimyəvi çevrilmə baş verir. Göstərilən reaksiyalar həm işıqda, həm də qaranlıqda gedə bilər. Göründüyü kimi, sonuncu proseslərdə katalizatorlar-atmosferin mineral komponentləri əsas rol oynayır. Hər bir mərhələdə oksidləşmənin yekun qeyri-üzvi məhsulları (su və karbon oksidləri) əmələ gəlir. Bəzi aralıq birləşmələr atmosferdən onların nəm və quru çöküntülərinin sayəsində qismən kənarlaşa bilər. Ayrı-ayrı birləşmələrin bu və ya digər istiqamətdə formalaşmasını qiymətləndirmək çətindir. Hesab etmək olar ki, böyük miqdarda aerosol saxlayan şəhər atmosferində heterogen kimyəvi proseslər xüsusilə vacibdir.



Şəkil 3.1 Atmosferdə uçucu komponentlərin çevrilməsi

Atmosferdə metanın fotooksidləşməsi zamanı aralıq maddə kimi formaldehid əmələ gəlir. Atmosfer şəraitində aldehidlərə kimi oksidləşən monoterpen karbohidrogenlərinin konsentrasiyası [199] verildiyi kimi, bitkinin növündən asılı olaraq 0,07 – 70,7 ppm arasında dəyişir.

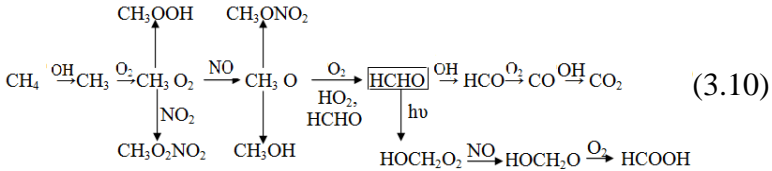
Ümumiyyətlə, bütün təbii mənbələr az həcmdə atmosfərə daxil olan formaldehid üçün cavabdehdir. Atmosfərə daxil olan formaldehidin dəqiq miqdarı haqqında fikir yürütmək səhv olardı, çünki karbohidrogenlərin biogen mənbələrinin gücü kifayət qədər tədqiq edilməyib və individual karbohidrogenlərin atmosferdə formaldehidə kimi fotooksidləşməsi zamanı çıxım müəyyənləşdirilməyib. Formaldehid və digər karbonil birləşmələri üçün mövcud olan təkrar (ikinci) mənbə karbohidrogenlərin fotooksidləşmə prosesidir.

Cədvəl 3.1

Karbohidrogenlərin fotooksidləşməsi zamanı arbonil birləşmələrinin əmələ gəlməsi [200]

<i>Karbohidrogen</i>	<i>Karbonil</i>	<i>Karbohidrogen</i>	<i>Karbonil</i>
Metan	Formaldehid	1-Penten	Butanon Formaldehid
Propan	Aseton	Toluol	Formaldehid, Benzaldehid
İzopentan	Aseton, Asetaldehid	Metanol	Formaldehid
Etilen	Formaldehid	Dimetilsulfid	Formaldehid
Propilen	Formaldehid, Asetaldehid	Stirol	Benzaldehid
İzopren	Metil-2-akrolein, Formaldehid	-	-
n-Butan	Metiletilketon, Asetaldehid	1,3- Butadien	Akrolein, Asetaldehid

Atmosferdə üzvi aşqarların fotokimyəvi transformasiyası zamanı formaldehidin əmələ gəlməsi və sərf olunması reaksiyalarına misal olaraq metanın fotooksidləşməsini göstərmək olar [201]:



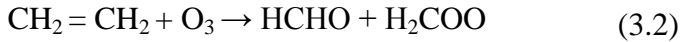
Bu proses zamanı aktiv aralıq hissəciklər – sərbəst radikallar, ilk növbədə, OH^{*} hidrosil radikalı yaranır. Bu radikal HCHO alkoksil radikallarının O₂ ilə reaksiyasından alınır. Beləliklə, formaldehid aralıq birləşmədir, o atmosferdə öz növbəsində karbon oksidi və karbon qazı kimi maddələrə oksidləşir. Məlumdur ki, karbon dioksidin atmosferdə miqdarının artması klimatik dəyişikliklərə səbəb olur. Lakin ekosistemə, həm də, metanın çevrilməsi prosesində yaranan digər maddələrin (asilnitritlər, peroksialkillər, metanol, qarışqa turşusu, peroksidlər) də təsiri az əhəmiyyətli deyil. Bu birləşmələrin əksəriyyəti yeni radikal hissəciklər yaranmaqla asanlıqla fotolizə məruz qalırlar [202].

Reaksiya qarışığında atmosfer şəraitinə yaxın şəraitlərdə formaldehidin əmələ gəlməsi metan, etan, izopentan, etilen, propilen, 1-buten, izopren, C₅–C₈ alkenlər, toluol, m-ksilol, metanol, dimetilsulfid, stirol, asetilen karbohidrogenlərinin fotokimyəvi oksidləşməsi prosesində qeydə alınmışdır [203]. Formaldehidin alınması alkenlər halında daha effektiv gedir. İkiqat C=C rabitə, nəinki, prosesi stabil radikallarla, hətta, atomar oksigen və ozonla inisiallaşdırır [204].

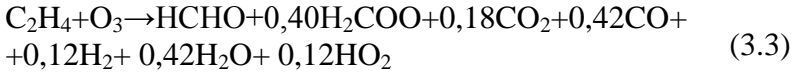
Səciyyəvi misallardan biri də formaldehidin izoprenin oksidləşməsi zamanı əmələ gəlməsidir [205]

Əsas reaksiya məhsulları izopren molekuluna hidrosil radikalının birləşməsi hesabına alınan metilvinilketon, metilkrolein və formaldehiddir. Ozon halında olefinlərlə reaksiya ilkin mərhələdə azonidlərin əmələ gəlməsi ilə başlayır ki, bu maddə-

lərdə aldehidlərə və aktiv aralıq hissəciklər olan biradikallara parçalanırlar [206]:



Reaksiya tam şəkildə aşağıdakı kimi yazıla bilər:



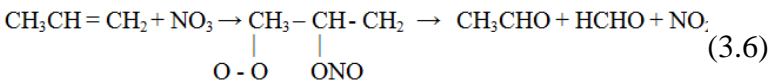
Biradikallar da, öz növbəsində, qarışqa və sirkə turşularını və karbon oksidlərini əmələ gətirməklə parçalanırlar.

Terpenlər də özlərini analoji şəkildə aparırlar. Belə ki, **du-man** kamerada 1,7 ppm α -pineni ozonla (12 ppm) qarışdırdıqda 5 dəqiqədən sonra terpen yox olur və qarışığın infraqırmızı spektrində karbonil qrupları üçün xarakterik olan yeni birləşmənin udma maksimumu qeydə alınır.

Atmosferdə azot oksidlərinin iştirakı ilə üzvi aşqarlardan HCHO-nun əmələ gəlməsi oksigen və ozon atomlarının iştirakı ilə gedir ki, fotolizin nəticəsində NO_2 alınır:



Sonrakı reaksiyalar yuxarıda göstərilən reaksiyaya uyğun olaraq baş verir. Lakin qaranlıq mühitdə reaksiyalarda formaldehid NO_3 radikalının iştirakı ilə alınır, məsələn



Ümumiyyətlə, atmosferdə istənilən üzvi radikal R^\bullet aşağıdakı kimi qarşılıqlı təsirdə olur:



Eyni zamanda, aşağıdakı reaksiyaların getməsi də mümkündür:

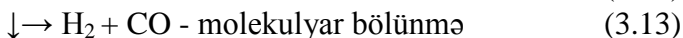


Bu molekullar termiki qeyri-stabildirlər və fotokimyəvi aktiv olub, sərbəst radikalları və karbonil birləşmələrini əmələ gətirirlər.

Atmosferə düşən formaldehid ya günəş işığının təsiri altında, ya da digər aşqarlarla qarşılıqlı təsirdə olaraq sonradan kimyəvi çevrilmələrə məruz qalır.

Formaldehydin fotokimyəvi çevrilmələrini nəzərdən keçirək. HCHO günəşin işığını 370 nm-dən kiçik spektral sahədə udur. Onun UB-spektri 240–370 nm spektral sahədə qeydə alınan çoxlu miqdarda udma zolaqlarından ibarətdir. Bu elektron keçidi simmetriyaya görə qadağan olunmuş olduğundan [207], HCHO-nun udma zolaqlarının en kəsiyi böyük deyil və $(0,0057-6,902) \cdot 10^{-2} \text{sm}^2$ təşkil edir [208]. Formaldehydin fotokimyəvi çevrilmələri haqqında məlumatlar [209–213] və s. kimi ədəbiyyat icmallarında şərh edilmişdir.

Formaldehydin fotodissosiasiyası iki yolla baş verir:



Reaksiyanın (3.12) getməsi üçün maksimal (sərhəd) dalğa uzunluğu 3500°A -dir. (3.12) reaksiyasının entalpiyası $\text{H}_{298} + 363,8 \text{ kC/mol}$, (3.13) reaksiyası üçün isə $1,9 \text{ kC/mol}$ –dur [214]. Dissosiasiya enerjisinin $\text{D}_0(\text{H}-\text{CHO})$ qiyməti dəqiq müəyyənləşdirilməyib. HCHO və HCO-nun əmələ gəlməsinin son temperatur məlumatlarına əsasən $\text{D}_0(\text{H}-\text{CHO}) = 359,8 \pm 8,4 \text{ kC/mol}$ və ya $3,7 \pm 0,1 \text{ eV}$ -dur ki, bu da düşən işıqın 3325°A dalğa uzunluğuna uyğun gəlir.

Fotolizin ilkin reaksiyalarının kvant çıxımı 330 nm dalğa uzunluğuna kimi spektral sahədə 1-ə yaxındır, lakin bu qiymət daha uzun dalğa uzunluqlarında bir qədər azalır (cədvəl 3.2).

Cədvəl 3.2**HCHO-nun fotolizi prosesində kvant çıxımları**

<i>Dalğa uzunluğu, nm</i>	<i>F₁</i>	<i>F₂</i>
240	0.27	0.49
260	0.30	0.49
280	0.57	0.32
300	0.78	0.21
320	0.62	0.38
340	0.00	0.56
360	0.00	0.03

Radikal bölünmə (1) spektrin qısal dalğalı ($\lambda \leq 320$ nm), molekulyar bölünmə isə uzundalğalı hissəsində baş verir. HCHO-nun fotodissosiasiyasının sürət sabitləri cədvəldə göstərilmişdir.

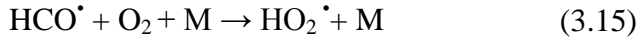
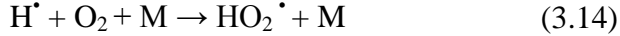
Cədvəl 3.3**Günəş şüasının düşmə bucağından asılı olaraq yerə yaxın atmosfer təbəqəsində fotodissosiasiyanın sürət sabitləri, $K_{\text{diss.}}$ (10^{-5}c^{-1}).**

<i>Zenit bucağı</i>	<i>HCHO → H + HCO</i>	<i>HCHO → H₂ + CO</i>
0	3.73	4.93
20	3.48	4.68
40	2.71	3.87
60	1.43	2.35
70	0.72	1.33
78	0.27	0.57
0.86	0.04	0.11

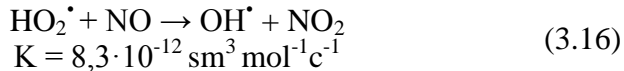
Yuxarıda verilən məlumatlara əsasən formaldehidin atmosferdə yaşama müddətini qiymətləndirmək olar ($t_{\text{yaş müd.}} = 1/K_{\text{diss.}}$).

Beləliklə, fotodissosiasiya HCHO-nun atmosferdə kütlə əmələ gətirməsinin əsas yollarından biridir. Formaldehidin (2) reaksiyası

üzrə molekulyar parçalanması karbon oksidi və hidrogenin yaranmasına səbəb olur. HCHO-nun (1) reaksiyasının əsasında sərbəst radikal H^\bullet və HCO^\bullet -ya parçalanması atmosfer fotokimyasının əsas momentlərindən biridir, bu reaksiyada O_2 ilə üç molekulun toqquşmasının nəticəsində HO_2^\bullet peroksid radikalı əmələ gəlir:

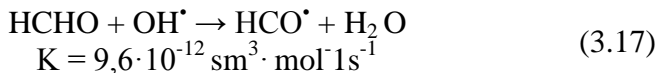


Troposferin aşağı təbəqələrində H^\bullet və HCO^\bullet praktiki olaraq tamamilə HO_2^\bullet radikalına keçir. Çirkli atmosferdə peroksid radikallarının konsentrasiyası kifayət qədər yüksək qiymətə (109 sm^{-3} çatır [204] və bu radikal sonra atmosferdə olan bir çox aşqarlarla reaksiyaya girir. Ən vacib reaksiyalardan biri HO_2^\bullet -nin azot oksidi ilə reaksiyasıdır. Bu zaman OH radikalı əmələ gəlir:

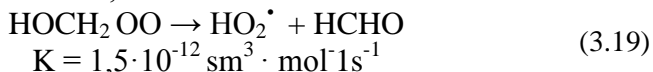
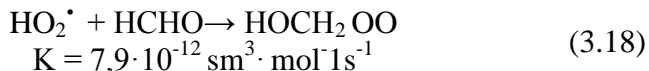


Atmosferdə hidrosil radikalı OH^\bullet bütün aşqarlarla tez bir zamanda reaksiyaya girir və o atmosfer kimyasında “açar” aralıq zərrəcik hesab edilir [204,209].

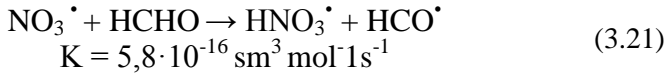
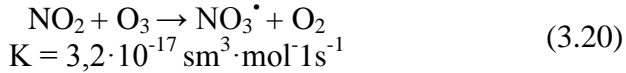
Atmosferdə aldehidlərin, o cümlədən, HCHO-nun oksidləşməsi sərbəst radikalların, ilk növbədə də, hidrosil radikalı olan OH^\bullet -in əmələ gəlməsinə səbəb olur. Proses hidrogen atomunun qopması ilə başlayır:



Peroksid radikalının HO_2^\bullet yenidən HCHO-ya birləşməsi xarakterikdir:



Gecə NO₂ - nin ozonla reaksiyasından nitrat radikalı NO₃[•] yaranır ki, o HCHO ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq azot turşusunu əmələ gətirir:



Atmosferdə formaldehidin yaşama müddəti ($t_{\text{yaş.müd.}}$) foto-parçalanma prosesi və onun reaksiyaqabiliyyətli hissəciklərlə olan qarşılıqlı təsirlə müəyyən olunur. Fotolizə münasibətdə yaşama müddəti günəş radiasiyasının intensivliyi ilə təyin edilir ki, öz növbəsində bu intensivlik Günəşin horizont üzərində qalxma yüksəkliyindən və yaşayış yerinin georafik enindən asılıdır. Belə ki, orta en halında yanvar ayında günorta vaxtı yaşama müddəti 8,6 saat, iyulda günorta 3,8 saat, Günəş çıxanda və bəzən isə 17 saatdır [204].

Formaldehidin OH[•], HO₂[•] və NO₃[•] radikalı ilə reaksiyası HCHO-nun fotoparçalanması ilə müqayisə olunandır.

Cədvəl 3.4

HCHO-nun HCHO+M reaksiyasına görə hesablanmış yaşama müddətləri

<i>Reagent</i>	<i>Radikalların və ozonun konsentrasiyası, [M] sm⁻³</i>	<i>Formaldehydlə reaksiyanın sürət sabitləri, K, sm³/c</i>	<i>HCHO-nun hər bir reaksiyasından gözlənilən yaşama müddəti, τ</i>
O ₃	5 · 10 ¹²	≤ 2 · 10 ⁻²⁴	≥ 3 · 10 ³ il
OH [•]	10 ⁷	9 · 10 ⁻¹²	3 saat
HO ₂ [•]	2 · 10 ⁹	8 · 10 ⁻¹⁴	2 saat
O(³ P)	8 · 10 ⁴	2 · 10 ⁻¹³	2,5 il
NO ₃ [•]	10 ¹⁰	6 · 10 ⁻¹³	2 gün

Atmosferdə sərbəst radikalın mənbəyi olduğu üçün formaldehid fotocmoğun aktiv inisiatorlarından biridir.

3.3. Atmosferdə politsiklik aromatik karbohidrogenlər

Atmosferdə politsiklik aromatik karbohidrogenlər (PAK) pirolizin və ya karbon və hidrogen saxlayan üzvi birləşmələrin natamam yanmasının nəticəsində əmələ gəlir. Yüksək temperaturlarda üzvi birləşmələrin pirolizi prosesində molekul fraqmentləri və radikallar əmələ gəlir ki, onlar birləşərək PAK-ın yaranmasına səbəb olurlar. Piroliz sintezinin son məhsullarının tərkibi yanacağın növündən, temperaturdan və yanma zonasına ilkin maddələrin daxil olmasından asılıdır. Yandıqdan sonra PAK-ı əmələ gətirən yanacaqlara metan və başqa karbohidrogenlər, liqninlər, peptidlər, lipidlər və s. aiddir. Adətən, PAK-ın əmələ gəlməsinə şaxələnmiş zəncirə malik olan birləşmələr, doymamış rabitələrin olması və ya tsiklik strukturlar daha yaxşı şərait yaradır. Göründüyü kimi, PAK-lar yanma zonasından buxar şəklində ayrılır. Buxar aşağı təzyiqə malik olduğundan PAK-ın əksəriyyəti tədricən ya kül hissəciklərində toplanır, ya da özləri xırda hissəcikləri yaradır. Atmosferə buxar şəklində daxil olan PAK-lar havada olan hissəciklərə adsorbsiya olunur. Belə PAK aerozolları külək vasitəsilə böyük məsafələrə daşınaraq yayıla bilər. Qeyd etmək lazımdır ki, sənaye sahəsində havada PAK-ın olmasının əsas mənbəyi daşkömür qətranıdır.

Hava nümunələrinin analizi zamanı PAK-lar sırasında nftalin, fenantren, fluorenten, piren və antrasenin üstünlük təşkil etdiyi aşkar olunmuşdur. Politsiklik aromatik karbohidrogenlərin əksəriyyətinin fotooksidləşmə qabiliyyətinə malik olması onların atmosferdən kənar edilməsi üçün böyük əhəmiyyətə malikdir. PAK-lar üçün, yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi, ən səciyyəvi fotooksidləşmə reaksiyaları endoperoksidlərin əmələ gəlməsidir ki, onlar sonradan xionlara çevrilirlər. Lakin benzo (a) pirenin bilavasitə fotooksidləşmə reaksiyasından endoperoksid yarana

bilməz, bu halda 1,6-dion, 3,6-dion və 6,12-dion əmələ gəlir. Müəyyən edilmişdir ki, absorbsiya olunmuş PAK-ın fotooksidləşmə dərəcəsi məhlulda olan PAK-ın fotooksidləşməsi dərəcə-sindən böyükdür. Bu PAK-ın incəstrukturlu xromatoqrafik ana-lizində, xüsusilə də, PAK-lar silikagel təbəqəsinin səthinə çəkil-dikdə xüsusi əhəmiyyət kəsb edir, çünki bu zaman göstərilən səthə UB-şüanın düşməsinin nəticəsində PAK-ın əksəriyyəti tez bir zamanda fotooksidləşmə reaksiyasına girir.

Ancaq fotooksidləşmə reaksiyaları sənaye məkanlarından PAK-ın kənar edilməsində əhəmiyyətli rol oynamır. Bu zaman PAK-lar azot oksidi və ya HNO_3 reaksiyaya girir. Məsələn. ant-rasen HNO_3 –un köməyiylə antraxinola kimi oksidləşir və ya NO_2 ilə əvəz olunma reaksiyasının köməyiylə azot törəmələrini verir. PAK SO_2 , SO_3 və H_2SO_4 -lə də reaksiyaya girə bilər, bu halda sulfın və sulfon turşuları yaranır. Konserogen politsiklik aroma-tik karbohidrogenlərin digər maddələrlə reaksiyaya girməsi on-ların öz konserogenliyini itirməsi anlamına gəlmir, əksinə, əvəze-dicilərə malik olan bir çox PAK-lar ilkin PAK-ra nisbətən daha çox konserogendirlər.

FƏSİL IV

NEFT VƏ NEFT MƏHSULLARINDA FOTOFİZİKİ VƏ FOTOKİMYƏVİ PROSESLƏR VƏ FOTOKİMYƏVİ REAKSİYALARIN MEXANİZMLƏRİ

4.1. Neft və neft məhsullarında fotokimyəvi proseslərin öyrənilməsi sahəsində aparılan elmi tədqiqatlar

Üzvi birləşmələr, o cümlədən, neft və neft məhsulları havada, suda və torpaqda bir sıra biotik və abiotik faktorların təsirinə məruz qalır və molekulyar və atomar oksigenin, ozonun, hidrogen peroksidin iştirakı ilə ultrabənövşəyi şüanın, o cümlədən də, günəş şüasının təsiri altında fotokimyəvi struktur çevrilmələrinə uğrayırlar.

Məlumdur ki, elektromaqnit şüalarının karbohidrogenlərə təsirinin nəticəsində onlarda şüanın təsiretmə gücündən asılı olaraq müxtəlif fotoliz və radioliz prosesləri gedir ki, bunun nəticəsində mürəkkəb üzvi maddələr daha bəsit birləşmələrə çevrilirlər. Ali parafin karbohidrogenlərinin kristallıq qəfəsi pozulur və molekullararası rabitə zəifləyir, bunun nəticəsində çoxkomponentli karbohidrogen sisteminin fiziki-kimyəvi, spektral-lüminessent və digər xassələri ciddi dəyişikliyə uğrayır [215]. Neft və neft məhsullarının tərkibinə daxil olan karbohidrogen molekullarından adi molekullar, məsələn, CO_2 , CO , H_2O əmələ gələ-nə kimi tam parçalanma prosesi gedir.

Neftin tərkibi və xassələri ona təsir edən şüanın enerjisindən asılı olaraq dəyişə və onun tərkibindəki kimyəvi birləşmələrin növündən asılı olaraq, birləşmələrin arasında müxtəlif tip reaksiyalar gedə bilər.

Maddənin dinamik halından, elektron və ya valentliyindən asılı olaraq bəzi kimyəvi maddələr özlərindən işıq şüaları buraxır. Müəyyən şəraitlərdə bu birləşmələr özlərini fotokimyəvi reagentlər kimi aparır. Belə maddələrin bir qisminin kimyəvi baxımdan identifikasiya olunmasına baxmayaraq, onlarda gedən fotokimyəvi proseslərin kinetikasi az öyrənilmişdir [216, 217].

Hal-hazırda elm və texnikanın müxtəlif sahələrində verilmiş funksional xassəli molekulyar sistemlərin yaradılmasının vacib olması meydana çıxır, bunun əsasını molekulun müxtəlif elektron həyacanlanması haqqında biliklər təşkil edir. Son zamanlar dünya elmi sahəsində, interkombinasiyalı konversiya prosesi ultrabənövşəyi şüanın təsiri altında DNK-nın zədələnməsindən başlayaraq elektron nanoqurğularının iş fəaliyyətinin dəyişməsinə kimi olan müxtəlif mexanizmlərin əsasında durur. Bu proses zamanı molekulun elektronspin halının dəyişməsi baş verir ki, bu spin texnologiyasının əsasını təşkil edir.

Digər tərəfdən məlumdur ki, heyvan və insanlarda müxtəlif xəstəliklərin (bədxassəli şiş, rak və s.) yaranmasına səbəb olan PAK birləşmələri vulkan püskürməsi nəticəsində yanma prosesində, maşınların işləməsi zamanı əmələ gəlir və onlar, həmçinin, neft və neft məhsullarının tərkibinə daxildir [218, 219]. Bu birləşmələr geniş spektral diapazonda (>300nm) günəş şüalarını udaraq asanlıqla həyəcənlanır, oksigen və digər aralıq molekullarla reaksiyaya girərək, hüceyrələrin membranını, nuklein turşusunu, zülalların divarını zədələyir. Bu baxımdan da, fotosüaların təsiri altında neft və neft məhsullarının tərkibinə daxil olan karbohidrogenlərdə gedən fotofiziki və fotokimyəvi çevrilmə proseslərinin, onların mexanizmlərinin öyrənilməsi olduqca lazımi bir problemdir.

Karbohidrogenlərə maqnit sahəsinin, yüksək tezlikli şüaların, radioaktiv mənbələrin, həmçinin, günəş şüalarının təsir etməsi məlumdur, belə ki, bu problem artıq uzun müddətdir ki, dünya alimləri tərəfindən öyrənilir. Göstərilən faktorların təsiri altında yüksək oktanlı yanacaqlar və başqa maddələr alınır [220, 221].

Neft və neft məhsullarının oksidləşməsi prosesi nəticəsində onun tərkibində bir sıra qeyri-stabil birləşmələr (oksidlər, spirtlər, aldehidlər, ketonlar, turşular), stabil mürəkkəb efirlər yarana bilər. Bu zaman neftdə molekullararası rabitə zəifləyir ki, bunun nəticəsində çoxkomponentli karbohidrogen sistemi olan neft və neft məhsullarının fiziki-kimyəvi xarakteristikaları dəyişir. Kondensasiya prosesi qətran-asfalten strukturların və uyğun olaraq,

çöküntünün əmələ gəlməsinə səbəb olur. Ümumiyyətlə, oksidləşmə şəraitində neftin tərkibinin dəyişməsi çoxpirlilidir, dinamik prosesdir və onun xarakterik əlaməti neftin tərkibində ayrı-ayrı komponentlərin çevrilmə sürətlərinin müxtəlif olmasıdır. Lakin neft və neft məhsullarında aktiv aralıq hissəciklərin— ion (anion və kation radikallar, karbanionlar və karbkationlar və s.), elektron (termal, tam həyəcanlanmamış, solvatsiya olunmuş və s.), sərbəst radikallar və həyəcanlanmış molekulların iştirakı ilə fotokimyəvi çevrilmələrin mexanizmlərinin öyrənilməsi olduqca çətin bir prosesdir, son məhsulların əmələ gəlməsinə səbəb olan bu çevrilmə prosesi diqqətlə dəqiq eksperimentlərin yerinə yetirilməsini və alınan nəticələrin əsaslandırılmış bir şəkildə araşdırılmasını tələb edir. Fotoliz prosesi, həm də, onunla mürəkkəbləşir ki, əmələ gələn bəzi ilk stabil məhsullar ilkin molekullara nisbətən aktiv aralıq hissəciklərə qarşı yüksək reaksiya qabiliyyətlidir və onlarla reaksiyaya girərək yeni birləşmələrin yaranmasına səbəb olur. Fotokimyəvi reaksiyalar zamanı əmələ gələn məhsulların tərkibi düşən şüadan, neft və neft məhsullarının tərkibindən və onların aqreqat hallarından asılıdır. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, neftin tərkibində oksidləşmə prosesinin nəticəsində yaranan birləşmələrin əksəriyyəti zəhərli olub, ekoloji baxımdan təhlükəlidir [222, 223].

Müəyyən edilmişdir ki, yüksəkmolekullu birləşmələrin (YMB) sərbəst radikalları neft sistemində baş verən fotokimyəvi və fotofiziki proseslərin xarakterini təyin edir. Bu proseslər çox zaman radikal-zəncirvari mexanizm üzrə baş verir və bu hallarda fotokimyəvi reaksiyaların kvant çıxımı vahiddən kifayət qədər böyük olur. Aşkar edilmişdir ki, ağır neft fraksiyalarında sərbəst radikalların mövcudluğu, həmçinin, fotoşüalanmadan sonra onların həyəcanlanmış halının yaranması nəticəsində udma spektrinin uzundalğalı spektral sahəyə doğru sürüşməsi günəş enerjisindən daha effektiv bir şəkildə istifadə edilməsi imkanlarını yaradır. Ağır neftlərin spektrlərinin belə sürüşməsi həm yüksəkmolekullu komponentlərin miqdarının, həm də, xüsusilə parafinin miqdarının onlarla dəfə çox olması ilə əlaqədardır. Ümumiyyətlə, neftlə-

rin fraksiya tərkiblərindən asılı olaraq, həm yüngül, həm də ağır neftlərin fotoşüalanması udma spektrinin az və yüksəkenerjili spektral sahəyə doğru sürüşməsinə səbəb ola bilər [224].

UB-şüanın neft və neft məhsullarına təsiri nəticəsində oksigen və ya hava mühitində şüalandırılmış nümunələrdə fotoliz məhsulları maye həcmdən dekantasiya və ya filtrləmə yolu ilə ayrılır (həllədiçi kimi aşağıqaynamatemperturlu PK-dan istifadə edilir). Ayrılan məhsul incədispersiyalı, rəngi şüalandırılan nümunəni rəngindən asılı olaraq ağdan qarıya kimi dəyişən tozudur. O molekulların kütləsi >900 olub, nisbətən aşağı ərimə temperaturuna ($120-175^{\circ}\text{C}$) malikdir. Fotoliz maddəsində şüalandırılan nümunənin bütün fotoelementləri cəmlənib ki, bu neft və neft məhsullarından fotokimyəvi üsulla mikroelementlərin ayrılmasının əsasını təşkil edir.

Neft yağlarında da atmosfer faktorlarının – günəşin UB-şüalarının, havanın oksigeninin, nəmin və s. təsiri altında fotooksidləşmə prosesləri gedir. Göstərilmişdir ki, bu yağlarda kifayət qədər inhibitorlar olduğundan, fotooksidləşmənin ilkin mərhələsində onlarda, praktiki olaraq, oksidləşmə prosesinin radikal-zəncirvari yolla getməsi mümkün deyildir. Aşkar edilmişdir ki, neft yağlarında fotooksidləşmə prosesinin ilkin mərhələsi oksigen molekullarının və fotosensibilizatorların iştirakı ilə gedir. Neftlərdəki, aromatik karbohidrogenlərə fotoşüalarla təsir etdikdə, əsasən, flürosensiyaya, dimerləşmə, fotooksidləşmə kimi proseslər müşahidə edilir. Azqatılıqlı məhlullarda, adətən, flürosensiyanın çıxımı çox olur. Antrasen və onun törəmələri qatılıq çox olduğu halda dimerləşə bilər. Ümumiyyətlə, asen tipli karbohidrogenlərin fotooksidləşməsi üçün sensibilizatorlar tələb olunmur, belə ki, asenlərin özləri sensibilləşmə qabiliyyətinə malikdirlər [225-228].

Neft və neft qalıqlarında fotokimyəvi çevrilmələr öyrənilmiş və müəyyən edilmişdir ki, ağır neft qalıqlarının (ANQ) foto-parçalanması zamanı karbohidrogenlərin adi krekinq məhsulları ilə yanaşı, hidrogen və kifayət qədər miqdarda butadien-1,3 pentenin izomerləri və butenin bütün izomerləri əmələ gəlir. Neft və ANQ-nin fotokimyəvi parçalanması radikal-zəncirvari mexa-

nizm üzrə gedir ki, burada həyəcanlanmış atom və molekulların iştirakı vacibdir. Neft və neft məhsullarında üzvi birləşmələrin çevrilmə reaksiyalarının son mərhələsi hidrogen atomunun, sərbəst radikalların, biradikalların və karbenlərin əmələ gəlməsi ilə elektron-həyəcanlanmış molekulların (alkanların, alitsiklik və aromatik birləşmələrin) parçalanmasıdır. Sonradan parçalanma məhsulları xarakterik rekombinasiya, izomerləşmə, birləşmə və s. reaksiyalarında iştirak edir [229].

Müəyyən edilmişdir ki, yüngül ərəb nefti qarışığının malten fraksiyasının qətranı onun asfalteninə nisbətən daha az fotooksidləşməyə məruz qalır. Fotooksidləşmə dərəcəsi karbonil və karboksil qruplarının əmələ gəlməsinə, sulfoksidin oksidləşərək sulfon qrupunu əmələ gətirməsinə və alkil zəncirinin və aromatik fraqmentlərin oksidləşməsinin nəticəsində xinoid strukturların yaranmasına görə təyin edilmişdir. Xam neftlər UB-şüa ilə şüalandırıldıqdan sonra şüanın neft sisteminin YMB-i tərəfindən effektiv udulduğu göstərilmişdir. Günəş şüalarının təsiri ilə Avar neftinin (bu neft əvvəlcə mikrobların təsiri ilə biodeqratasiyaya uğrayıb) fiziki-kimyəvi xassələrinin dəyişməsi tədqiq edilərək, onda yan alkil zəncirinə malik olan naftalin, flüoren, dibenzol-tiofen və fenantrenlərin deqratasiyaya uğradıqları göstərilmişdir. Şüalanmanın təsirindən aromatik fraksiyaların miqdarı azalır, qətran və asfaltenlərin miqdarı isə artır. NMR ^{13}C -spektroskopiya metodu da fotoşüalanaraq bioloji parçalanmaya uğramış neft nümunələrində aromatik karbohidrogenlərin miqdarının ilkin neftlərə nisbətən az olduğunu təsdiq edir. Desorbsiyalı-kütlə spektroskopiyaya analizinin nəticələrinə görə, günəş şüası neft komponentlərinin orta molekul kütləsini aşağı salır, oksidləşmiş məhsulların yaranmasına səbəb olur. Şüalanmanın dozası artdıqca oksigentərkibli birləşmələrin miqdarı artır. Bioparçalanmış neft şüalandırıldıqdan sonra mikroorqanizmlərin miqdarı şüalandırılmamış neftlə müqayisədə xeyli artır [230].

4.2. Katalitik krekin qıvr ağır qazoylu komponentlərində fotoşualanma prosesi zamanı baş verən fotokimyəvi çevrilmələrin mexanizmləri

Son illərdə neft emalının getdikcə dərinləşməsi neftin yüksəkmolekullu birləşmələrinə qarşı marağı olduqca artırmışdır. Belə ki, YMB-nin əsasında bir sıra praktiki vacib maddələri - radikal proseslərin inhibitorlarını, müxtəlif sinif ionitləri, asfaltolları, adsorbentləri, kauçukların kükürdsüz vulkanlaşdırılması üçün olan agentləri və s. almaq mümkün olmuşdur [231-234].

Neftin YMB-i aşayımolekullu birləşmələrinə nisbətən günəş işığına daha səmərəli olaraq udurlar ki, bu zaman müxtəlif fotokimyəvi, o cümlədən də, fotooksidləşmə prosesləri gedir. Bu fotokimyəvi çevrilmələr, əsasən, radikal-zəncirvari mexanizmlə baş verir [235-237].

KKAQ-dan ayrılmış karbohidrogen fraksiyalarında (74.1 küt.%), qətran (17.3 küt.%) və asfaltenlərdə (8.6 küt%) fotooksidləşmə prosesinin öyrənilməsi UB-, İQ-, NMR- və EPR-spektroskopiya və lüminessensiya metodlarından kompleks şəkildə istifadə edilmişdir. Göstərilən birləşmələrin ayrılmasında [238] metodikasından, çökdürücü kimi n-heptandan, həlledici kimi benzoldan, adsorbent kimi isə γ -Al₂O₃-dən istifadə edilir. Benzolda həll olmayan karben və karboidlər ayrılaraq, tədqiqat zamanı istifadə edilməmişdir.

KKAQ-nin karbohidrogen komponentləri lüminessent konsentratlar (LK) olub, 57-58 küt.% naften-parafin (NPK) - və 2-3 küt.% olefin karbohidrogenlərindən ibarətdir. UB-spektroskopiya metodu ilə aromatik karbohidrogenlərin struktur-qrup tərkibləri analiz edilərək, aromatik konsentratların tərkibinin naftalin, antrasen, fenantren, xrizen, 2,2-benzantrasen+3,4-benzflüoren, piren və perilen karbohidrogenlərindən ibarət olduğu müəyyən edilmişdir.

4.3. KKAQ-dən ayrılmış neft konsentratında fotokimyəvi çevrilmələr

KKAQ və onun komponentlərində fotoçevrilmə prosesini, həmçinin, sərbəst radikalların əmələ gəlməsi və məhv olması mexanizmlərində molekulyar oksigenin rolunu öyrənmək üçün [239] işində KKAQ-nun daha sadə hissəsi olan lüminessent konsentratdan istifadə edilərək maye azot temperaturunda tədqiqatlar aparılmışdır.

Lüminessent konsentrat 77K temperaturda fotoşüalandırıldıqda EPR- metodu ilə cüzi miqdarda paramaqnit mərkəzlər müşahidə edilir, belə ki, onun tərkibinə daxil olan politsiklik aromatik karbohidrogenlər yüksək ekstinksiya əmsalına malik olmaqla fotoaktiv işıq kvantlarının səthə yaxın təbəqədə udulmasını təmin edir. Lakin, sistemdə LK komponentinə nisbətən naften-parafin karbohidrogenlərinin (NPK) miqdarı daha çox olduqda kifayət qədər miqdarda sərbəst radikallar generasiya olunur. Tərkibində PAK aşkarları olan fotoşüalandırılmış naften-parafin karbohidrogenlərinin EPR spektrlərinin analiz edilməsi əmələ gələn radikalların əksəriyyətini təyin etməyə imkan vermişdir. Müşahidə edilən spektrlərin formaları bir neçə radikalın spektrinin üst-üstə düşməsinə uyğun gəlir: ifratıncə qarşılıqlı təsir (İİQT) sabitinə ~ 20 Hs malik olan altikomponentli spektrin ümumi eni $\Delta H_{\text{ümumi}} = 118$ Hs və $g = 2.0018$ olub, $R_1 \cdot (\text{CH}_2-\bullet\text{CH}-\text{CH}_2-)$ alkil radikalına; İİQT sabiti ~ 18 Hs olan yeddikomponentli spektrin ümumi eni $\Delta H_{\text{ümumi}} = 125$ Hs və $g = 2.0020$ olub, $R_2 \cdot (\text{CH}_3-\bullet\text{CH}-\text{CH}_2-)$ alkil radikalına aiddir. Bu spektrlərə, həmçinin, PAK-ın kation radikallarının spektrləri və digərləri də əlavə olunur.

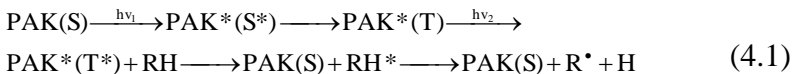
Oksigensizləşdirilmiş və 77 K temperaturda fotooksidləşdirilmiş LK nümunələri qızdırıldıqda EPR spektrinin görünüşü dəyişməz qalmaqla alkilradikalına aid olan xəttin intensivliyi 165 K-dən etibarən azalır. Bu temperaturdan başlayaraq oksigen molekullarının mütəhərriqliyi artır və spektr peroksid radikalının $\text{ROO} \cdot$ xarakterik asimmetrik spektrinə çevrilir. Nümunənin qız-

dırılması davam etdikcə ROO[•] -ya aid spektr xəttinin intensivliyinin azalır və donma temperaturuna (290K) kimi radikalın tam məhv olması baş verir ki, bu zaman diamaqnit təbiətli molekullar – ROOOOR və ROOR (ROOH) əmələ gəlir [240 N-10].

Analoji nəticələr termolüminessensiya metodu ilə də alınmışdır [240 N-10]: LK-nın 77K temperaturda qısamüddətli (bir neçə saniyə) şüalandırılması və onun donma temperaturuna kimi qızdırılması prosesində peroksidlər (adi və tsiklik), hidrogen, doymuş karbohidrogenlər və s. əmələ gəlir. Bu birləşmələrdən ən qeyri-stabil olanı peroksidlərdir. Belə ki, LK-nı donma temperaturundan yuxarı temperaturlara kimi qızdırdıqda kimyəvi lüminessensiya müşahidə edilir ki, bu fotoperoksidlərin parçalanması və həyəcanlanmış karboniltərkibli birləşmələrin, PAK və sinqlet oksigenin (¹O₂) yaranması ilə əlaqədardır [241]. Maddəni otaq temperaturunda qızdırdıqdan sonra da analoji termokimyəvi lüminessensiya müşahidə edilir.

Aparılan tədqiqatların nəticəsində fotooksidləşmə prosesinin ilkin mərhələsində, əsasən, peroksidlərin əmələ gəlməsi göstərilmişdir. Prosesin sonrakı mərhələsində peroksidlərin toplanması ilə yanaşı, onların parçalanması da baş verir.

LK-nın fotooksidləşməsi prosesinin mexanizmi § 4.7 və 4.11-də NL-nın göstərilən fotooksidləşmə proseslərinin mexanizmləri ilə, demək olar ki, eynidir:

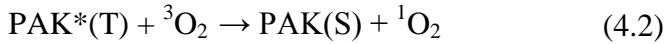


Burada S, S* və T, T*, uyğun olaraq, əsas və həyəcanlanmış sinqlet və triplet səviyyələrdir.

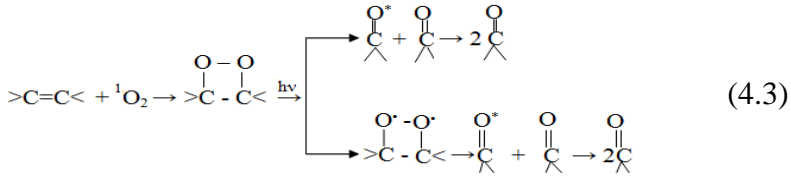
Bu reaksiyada alınan H atomu karbohidrogenlərlə reaksiyaya girərək, yenə də R[•] - radikallarının yaranmasına səbəb olurlar: H + RH → R[•] + H₂. Adi şəraitlərdə R[•]-radikalları molekulyar oksigenlə qarşılıqlı təsirdə olaraq, RO₂[•]-ni əmələ gətirirlər [bizim kitab]. Sonra proses yaxşı məlum olan zəncirvari mexa-

nizm üzrə gedir [242, 243 N-11, N-12]. Kinetik əyrinin qırılmasına sərbəst radikalların bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq molekulyar maddələri əmələ gətirməsi səbəb olur.

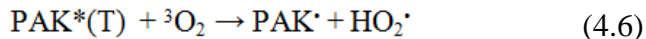
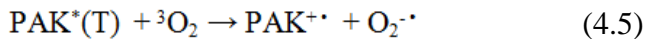
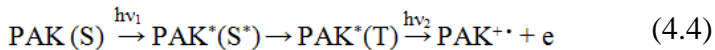
LK-nın digər komponenti – olefin karbohidrogenlərini (OK) mənbə tərəfindən bir-başə verilən UB-şüa həyəcanlandırma bilmədiyindən, fotooksidləşmə prosesi zamanı gedən reaksiyalarda PAK-lar, həmçinin, özlərini OK-nin inisiatorları kimi aparırlar. Lakin, bu zaman olefinlər həyəcanlanmış PAK molekulları ilə generasiya olunan sinqlet oksigenlə də reaksiyaya girirlər [92 N-13]:



Olefinlərin ${}^1\text{O}_2$ ilə reaksiyası dioksetanların əmələ gətirir ki, bu birləşmələrin işıq şüası altında parçalanması ketonların yaranmasına səbəb olur:



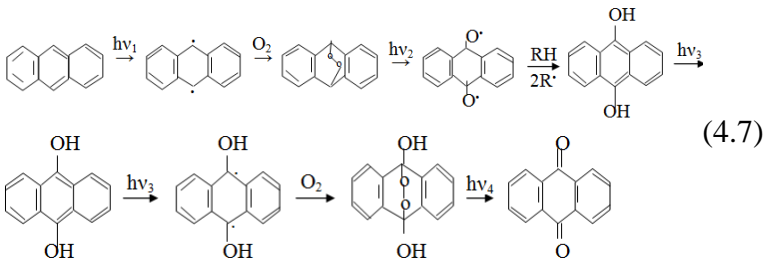
Lüminessent konsentrasiyanın ən stabil komponentləri olan PAK fotokimyəvi reaksiyalarda NPK və olefinlərin iştirakı ilə fotosensibilizator kimi iştirak edərək, həmçinin, fotoçevrilməyə məruz qalırlar ki, bu zaman yüklənməmiş radikalların ion-radikalları, həmçinin, endoperoksidlər, xiononlar və fenollar əmələ gəlir (4.4-4.7 reaksiyaları) [244 N-14]:



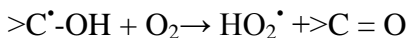
LK-da kation radikallarının əmələ gəlməsi oksid sorbentlərin üzərinə çəkilmiş nümunələrin fotooksidləşməsi prosesinin öyrənilməsi zamanı EPR-spektrinin və TSL-tədqiqatların köməyiylə təsdiq edilmişdir [245 N-15].

Aromatik karbohidrogenlərin əksəriyyətində C-H və C-C rabitələrinin enerjisi həyəcanlanma enerjisinə nisbətən böyük olduğundan [246, 247 N-16, N-17], yüksüz radikalların əmələ gəlməsi çox çətinidir. Lakin perikondensiyalı strukturlu aromatik karbohidrogenlərdə bu radikallar asanlıqla əmələ gələ bilər [233 N-3].

İşığın təsiriylə molekulyar oksigenin iştirakı ilə PAK-dan xanon və fenolların əmələ gəlməsi İQ- və UB- spektroskopiyaya metodları ilə subut edilmişdir [237, 241]. Bunun antracenin misalında sxemi aşağıdakı kimidir [244 N-14]:



Qeyd etmək lazımdır ki, (4.7) reaksiyasında əmələ gələn antraxinon da (digər ketonlarla yanaşı), öz növbəsində, fotooksidləşmə proseslərinin fotosensibilizatorudur. Bu xüsusilə LK-nın zəif hidrogen rabitəsinə malik olan komponentlərinə aiddir: bəzi izoparafinlər, alkilnaftenlər və s. Bu halda ilkin reaksiyada həyəcanlanmış antraxinon molekulu ($>C^{\bullet}-O^{\bullet}$) NPK (RH) molekulları ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq, R^{\bullet} -radikallarını əmələ gətirirlər (dehidrogenləşmə) ki, burada, həm də, antraxinonun yarımbərpa olunmuş forması $>C^{\bullet}-OH$ yaranır. Bu zaman antraxinon kimyəvi sensibilizator kimi iştirak edir. Reaksiyanın getməsi prosesində antraxinonun regenerasiyası baş verir:



Deməli, O₂ və RH istifadə edilməklə dövrü proses gedir. Prosesin sonunda antraxinon regenerasiya olur, digər maddələr isə oksigentərkibli birləşmələrə çevrilir [248 N-18].

Yuxarıda deyilənlərə əsaslanaraq LK-da fotooksidləşmə prosesinin ilkin mərhələsinin molekulyar, radikal və ya radikal-zəncirvari mexanizmlə getdiyini başa düşmək olar.

[235 N-5] işində neft yağlarında karbohidrogenlərin fotooksidləşmə prosesində onların kimyəvi çevrilməsinin ilkin mərhələsinin sinqlet oksigenin iştirakı ilə, yalnız, molekulyar mexanizmlə getdiyi müəyyən edilmişdir. Bu onunla əlaqədardır ki, yağların fotooksidləşmə prosesinin ilkin mərhələsində onun tərkibinə daxil olan təbii inhibitorlar reaksiyanın radikal-zəncirvari mexanizmlə getməsinə aradan qaldırır.

Lüminessent konsentratın tərkibinə daxil olan PAK-lar sinqlet oksigen generatorları olub, reaksiyalarda yüksək sürət sabitinə ($\sim 10^4 - 10^5$ l/mol·san) malikdirlər və effektiv oksidləşmə proseslərinə səbəb olurlar. Lakin, digər tərəfdən məlumdur ki, o NPK-də fotooksidləşmə prosesini müəyyən dərəcədə inhibirləşdirir. Bu zaman inhibirləşmə mexanizmlərindən biri inhibirləşmə xassələri yaxşı məlum olan [249, 250 N-19, N-20] fenol tipli birləşmələrin əmələ gəlməsi (reak.4.7), digəri isə PAK-ın fotooksidləşməsi zamanı mono və biradikalların yaranmasıdır (reak. 4.4-4.7) ki, bunlar naften-parafin təbiətli radikallarla rekombinasiya edirlər [251 N-21]. Beləliklə, PAK-lar fotooksidləşmə proseslərində əsas rol oynayır.

İQ-, UB- və EPR- spektroskopiyaya və xromatoqrafiya metodları ilə fotooksidləşmə posesi zamanı LK- da qazşəkilli (H₂, CH₄, C₂H₅, CH₂O, CO₂ və s.), maye (aldehidlər, ketonlar, efirlər, spirtlər, turşular və s.) və bərk maddələrin (QAM) əmələ gəldiyi müəyyən edilmişdir. Göstərilən proseslərin ən mürəkkəbi QAM –nin əmələ gəlməsidir.

Fotoooksidləşmənin qazşəkilli məhsulları sırasında hidrogenin və hidrogenlə zənginləşmiş karbohidrogenlərin olmasını nəzərə alsaq, onda bu maddələrin naften-parafin və alkilaromatik karbohidrogenlərin oksidləşməsinin nəticəsində yarandığı mə-

lum olur və prosesin sonunda daha yüksəkmolekullu sistemlər yaranır. Lakin UB-spektroskopiya və lüminessensiya metodları ilə, ümumiyyətlə, mövcud aromatik karbohidrogenlərin konsentrasiyasının getdikcə azalaraq onların oksigentərkibli birləşmələrə çevrilməsi (reak.4.7) sübut olunmuşdur. Neftlərdə fotokimyəvi çevrilmələrin daha dərin mərhələləri QAM-ın əmələ gəlməsinə səbəb olur. QAM-lar, həm də, fotoparçalanma məhsulları olan karbonil və karboksiltərkibli birləşmələrin kondensasiyası yolu ilə yaranır. Fototermokimyəvi lüminessensiyanın nəticələrinə görə, karbonil və karboksiltərkibli birləşmələr NPK, PAK və olefinlərin, tsiklik və atsiklik peroksidlərin fotooksidləşmə reaksiyaları zamanı əmələ gəlir [240 N-10]. Göstərilən birləşmələrin, həmçinin, termooksidləşmə prosesində peroksidlərin termiki parşalanmasının hesabına əmələ gəlməsinə baxmayaraq, fotooksidləşmə prosesində onların həyəcanlanması daha aşağı-temperaturalarda selektiv olaraq QAM-ın formalaşmasına gətirir.

LK-da, fotooksidləşmə prosesində yaranan sərbəst radikal (reak. 4.1-4.7) elektron-həyəcanlanmış hala keçdiklərindən, həm də, QAM-ın generasiyasını sürətləndirir. Bu radikalların fotokimyəvi, o cümlədən də, fotooksidləşmə proseslərində aktivləşməsinə bir sıra işlərdə baxılmışdır [250 N-20].

Beləliklə, lüminessent konsentratın bütün əsas komponentlərində UB- və görünən işığın təsiri altında bir çox ilkin, aralıq və labil birləşmələr əmələ gəlir ki, onların arasında mürəkkəb reaksiyalar gedir. Bu sürətli reaksiyaların səbəbindən molekulyar oksigenin iştirakı ilə LK-nın oksidləşməsi, kondensasiyası və sıxılması baş verir ki, bu qətran-asfalten maddələrinin formalaşmasına səbəb olur. Fotooksidləşmə prosesində əmələ gələn fenol birləşmələri qətran əmələ gətirməklə kondensasiya olunurlar [249 N-19]. Sonuncunun qısa yaşama müddətinə malik olan sərbəst radikallarla reaksiyası olduqca mürəkkəb tərkibə və struktura malik olan asfalten fraqmentlərinin formalaşmasına gətirir ki, bunlar haqqında indiyə kimi dəqiq məlumatlar yoxdur.

Yuxarıda göstərilən fotooksidləşmə prosesləri zamanı alınan radikallar və aralıq məhsullar olduqca kiçik yaşama müddətinə ma-

lik olduqlarından, onlar otaq temperaturunda stabilləşə bilmirlər, bu göstərilən radikalın eksperimental olaraq müşahidə edilməsinə və radikalın formalaşması və məhv olması mexanizminin öyrənilməsinə mane olur. Lakin bu şəraitdə onların alınmasına heç bir şübhə yoxdur. Bunu xüsusi kriostatın vasitəsilə aşağı temperaturlarda (xüsusilə də, maye azot temperaturunda) aparılan lüminessent tədqiqatlar və EPR-spektroskopiya metodu ilə aparılan tədqiqatlar bir daha təsdiq edir, belə ki, aşağı temperaturlarda bəzi radikal stabiləşib, yaşama müddətləri böyüdüyündən, onları eksperimental olaraq qeydə almaq mümkün olmuşdur.

LK-ya hava şəraitində termiki təsir edildikdə EPR- metodu-nun köməyilə, yalnız, bir növ yüksək termiki stabilliyə malik olan sərbəst radikal (metilperinaftil) müşahidə edilmişdir. Təcrübələrin yüngül şəraitlərdə aparılmasına baxmayaraq, QAM-in əmələ gəlməsi həm izotermiki (80°C), həm də, qeyri-izotermiki qızdırılma (140°C -dən yuxarı) rejimlərində qeydə alınmışdır. Göstərilmişdir ki, öyrənilən obyektlərdə QAM-in əmələ gəlməsi üçün sistemdə metilperinaftil radikalının, molekulyar oksigenin və karbohidrogenlərin olması vacibdir. Bir sıra işlərdə [231-234] QAM-in formalaşmasında O_2 və heteroatomların mövcud olmasının vacibliyi qeyd edilmişdir. [231] işində göstərilmişdir ki, əgər neftdə oksigen varsa, onda nisbətən kiçik temperaturlarda ($40-100^{\circ}\text{C}$) QAM radikalının konsentrasiyasının böyüməsi və onların qeyri-mütənasib paylanması baş verir. Sistemdə oksigen olmadıqda, hətta, yüksək temperaturlarda ($450-480^{\circ}\text{C}$) belə, QAM-lar əmələ gəlmir.

4.4. Neft emalı qalıqlarından ayrılmış qatran-asfaltən maddələrdə fotoşüalanma zamanı baş verən fotokimyəvi çevrilmələr

Neft emalının getdikcə dərinləşdirilməsi və ondan rəasional istifadə edilməsi onun yüksəkmolekullu birləşmələrinə, xüsusən də, qatran-asfaltən maddələrinə (QAM) marağın artmasına səbəb oldu. Bu maddələrin əsasında radikal proseslərin inhibitorları, polimer

materiallar üçün termo və fotostabilizatorlar, lüminoforlar, polimer materiallar üçün boya maddələri və s. alınmışdır [250-256].

Qatran və asfaltenlərdə termo və fotooksidləşmə proseslərinin tədqiqi və öyrənilməsi həm neft qalıqlarında onların kimyasının öyrənilməsi, həm də bir sıra praktiki məsələlərin həll edilməsi baxımından böyük maraq kəsb edir. Bu maddələrdə termo-oksidləşmə proseslərinin geniş öyrənilməsinə baxmayaraq, onlarda fotokimyəvi çevrilmələr zəif öyrənilmişdir.

Qatran və asfaltenlərin neft qalıqlarından ayrılması üçün [252] metodu tətbiq edilməklə asfaltsızlaşdırma və qatrandan təmizlənmə prosesləri aparılmışdır (çökdürücü kimi heptandan, hələdici kimi isə 1:4 nisbətində, uyğun olaraq, benzol və spirt-benzol qarışığından istifadə edilir. Adsorbent kimi γ – Al_2O_3 götürülür.

QAM-da fotooksidləşmə proseslərinin dəqiq öyrənilməsi üçün onların neftdən ayrılması prosesinə, işıqsız mühitdə saxlanmasına və havanın oksigeni ilə təmasda olmamasına fikir vermək lazımdır.

Məlumdur ki, QAM –in tərkibi alkiləvəzolonmuş çoxbucaqlı polikonyuqə sistemlərdən, heteroüzvi birləşmələrdən və s. ibarətdir [253]. Qaynama temperaturları 400°C -dən yuxarı olan qətran və asfalten maddələrində İQ-, EPR- spektroskopiya və QMX (qaz-maye xromotoqrafiya) metodlarının köməyilə tədqiqatlar aparılmışdır.

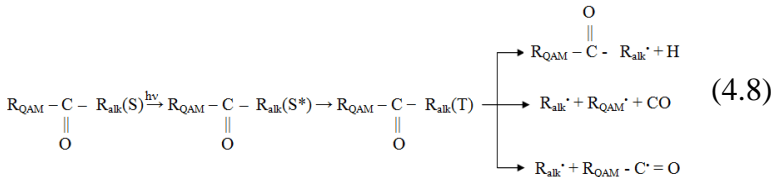
APQ-dən alınan qatran və asfaltenlərin İQ-spektrlərinin araşdırılması fotosüalanmaya kimi bu birləşmələrin tərkibinə alkiləvəzolonmuş aromatik və alkiləvəzolonmuş naften –aromatik və oksigentərkibli tsiklik karbohidrogenlərin daxil olduğunu göstərir.

Qətran birləşmələrində funksional qruplara aid udma zolaqları maksimumları asfaltenlərə aid uyğun udma zolaqları maksimumlarından intensivdir. Lakin asfaltenlərin tərkibinə , qətranlardan fərqli olaraq, daha yüksəkkondensasiyalı aromatik karbohidrogenlər və tsiklik mürəkkəb efirlər (1780 və 1820 sm^{-1}), qətranların tərkibinə isə daha çox alkiləvəzolonmuş aromatik strukturlar və aromatik ketonlar (1720 sm^{-1}) daxildir. Ümumiyyətlə, QAM quruluşunda alkiləvəzolonmuş tsiklik strukturlar: naften-aromatik və heterotsiklik-naften-aromatik böyük rol oynayır.

İlkin və fotoşüalandırılmış qatran-asfaltın maddələrinin QMA- tədqiqatları və İQ-spektrləri [254] fotoşüalanmadan sonra bu birləşmələrin karbohidrogen hissəsindən oksigentərkibli maddələrin: spirtlər, aldehydlər, turşular, fenollar və alkilaromatik birləşmələrin əmələ gəldiyini göstərir.

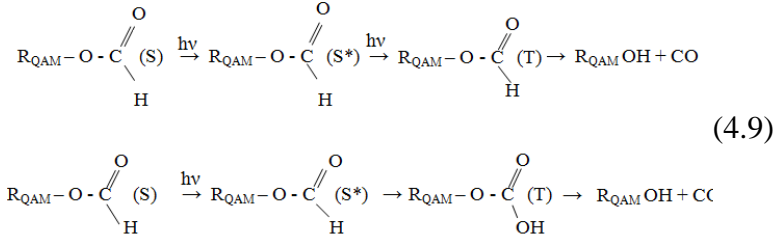
Fotooksidləşmə prosesi zamanı alkilaromatik karbohidrogenlər dehidrogenləşmə və dealkilləşmə proseslərinə uğrayaraq, hidrogen, metan, etan, propan, formaldehid, karbon mono və dioksid kimi qazşəkilli məhsulları əmələ gətirirlər.

QAM-in fotoşüalanması zamanı onlar elektron-həyəcanlanmış hala keçirlər. Onların parçalanması C-C və C-H-rabitələri üzrə baş verir və bu zaman qatran-asfaltın (R_{QAM}^{\bullet}) və alkil (R_{alk}^{\bullet}) radikalları, atomar hidrogen və karbon oksid əmələ gəlir:



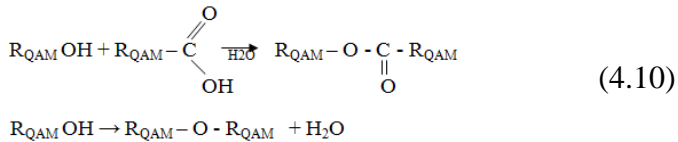
burada QAM üçün S, S* - əsas və həyəcanlanmış sinqlet hallar, T – triplet haldır.

Alkanların əmələ gəlməsi həm sərbəst radikalların, həm də radikalların hidrogen atomu ilə rekombinasiyasının nəticəsində, formaldehidin əmələ gəlməsi isə CH_3^{\bullet} -nin molekulyar oksigenlə qarşılıqlı təsirinin nəticəsində baş verir. Karbon oksid və karbon dioksid QAM-lər fotooksidləşdikdə aralıq və son məhsulların destruksiyasının hesabına əmələ gələ bilər:

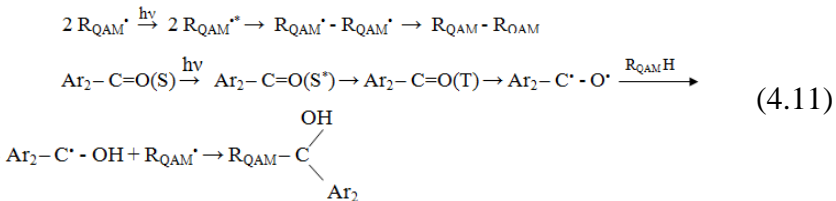


İQ- udulma spektrində qeydə alınan 1380 (CH₃-qrup) və 1480 sm⁻¹ (CH₂ – qrup) udulma zolaqları maksimumlarının intensivliklərinin azalmasına görə təsdiq edilir. Beləliklə, fotokimyəvi destruksiya hadisəsinin baş verdiyini ehtimal etmək olar.

Dehidrogenləşmənin hesabına naften həlqələri sıxlaşır və onlar daha yüksək kondensasiya olunmuş aromatik birləşmələrə keçirlər. Bunu kondensasiya olunmuş aromatik strukturlar üçün xarakterik olub, 3040 və 3060 sm⁻¹ –də müşahidə edilən udma zolağı maksimumlarının intensivliklərinin artması təsdiq edir. Bundan başqa, spirtlərin və turşuların kondensasiyası mürəkkəb aromatik efirləri, fenoların kondensasiyası isə sadə efirləri əmələ gətirir:



IQ- spektrdə 1750 sm⁻¹-də udma maksimumu müşahidə edilir və 1290 sm⁻¹ udma zolağı maksimumunun intensivliyi artır. Bu udma zolaqları, uyğun olaraq, mürəkkəb və sadə efirlər üçün xarakterikdir. Bundan başqa, paramaqnit mərkəzlərin konsentrasiyası azalır və aromatik ketonların molekullarında C=O rabitəsinin π- əlaqəsi OH-qrup əmələ gəlməklə qırılır:



Beləliklə, fotokimyəvi kondensasiyanın baş verdiyini ehtimal etmək olar.

Tədqiq edilən qətran və asfaltenlərin xarakteristikaları cədvəl 4.1–də verilmişdir. Göründüyü kimi, fotooksidləşmənin nəti-

cəsində CH₃-və CH₂- qruplarının optiki sıxlıqları (D) azalır, OH-qrupunun optiki sıxlığı isə artır. C=O qrupunun optiki sıxlığı kəskin böyüyür və aromatiklik dərəcəsi artmış olur.

KKAQ və APQ-dan ayrılmış qatran və asfaltenlərdə foto-oksidləşmə proseslərinin kinetikasının öyrənilməsi məqsədilə karboniltərkibli birləşmələrin C=O qrupuna aid 1730 sm⁻¹ udma zolağı maksimumunun optiki sıxlığının fotoşüalanma müddətindən asılılığı öyrənilmişdir. Bu qiymət fotooksidləşmənin ilk saatında kəskin artır, sonra 3 saata kimi fotooksidləşmə müddətində optiki sıxlığın artması yavaş baş verir və 3 saatdan sonra onun qiyməti azalmağa başlayır.

Cədvəl 4.1

Qatran və asfaltenlərin İQ- spektrinin kövəyilə alınmış bəzi xarakteristikaları

<i>Göstəricilər</i>	<i>Qatranlar</i>		<i>Asfaltenlər</i>	
	<i>KKAQ</i>	<i>APQ</i>	<i>KKAQ</i>	<i>APQ</i>
Aromatiklik dərəcəsi, f _a	0,3788/ 0,4265	0,61/ 0,63	1,026/ 1,326	1,28/ 1,32
Optiki sıxlıqlar:				
D ₁₃₈₀ (CH ₃)	0,9362/ 0,8239	0,7597/ 0,7397	0,3975/ 0,3253	0,3405/ 0,3185
D ₁₄₈₀ (CH ₂)	0,9119/ 0,8745	0,6628/ 0,6185	0,3988/ 0,381	0,4197/ 0,3944
D ₃₄₄₀ (OH)	0,2996/ 0,3543	0,2314/ 0,3195	0,0969/ 0,1264	0,0447/ 0,0625
D ₁₇₂₀ (C=O)	0,1823/ 1,5265	0,4867/ 1,2538	-/0,926	-/0,6145
<i>Qeyd: Surətdə fotoşüalanmadan əvvəl, məxrəcdə isə fotoşüalanmadan sonra optiki sıxlıqların qiymətləri göstərilmişdir.</i>				

Optiki sıxlığın qiymətinin kəskin artması yan alkilvəzədici-
cülərin oksidləşərək aldehid, keton və karbon turşularını əmələ
gətirməsi ilə əlaqədardır. Alkil qruplarında foto-oksidləşmə me-

xanizmi radikal-zəncirvari xarakterlidir. Spektrdə 1 saat şüalanmadan sonra mürəkkəb efir rabitələrinin rəqslərinə uyğun 1750 sm^{-1} udma zolağı maksimumu müşahidə edilir, bunu $D_{1720} (C=O)$ optiki sıxlığının yavaş artması təsdiq edir. Bu spirt və turşuların qarşılıqlı təsirdə olub, mürəkkəb efir qruplarını əmələ gətirməsi ilə əlaqədardır.

Onu da qeyd etmək lazımdır ki, ağır qazoyldan alınan QAM-də fotokimyəvi reaksiyalar piroliz qazoylundan alınan qətran-asfalten maddələrindəkinə nisbətən daha effektiv gədir. Bu birinci tip maddələrdə alkil hissənin payının daha çox olması ilə əlaqədardır. 2 saat fotoşüalanmadan sonra əmələ gələn oksidləşmə məhsulları spirt-benzol qarışığı, benzol, karbon dörd xlorid, dixloretan kimi üzvi həlledicilərdə həll olmur.

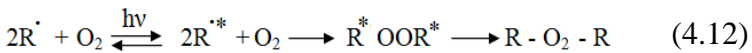
Beləliklə, neft qalıqlarından alınan qatran və asfaltenlərdə fotooksidləşmədən sonra belə fotokimyəvi reaksiyalar gədir: qazşəkilli məhsulların (hidrogen, metan, etan, propan, formaldehid, karbon oksidi, karbon dioksid) əmələ gəlməsi ilə destruksiya prosesi və üzvi həlledicilərdə həll olmayan yüksəkkondensasiyalı aromatik strukturların və oksidləşmə məhsullarının əmələ gəlməsi ilə kondensasiya prosesi.

4.5. Fətohəyəcanlandırılmış qatran və asfaltenlər: radikalların əmələ gəlməsi və onların kimyəvi çevrilmə proseslərindəki rolu

Fotoşüalanma və termiki təsir zamanı sərbəst radikalların yaranmasının bəzi mexanizmləri, həm də, qatran maddələrinə aiddir. Qatranlar öz xassələrinə və elementar tərkiblərinə görə yüksəkmolekullu PAK-la asfaltenlər arasında aralıq vəziyyəti tuturlar. Lakin, LK-dan fərqli olaraq, qətranlar xarici təsirlərə asanlıqla məruz qalır və həyəcanlanmış hala keçid edir. Onlarda zəif rabitələr qırılır və radikal cütü əmələ gəlir. Bu hal, nəinki, işığın təsiri altında, həm də zəif qızdırılma və həlledicilərdə həllolma zamanı da baş verir [231]. Qatranların udma və lüminessensiya

spektrləri LK-ın uyğun gələn spektrlərinə nisbətən uzundalğalı spektral sahəyə doğru sürüşmüşdür [252, 253]. Deməli, qətran maddəsində də, LK-da olduğu kimi, fotoşüalanmanın təsiri altında onun tərkibinə daxil olan zəif rabitəli komponentlərdə parçalanma prosesi gedir. Lakin, LK-dan fərqli olaraq, bu maddəyə fotosüalarla təsir etdikdə asfaltenlərin çökməsi baş verir.

Asfalten məhlullarının şüalanması zamanı, LK və qatrandan fərqli olaraq, radikalların qatılığının azalması müşahidə olunur. Hesab etmək olar ki, asfalten molekulları uyğun gələn işığın təsiri altında elektron-həyəcanlanmış hala keçərək, daha yüksək reaksiya qabiliyyətinə malik olurlar [255, 256]. Asfaltenlərdə fotosüalanmadan sonra konsentrasiyanın azalması, [257] işinə uyğun olaraq, aşağıdakı reaksiyaların köməyi ilə izah oluna bilər:



Elektron-həyəcanlanmış halda radikalların təsir radiusu böyüdüyündən, (4.12) və (4.13) reaksiyalarında verilmiş peroksid və dimerlərin əmələ gəlməsi üçün aktivləşmə enerjisi azalmış olur.

Neft sistemlərinin dispers xarakterdə olduğu [231, 232, 257, 258] nəzərə alınaraq (bu xüsusilə assosiasiya olunmağa yüksək meyilli olan QAM-a aiddir), [231, 232] işlərinin müəllifləri asfaltenlərin strukturunun əsasən sferik simmetrik və ya uzunsov yuvarlaq formada olduğunu hesab edirlər. Burada paramaqnit nüvə diamaqnit molekulların buludu ilə əhatə olunmuşdur ki, bu diamaqnit molekullar qarşılıqlı təsir potensiallarının qiymətlərindən asılı olaraq nüvədən ətrafa doğru cüt-cüt yerləşmişlər. Assosiatların nüvələrinin (mürəkkəb struktur vahidlərinin) paramaqnit hissəciklərinin reaksiyaya girmə qabiliyyəti böyüdükcə və həmçinin, işığın təsiri altında solvasiya buludunda (qabığında) yeni sərbəst radikallar yarandıqca kolloid hissəciklərin mürəkkəb strukturları əmələ gətirməklə birləşməsi mümkündür.

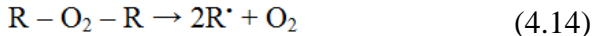
dür. Belə strukturların mühtdə sıxlığı artdıqda onlar çöküntü və rə bilərlər. Göstərilən proses fotoşüalanmanın təsiri altında müşahidə edilir.

İşığın təsiri altında asfaltənlərin sərbəst radikallarının, yalnız bir qismi diamaqnit molekullara çevrilir, bu [259] işində öz təsdiqini tapmışdır. Belə ki, aparılan eksperimentlərin nəticəsində asfaltənləri 2 saat müddətində fotoşüalandırdıqda təxminən 40% paramaqnit hissəciyin məhv olması müəyyən edilmişdir ki, bu da müxtəlif fotostabilliyə malik olan asfaltənlərin molekulalarında, ən azı, cütləşməmiş elektronun fərqli lokallaşmış spinə malik 2-paramaqnit hissəciyinin olduğunu göstərir. Adətən, yüksək delokallaşmaya malik olan kondensasiya olunmuş asfaltənlərin strukturunda karbonun sərbəst rabitələrinin cütləşməmiş elektronlarının mövcud olması ehtimal olunur. Lakin sərbəst rabitələr spin sahəsi az məsafədə yerləşən bəzi molekulaların ətrafında da ola bilər [260]. Belə molekulaların fotoşüalanması zamanı (kifayət qədər yaxınlaşma olduqda) ətrafdakı cütləşməmiş elektronların hesabına aktivləşmə və rekombinasiya baş verir ki, bu da asfaltənlərin karkasının yaranmasına gətirir. Bu zaman molekulların buludu tərəfindən mövcud olan geniş ekranlaşma, əsasən, “mərkəzi” cütləşməmiş elektronları qoruyaraq saxlayır və qalıq paramaqnitizmə səbəb olur. Müəyyən şəraitlərdə karkaslar da, həmçinin, fotoşüalanma zamanı onların çökməsinə səbəb ola bilər.

Əgər molekularda daxili cütləşməmiş elektronlar kifayət qədər ekranlaşmayıbsa, onda fotoşüalanma zamanı bu molekulaların rekombinasiya etməsini nəzərdən qaçıрмаq olmaz, bu zaman diamaqnit molekulalar əmələ gəlir. Belə asfaltənlərinin konsentasiyasının azalmasına onların karbohidrogen hissəsindən, (4.1) reaksiyasına əsasən, “qaynar” hidrogen atomlarının çıxması səbəb olur [243, 254], bu atomlar lazımi məsafəyə miqrasiya edərək, daxili cütləşməmiş elektronlarla rekombinasiya edir, bu karbonun sərbəst rabitəsinin doymasına gətirir.

Fotoşüalanma kəsildikdən sonra asfaltənlərin radikallarının qismən bərpa olunmasını belə izah etmək olar: peroksid və dimerlərdə konyuqə karbon atomlarının cütləşməmiş elektrona qarşı

böyük həssaslığı olduğundan, R–O₂–R və R-R rabitələri zəifləyir ki, bu da onların qırılmasına səbəb olur:



Fotoşüalanma kəsildikdən sonra asfalten radikallarının konsentrasiyasının və həmçinin, KKAQ-da radikalların konsentrasiyasının bərpa olunmasında müşahidə edilən ətalətliliyi diamaqnit molekulların paramaqnit hala keçdiyi zaman keçid enerjisinin az olması ilə izah etmək olar [231]. Bu enerji molekulun istilik hərəkəti enerjisi ilə müqayisə olunandır, enerjinin bu qiyməti diamaqnit molekulların tez bir zamanda parşalanaraq radikal cütünü əmələ gətirməsinə mane olur.

EPR metodu ilə fətohöyəcanlanmaya kimi asfaltenlərdə sərbəst radikalların (1.03×10^{19} spin/q) KKAQ (0.98×10^{18} spin/q) və qətrandakına (4×10^{17} spin/q) nisbətən çox olduğu müəyyən edilmişdir. Fotooksidləşmədən (2 saat müddətində) sonra LK-da sərbəst radikalların konsentrasiyası $1,5 \cdot 10^{17}$ spin/q-a, qətranda $1,5 \cdot 10^{17}$ spin/q-a kimi artdığı halda, bu konsentrasiya asfaltenlərdə və KKAQ-da, uyğun olaraq, 40 və 52% azalır. Fotooksidləşmə prosesi zamanı KKAQ-nun komponentlərində sərbəst radikalların konsentrasiyalarının nisbətinin bir qədər dəyişməsinə baxmayaraq, KKAQ-da sərbəst radikalların məhv olmasına əsas təhvə asfaltenlər tərəfindən edilir.

Qeyd edək ki, neft və neft məhsullarında sərbəst radikalların ilkin konsentrasiyası kiçik olduqda, işığın və ya ionlaşdırıcı şüanın təsiri altında onların toplanması (LK və qətranda olduğu kimi), böyük konsentrasiya olduğu halda isə azalması baş verir. Sonuncu halda sərbəst radikalların konsentrasiyasının azalmasına səbəb radikalların həm öz aralarında, həm də fotogenerasiya olunmuş digər radikallarla rekombinasiya ehtimallarının artmasıdır (KKAQ və asfaltenlərdə olduğu kimi).

KKAQ və onun komponentlərində fotoçevrilmə proseslərinin mexanizmlərinin öyrənilməsi QAM-in spesifik xassələrini, o cüm-

lədən də, sərbəst-radikal mexanizmlə gedən müxtəlif termiki, termooksidləşmədestruksiya və polimerləşmə proseslərinin inhibirləşdirilmə aktivliyini tənzimləməyə imkan verir [231-234, 261-264].

4.6. Neftin ikinci emal məhsullarından alınmış neft lüminoforları və onlarda gedən fotofiziki və fotokimyəvi çevrilmələr

Neftin ikinci emal məhsullarından (katalitik krekinqin ağır qazoylu – KKAQ və ağır piroliz qatranı –APQ) ilkin maddə kimi istifadə edilərək, ilk dəfə olaraq, Az.MEA-nın Neft-Kimyə Prosesləri İnstitutunda “Neft lüminoforları və fotokimyə” laboratoriyasının alimləri tərəfindən fiz.-riy. elmlər doktoru, prof.Ə.P.Məmmədovun rəhbərliyi altında neft lüminoforları alınmış, tədqiq edilərək, sınaqdan keçirilmiş və tətbiq sahələri araşdırılmışdır. 2012-ci ildən etibarən bu proseslərin tədqiqi “Spektroskopik analiz” laboratoriyasında k.e.d., prof. R.Ə. Cəfərovanın rəhbərliyi altında müxtəlif quyu neftlərindən istifadə edilərək davam etdirilir.

Neft lüminoforlarının böyük ehtiyatlarının olması və sintetik lüminoforlara nisbətən asan və ucuz başa gəlməsi bu maddələrin xalq təsərrüfatının müxtəlif sahələrində (neftkimya, maşınqayırma və s. sənaye sahələrində, kosmik texnologiyada və s.) geniş və məqsədyönlü tətbiq edilməsinə perspektiv imkanlar yaradır.

Kapilyar defektoskopiya istifadə edilənlən lüminessent boyaların - neft lüminoforlarının alınması üçün xammal olaraq götürülən maddələrdən biri də kerosin-qazoyl fraksiyasının pirolizindən alınan və koksun alınması üçün xammal olan hidravlik qətrandır. Bu maddənin UB-şüanın təsiri altında vizual olaraq tədqiq edilməsi ondan lüminofor maddələrinin alınmasının perspektivliyini göstərirdi. Bu məqsədlə qaynama temperaturu 360°C –dən çox olan ağır APQ-dən ayrılmış karbohidrogenlərin – $360-400$, $400-430$ və $430-460^{\circ}\text{C}$ fraksiyalarının (vakuumda qovulmaqla alınmışdır) struktur-qrup tərkibi və spektral- lüminessent xassələri tədqiq edilmişdir [265]. Verilmiş fraksiyalar bir-birindən aqreqat hallarına görə fərq-

lənirlər: 360-400⁰C fraksiyası maye, 430-460⁰C fraksiyası isə, yalnız, bərk karbohidrogenlərdən ibarət olduğu halda, 400-430⁰C həm maye, həm də bərk fazada ayrılır.

Bu fraksiyaların görünən və UB- işığın təsiri altında vizual müşahidə edilməsi zamanı onların rəngli - lüminessent işıqlanma verməsi onlardan neft lüminoforlarının alınmasında istifadə edilməsinə imkan yaradır. Məsələn, bu baxımdan 430-460⁰C fraksiyasından lüminofor maddəsi alınmışdır ki, bu maddə kapilyar defektoskopiya və lak-boya sənayesi üçün yararlıdır. Göstərilən lüminofor bu fraksiyaların qətran və asfaltenlərdən təmizlənərək, Al₂O₃ tozundan keçirilməsi yolu ilə alınmışdır.

Gürcüstan Respublikasının alimləri tərəfindən alınmış [266] “Noriol” lüminoforuna nisbətən bu lüminoforların lüminessent işıqlanmasının ümumi intensivliyi 154%, işıq stabilliyi isə 87%-dir. “Noriol” lüminoforu üçün işıq stabilliyi 60% təşkil edir.

Laboratoriyanın alimləri tərəfindən əldə edilən digər lüminofor indikator mayesinin lüminessensiyaedici komponenti kimi götürülən ağır qazoyl fraksiyasından (qaynama hüdudu 350-500⁰C) alınmış və “Noriol” lüminoforuna nisbətən başqa tərkibə malik olan “NKPI KLM-1”-dir. O, ağır qazoyl benzininin alınması prosesində katalitik krekinq qurğusunda neftin vakuumda qovulması zamanı əmələ gələn tullantıdır və aşağıdakı fiziki-kimyəvi xassələrə malikdir:

xarici görünüşü — tünd-qəhvəyi rəngli maye

turşu ədədi, mq KOH/q — 0,1

sıxlığı, 20⁰C , q/sm³ — 0,9687

şüasındırma əmsalı, n_D²⁰ — 1,6118

orta molekul kütləsi — 250

element tərkibi,% — C = 87; H=13.

Bu lüminoforun struktur-qrup tərkibi belədir: naftalin – 14,4 çək.%, fenantren – 16,4 çək.%; xrizen – 4,8 çək.%; 1,2-benzantrasen-3,4-benzfenantren – 7,4 çək.%, benzpiren – 1,1çək%. və perilen -2,2çək.% -dir (hesablamalar [267] metodikasına əsasən aparılmışdır).

“NKPI KLM-1” lüminoforunun udma spektrində uzundalğalı spektral sahədə, “Noriol” lüminoforundan fərqli olaraq, 465

nm və 500 nm (zəif) udma maksimumları müşahidə olunur (şək. 4.1). Bu udma maksimumları onun tərkibində həlqələrinin sayı beşdən çox olan PAK-ın olduğunu göstərir. Ədəbiyyatda [268] verilənlərə görə bu udma zolaqlarını koronenin benzotörəmələri, ovalen (465nm) və bisanten sırası karbohidrogenlərlə (~ 500 nm) əlaqələndirmək olar. Məlumdur ki, üzvi həlledicilərdə ovalen məhlulu narıncı rəngdə flüoressensiya verir. Ola bilsin ki, “NKPI KLM-1” lüminoforunun parlaq sarı rəngdə lüminessent işıq verməsinin səbəbi onun tərkibində cüzi miqdarda ovalenin və ona uyğun gələn karbohidrogenlərin olmasıdır.

Lüminessent defektoskopiya istifadə edilməsi zamanı “NKPI KLM-1” lüminoforu neftin müxtəlif katalitik proseslərindən alınan yan məhsullarla müqayisə edildikdə müəyyən üstünlüklərə malikdir. Bu məhsullara, həm də, 300-450⁰C-də qaynayan polimer-nafta (NKPI SN-1) aiddir. Bu lüminofor sarı-yaşıl rəngli lüminessensiya işığı verir. O rəng xarakteristikalarına, lüminessent şüalanmanın ümumi intensivliyinə görə “NKPI KLM-1” lüminoforundan geri qalır. Digər tərəfdən, bu lüminoforun “NKPI KLM-1” nisbətən böyük özlülüyə malik olması onun defektlərin aşkar edilməsində tətbiqini məhdudlaşdırır. Göstərilən lüminoforlardan böyük ölçülü və böyük tonnajlı boru kəmərlərində və bir sıra sənaye obyektlərində istifadə etmək olar.

Az.MEA-nın NKPI-nun “Fotokimya və neft lüminoforları” laboratoriyasının alimləri tərəfindən işlənib hazırlanan “Şirvanol” adlı neft lüminoforları seriyası KKAQ-dan alınmış və onun struktur-qrup, spektral-lüminessent, istilik və s. xassələri, bu lüminoforlarda gedən fotofiziki və fotokimyəvi proseslər, onların kinetikasi və mexanizmləri tədqiq edilərək, Rusiya Federasiyası və Azərbaycan Respublikasının 20-dən artıq müəssisəsində kapilyar rəngli-lüminessent defektoskopiya sahəsində sınaqdan keçirilmiş və tətbiq olunmuşdur. Aşağıda alınmış lüminoforların xarakteristikalarının təyini və onlarda gedən fotofiziki və fotokimyəvi proseslərin kinetika və mexanizminin öyrənilməsinə misal olaraq “Şirvanol” neft lüminoforlarını (NL) nəzərdən keçirək.

4.7. “Şirvanol” neft lüminoforları

Bir sıra kimyəvi birləşmələr, o cümlədən də, neft lüminoforları tərəfindən akkumulyasiya olunmuş Günəş enerjisi sonda müxtəlif enerji növlərinə (ışıq, elektrik və s.) çevrilir. Belə ki, buna misal olaraq, Günəş enerjisinin elektrik enerjisinə sinxron olaraq çevrilməsini, ondan kimyəvi maddələrin fotokimyəvi yolla sintezində istifadə edilməsini və s. göstərə bilərik [269-274]. Günəşin enerjisinin birbaşa işıq enerjisinə çevrilməsi böyük maraq kəsb edir: bu sahədə lüminofor adlı maddələrdən Günəş enerjisi akkumulyatorları kimi istifadə olunur. Günəş enerjisi akkumulyatorları kimi qeyri-üzvi lüminoforlar mövcuddur [275-278], onlar sintetik olmaqla yanaşı, az tapılındırlar və iqtisadi baxımdan səmərəli deyillər. Bundan başqa, bu lüminoforlar Günəş enerjisini uzun müddət saxlaya bilməyib, həyəcanlandırıcı işığın təsiri kəsildikdən sonra qısa bir müddətdə həmin enerjini monoton olaraq şüalandırırlar. Məsələn, belə qeyri-üzvi lüminoforlara aid olub, ağır metal ionları ilə aktivləşdirilmiş sink sulfid və qələvi-torpaq metalları sulfidlərinin əsasında olan Günəş enerjisi akkumulyatorları həyəcanlandırıcı şüanın təsiri kəsildikdən sonra topladıqları enerjini bir neçə saatdan sonra monoton olaraq şüalandırırlar. Üzvi lüminoforlar tərəfindən işıq enerjisinin toplanma müddəti daha az olub, onların molekulunun triplet halının yaşama müddətindən asılıdır. Qeyd etmək lazımdır ki, üzvi birləşmələrdə işıq enerjisinin nisbətən uzun müddət saxlanması, adətən, aşağı temperaturlarda mümkün ola bilər. Lakin bu zaman bir çox hallarda əmələ gələn sərbəst radikallar və ionlar verilmiş maddənin donma temperaturuna kimi rekombinasiya edirlər və bu temperaturda işıq enerjisi saxlanılmır. Bu baxımdan, akkumulyasiya etdiyi Günəş enerjisini uzun müddət saxlamaq qabiliyyətinə malik olub, lazım gəldikdə ondan səmərəli surətdə istifadə etməyin mümkün olduğu yeni, stabil lüminoforların hazırlanması daima alimlərimizin qarşısında durur.

Yuxarıda deyilənlər nəzərə alınaraq, Az.MEA-nın Neft-Kimyə Prosesləri İnstitutunun “Fotokimyə və neft lüminoforla-

rı” laboratoriyasının alimləri, B.M. Əliyev, L.Y.Panova, R.Ə. Cəfərova, Ç.Q.Salmanova, K.H.Həsənov və s. tərəfindən fiz.-riy. e. d., prof. Ə.P.Məmmədovun rəhbərliyi altında üzvi lüminoforlardan fərqli olaraq geniş spektral diapazona (200-700 nm) və temperatura ($\leq 250^{\circ}\text{C}$) malik neft lüminoforları işlənib hazırlanmışdır. “Şirvanol” neft lüminoforu KKAQ lüminessensiya verməyən ağır ballastlarından (qətran və asfaltədən) təmizləməklə alınmışdır. Onun 30 -35 çək.%PAK, 65-66 çək.%naftəparafin və 1-2çək. %olefin karbohidrogenlərindən ibarət olduğu müəyyən edilmişdir. Bu lüminoforun flüoressensiya maksimumu 520-540 nm-də yerləşir, sarı-yaşıl rəngli intensiv lüminessent işıqlanmaya malikdir [251]. Əsas tədqiqat obyektini kimi götürülən “Şirvanol” NL neft məhsulu kimi mürəkkəb tədqiqat sistemi olduğundan spektral tədqiqatların dəqiq aparılması məqsədilə ayrı-ayrı fraksiyalara ayrılmışdır:

“Ş-1” neft konsentratı sarı-yaşıl rəngli lüminessent işıqlanmaya malik olub, neftin vakuumda qovulma məhsulunun katalitik krekinqinin yüngül və ağır qazoylunun qarışığıdır (fr.170-420⁰C), qətrandan adsorbsion yolla təmizlənmişdir.

“Ş-2” neft konsentratı açıq-sarı rəngli lüminessent işıqlanma verir, o da neftin vakuumda qovulma məhsulunun katalitik krekinqinin yüngül və ağır qazoylunun qarışığıdır (fr.170-500⁰C), qətrandan adsorbsion yolla təmizlənmişdir.

“Ş-3” neft konsentratı neftin vakuumda qovulma məhsulunun katalitik krekinqinin ağır qazoylunun (fr.>420⁰C) əsasında alınır və sarı rəngli lüminessent işıqlanma verir. Onun alınma texnologiyası belədir:

1. parafinsizləşdirmə (karbamid üsulu: fr. >420⁰C);
2. asfaltsızlaşdırma (heptan və ya qopanla: fr. >420⁰C);
3. qismən qətransızlaşdırmaq məqsədilə asfaltsızlaşdırılmış >420⁰C fraksiyanın adsorbsion təmizlənməsi;
4. məqsədyönlü məhsulun həlledicidən ayrılması.

“Şirvanol” neft lüminoforlarının bəzi fiziki-kimyəvi xassələri

<i>Göstəricilər</i>	<i>“Şirvanol” lüminoforları</i>			<i>Tədqiqat üsulları</i>
	<i>“Ş-1”</i>	<i>“Ş-2”</i>	<i>“Ş-3”</i>	
Sıxlığı, q/sm ³	1,009	1,016	1,029	Döv.ST 3900-47
Turşu ədədi, mq KOH/q	0,3	0,24	0,2	Döv.ST 5985-79
Kinematik özlülüyü, 20 ⁰ C, sStoks	22,8	23,1	23,15	Döv.ST33-82
Süasındırma əmsalı, n _d ²⁰	1,5232	1,5531	1,5634	[222]
Alışma temperaturu, ⁰ C	70	70	90	Döv.ST 6356-75
Öz-özünə alovlanma tempera- turu, ⁰ C	650-680	680-700	700-720	-
Həll olur:	Etil spirtində, Uayt spirtə və kerosində			

“Ş-1”, “Ş-2” və “Ş-3” neft lüminoforlarının (konsentratlarının) lüminessensiya maksimumlarının fərqli (uyğun olaraq, 490, 515 və 540 nm) olmasına baxmayaraq, bu maksimumların hər üçü insan gözünün həssaslığının maksimum olduğu spektral sahədə yerləşir.

Məlumdur ki [279], naftalin, fenantren, antrasen, xrizen, piren kimi PAK-lar Xyükkel qaydasına tabe olaraq əlaqələndirici π -orbitlərində $(4n+2)\pi$ elektron saxlayırlar. İşıq kvantlarının 2-6 eV diapazonda AK tərəfindən udulmasının nəticəsində valent π -elektronlar həyəcanlanaraq daha yüksək enerji səviyyələrinə keçid edirlər: $\pi \rightarrow \pi^*$. Sonra isə həyəcanlanmış PAK* molekulları ya flüoressensiya edir, ya da rekombinasiya və dissosiasiya proseslərinə qoşulurlar.

Neftin katalitik krekinçinin ağır qazoylundan (fr.>400 °C) alınan lüminoforların udma spektrlərinin UB- və görünən spektral sahələrdə tədqiq edilməsi çətinlik törətdiyindən (udma zolaqları , demək olar ki, bir-birini örtür) bu lüminofor tədqiq edilməzdən əvvəl şüasındırma əmsallarına görə ayrı-ayrı dar fraksiyalara ayrılmışdır:

	<i>Şüasındırma əmsalı, n_D²⁰</i>
I qrup.AK	1,49-1,53
II qrup AK	1,53-1,55
III qrup AK	1,55-1,59
IV qrup AK	1,59

Aparılan spektral tədqiqatların nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, müxtəlif AK fraksiyalarının udma zolaqları PAK-ın udma zolaqları ilə eyni spektral sahədə yerləşir və $\pi \rightarrow \pi^*$ keçidləri ilə xarakterizə olunur.

Cədvəl 4.3

Aromatik qrup karbohidrogen fraksiyalarının struktur-qrup tərkibləri

<i>Fraksiya</i>	<i>Politsiklik aromatik karbohidrogenlər, % çək.</i>								
	<i>C_{naft.}</i>	<i>C_{fen.}</i>	<i>C_{b.flü.}</i>	<i>C_{xriz.}</i>	<i>C_{1,2-b.antr.-3,4b.fen.}</i>	<i>C_{pir.}</i>	<i>C_{b.pir.}</i>	<i>C_{peril.}</i>	<i>Σ, %çək.</i>
Iqr.AK	4,19	3,5	-	0,17	0,06	0,29	0,03	0,01	8,25
IIqr.AK	8,48	22,925	17,21	6,23	3,847	6,14	0,256	0,032	65,12
IIIqr.AK	-	17,38	3,84	20,68	16,00	7,01	2,10	2,54	69,55
IVqr.AK	-	10,6	1,71	16,71	30,87	8,62	2,81	6,79	78,11

Burada: naft.-naftalin, fen.-fenantren, b.flü.-benzflüoren, 1,2b.antr.-3,4 b.fen. – 1,2-benzantrasen- 3,4-benzfenantren, pir.-piren, b.pir.-benzpiren, per.-perilen karbohidrogenləridir.

Bu karbohidrogenlər üçün də azhəlqəli PAK yanaşı çoxhəl-

qəli (həlqələrinin sayı dördədən böyük olan) PAK olması xarakterikdir ki, bunlar verilmiş maddələrin lüminessent xassələrinin aşkar edilib öyrənilməsində mühüm rol oynayır.

Aşağıda neft lüminoforlarının karbohidrogen tərkibləri göstərilmişdir.

Cədvəl 4.4

UB-udma spektrlərinə görə hesablanmış “Şirvanol” NL-nın karbohidrogen tərkibi

NL	PAK, % çək.								Σ, %
	<i>C_{ben.}</i>	<i>C_{naft.}</i>	<i>C_{fen.}</i>	<i>C_{antr.}</i>	<i>C_{xriz.}</i>	<i>C_{pir.}</i>	<i>C_{b.pir.}</i>	<i>C_{peril.}</i>	
“Ş-1”	7,5	10,0	13	1,5	2,0	3,3	-	0,05	37,4
“Ş-2”	9,1	5,7	5,9	3,5	3,0	3,2	0,5	0,15	31,1
“Ş-3”	7,3	6,8	9,2	-	4,3	5,2	1,04	0,50	34,1

Burada: ben.–benzol, naft.–naftalin, fen.–fenantren, antr.–antrasen, xriz.–xrizen, pir.–piren, b. pir.–benzpiren, peril.–perilen karbohidrogenləridir.

Neftin katalitik krekinqindən alınan müxtəlif fraksiyaların tədqiqi həyəcanlandırıcı işıq kvantlarının enerjisinin azhəlqəli PAK tərəfindən qəbul edilərək çoxhəlqəli PAK-a ötürüldüyünü göstərir. Belə ki, aparılan tədqiqatlar belə çoxkomponentli sistemlərdə udma və lüminessensiya zolaqlarının bir-birini örtüyünü və enerjinin molekullararası daşınmasının sayəsində spektrdə, yalnız, uzundalğalı komponentin, yəni perilenin flüoressensiyasının müşahidə edildiyini göstərir. Beləliklə, öyrənilən fraksiyalarda “kaskad” şəklində ötürülən enerji sonda perilən tərəfindən tutulur ki, bu enerji tədqiq edilən fraksiyalarda baş və rən fotofiziki və fotokimyəvi çevrilmələrdə mühüm rol oynayır.

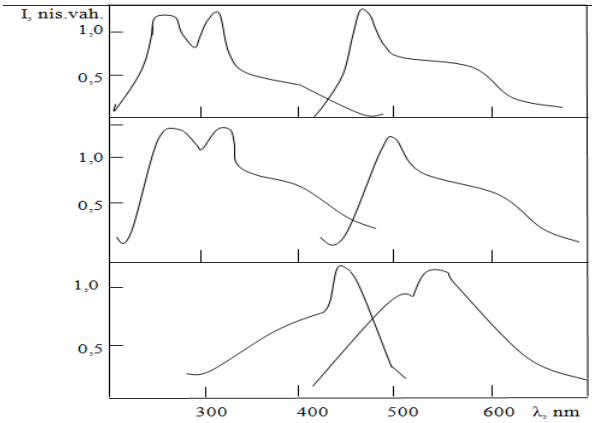
4.8. “Şirvanol” neft lüminoforlarının həyəcanlanması və lüminessensiyası

“Şirvanol” neft lüminoforları praktiki baxımdan böyük maraq kəsb edir. Bu səbəbdən onların həyəcanlanma və lüminessensiya spektrləri geniş temperatur ($-196 \div 250^{\circ}\text{C}$) və dalğa uzunluğu (200-700nm) intervalında tədqiq edilmişdir. Tədqiqat zamanı Hg 366, Hg 405, Hg 436, Hg 546, Hg 579 civə filtrlərindən istifadə edilmiş və tədqiqatlar xüsusi yığılmış qurğuda aparılmışdır [251]. Bu zaman, həm də, FET-100 və FET-39A fotoelektron toplayıcılarından və temperaturdan asılı olaraq ölçmələrin aparılması üçün xüsusi kriostatdan istifadə edilir. Eksperimentlər incəstrukturlu, qalınlığı kiçik olan $\leq 100\text{--}150$ mmk olan nümunə təbəqələrində, izooktan, heksan həlledicilərindən istifadə edilməklə aparılmışdır. Əks halda yuxarıda göstərilən spektral sahədə həyəcanlanma enerjiləri bir-birinə yaxın olan karbohidrogenlərin həyəcanlanma və lüminessensiya zolaqları ayrı-ayrılıqda bir-birini örtür ki, bu da verilmiş maddənin xarakteri haqqında dəqiq məlumatların əldə edilməsinə mane olur. Beləliklə, neft və neft məhsullarında spektral tədqiqatların aparılması zamanı mütləq nanoölçülü təbəqələrdən istifadə edilməsi lazımdır.

“S-1”, “S-2” və “S-3” neft lüminoforları UB-şüa ilə şüalandırıldıqda onlar, uyğun olaraq, bənövşəyi, sarı və sarı-yaşıl rəngli lüminessensiya işığını verirlər. Lakin adi işıq lampasının və gündüz işığının təsirindən, həmçinin, nümunələrin qızdırılması zamanı NL lüminessent işıqlanma rəngləri getdikcə yox olur ki, bu tədqiq edilən lüminoforların tərkibindəki **əlaqəli** elektronlardan asılıdır.

“Şirvanol” NL aşağıtemperaturlu fotolizinin öyrənilməsi məqsədilə bir sıra təcrübələr aparılmışdır ki, bunlar maye azot temperaturunda (-196°C) poli və monoxromatik işığın təsiri altında əmələ gələn zərrəciklərin təbiətini və lüminoforlarda oksigenli və oksigensiz mühitlərdə baş verən fotofiziki və fotokimyəvi prosesləri aydınlaşdırmağa imkan verir.

Şək.4.1-dən görüldüyü kimi, tədqiq edilən NL-nın lüminesent həyəcanlanma spektrləri 200-520 nm spektral sahədə yerləşir. Bu spektral sahənin ayrı-ayrı nöqtələrində (məüyyən dalğa uzunluqlarında) NL-nın həyəcanlandırılması zamanı lüminessensiyanın öyrənilməsi göstərir ki, həyəcanlanma nöqtəsindən, yəni dalğa uzunluğundan asılı olmayaraq, hər bir nümunəyə yalnız bir lüminessensiya zolağı xasdır və həmin zolaqlara aid maksimumlar “S-1”, “S-2” və “S-3” neft lüminoforları üçün, uyğun olaraq, 490, 515 və 530-dur.



Şəkil 4.1. “Ş-1”, “Ş-2” və “Ş-3” neft lüminoforlarının lüminesent həyəcanlanma (1) və fotolüminessensiya (2) spektrləri

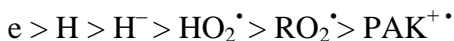
4.9. Neft lüminoforlarında aşağıtemperaturlu fotokimyəvi proseslərin elementar mərhələləri

Yuxarıda məlumat verdiyimiz neft lüminoforlarında molekulyar oksigenin iştirakı ilə baş verən fotokimyəvi çevrilmələrin elementar mərhələlərinin öyrənilməsi üçün apardığımız eksperimentlərdən alınan nəticələri nəzərdən keçirək.

Neft lüminoforları -196°C -də UB-işıqla həyəcanlandırıldıqda onlarda elementar hissəciklərin (e , H , $\text{R}\cdot$ və s.) əmələ gəlməsi

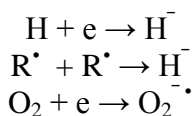
haqqında [251] işində fikir yürütmüşdük. Digər tərəfdən, NL ilə təcrübələr hava şəraitində aparıldığından nümunələrin daima molekulyar oksigenlə O_2 təmasda olması labüddür və göstərilmiş lüminoforlarda həll olmuş şəkildə molekulyar oksigen mövcuddur.

NL fotogenerasiya olunmuş (-196^0 C) hissəciklərin yürlüklərinə nəzər yetirsək, onların aşağıdakı qanunauyğunluğa tabe olduğunu görürük:



Deməli, termostimullaşma lüminessensiyası (TSL) əyrilərinin qeydə alınması zamanı nümunələr qızdırıldıqda əvvəl elektron, sonra hidrogen, ondan sonra H^- , sonra isə molekulyar oksigen O_2 və digər ağır hissəciklərlə əlaqədar olan maksimumları müşahidə etməliyik. Lakin üzvi birləşmələrdə maye azot temperaturuna yaxın heç bir molekulyar hərəkət olmadığından, neft lüminoforlarının TSL əyrilərində qeydə alınmış aşağıtemperaturlu -165^0C pikin elektron və ya hidrogenə aid olması haqqında ilk əvvəl ancaq fərziyyə yürütmək olar.

Bildiyimiz kimi, elektron -196^0C maye azot temperaturu yaxınlığında struktur defektləri tərəfindən tutulmuş olur. Lakin NL azacıq ($1-2^0\text{C}$) qızdırıldıqda elektronun mütəhərrikiyi getdikcə artırır və nəticədə ona qarşı həssas olan H^{\bullet} , R^{\bullet} və O_2 ilə rekombinasiya edir:

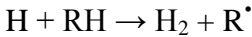
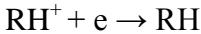
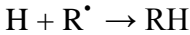
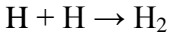


NL elektronla əlaqədar olan rekombinasiya prosesləri sürətlə getdiyindən bu maddələrdə elektrona aid olan termolüminessensiya maksimumunu qeydə almaq mümkün olmamışdır.

Təcrübələr göstərir ki, NL -196^0 C həyəcanlandırdıqdan sonra ona əlavə olaraq görünən işıqla təsir etdikdə tədqiq edilən

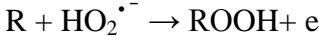
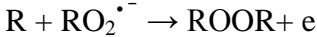
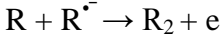
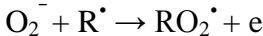
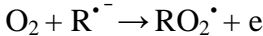
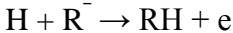
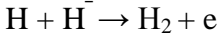
maddədə radikalların konsentrasiyasının sabit qalmasına baxmayaraq, TSL piklərinin intensivliyi azalmış və ya qeydə alınmamışdır. Bu, əsasən, neft lüminoforlarında TSL maksimumlarının, həm də, ionlarla əlaqədar olduğunu göstərir. NL müşahidə edilən -165°C maksimumu hidrogenlə əlaqədardər [280].

Ümumiyyətlə, neft lüminoforlarında aşağıdakı qaranlıq reaksiyaların da getdiyini ehtimal etmək olar:



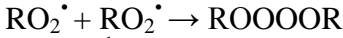
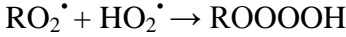
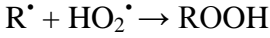
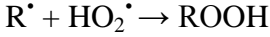
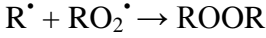
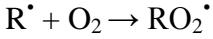
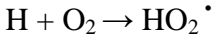
burada R – alkil radikaldır. Elektronla əlaqədar olan TSL maksimumu “NL+sorbent” sistemlərində qeydə alınmışdır.

Lakin bu reaksiyaların nəticəsində lüminessensiya işıqlanması baş vermədiyindən qeydə alınmış TSL maksimumlarının reaksiyalarının nəticəsində baş verməsi fərz edilir.

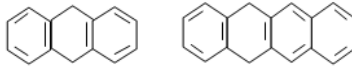


Məlumdur ki, politsiklik aromatik karbohidrogenlərdə C-H rabitəsinin enerjisi 104 kkal/ mol-dur, bu H atomunun rekombinasiyasının nəticəsində əmələ gələn şüalanmaya – 275 nm, uyğun gəlir. Lakin bəzi aromatik birləşmələrdə H atomunun rabitə enerjisi bir qədər az olub, 85 – 104 kkal/ mol təşkil edir ki, bu da spektrin daha uzundalğalı hissəsindəki (275-335 nm) şüalanmaya uyğun gəlir. Beləliklə, hidrogen atomlarının bir-biri ilə və karbohidrogen radikalları ilə rekombinasiyasının nəticəsində baş verən şüalanma tədqiq edilən NL aromatik karbohidrogenlərinin həyəcanlanma sahəsinə düşür və buna görə də onlarda işıqlanma yarada bilər. Yuxarıda göstərdiyimiz reaksiyalardan başqa, $-196 \div 22^{\circ}\text{C}$ temperatur intervalında NL aşağıdakı reaksiyaların da

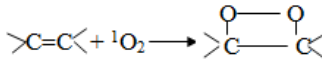
baş verdiyini ehtimal etmək olar (burada NL-nın politsiklik aromatik karbohidrogenlərdən, naften-parafin və olefin karbohidrogenlərindən ibarət olduğu nəzərə alınmalıdır):



Burada

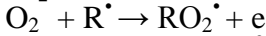
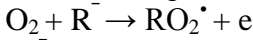


PAK endoperoksidləri, $R \cdot$ - alkil radikalı, 1O_2 və 3O_2 , uyğun olaraq, sinqlet və triplet oksigenlərdir.

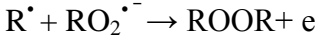
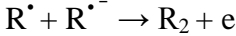


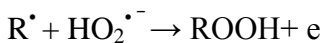
Göstərilən bu reaksiyaların nəticəsində O_2 və $R \cdot$ ilə əlaqədar olan, uyğun olaraq, $-108^{\circ}C$ və $-75^{\circ}C$ TSL pikləri formalaşa bilməz, bunun üçün uyğun gələn reaksiyalara əsasən elektron ayrılmalıdır. Bu deyilənləri nəzərə alsaq:

$-108^{\circ}C$ TSL pikinin formalaşması üçün



reaksiyalarının, $-75^{\circ}C$ TSL pikinin formalaşması üçün isə





reaksiyalarının getdiyini fərz etmək olar.

İon-radikal reaksiyalarının nəticəsində elektronun ayrılması ilə baş verən lüminessensiya işığının spektral tərkibi fotolüminessensiyanın spektral tərkibinə uyğun gəlir. Bu neft lüminoforlarında donma temperaturuna ($-3 \div 22^{\circ}\text{C}$) kimi baş verən fotokimyəvi proseslərin son mərhələsinin aşağıdakı reaksiya ilə əlaqədar olduğunu göstərir:

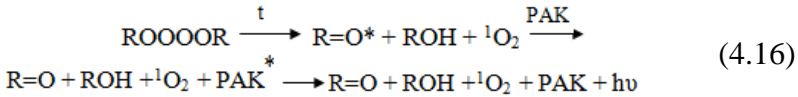


4.10. Neft lüminoforlarında yuxarıtemperaturlu fotokimyəvi proseslərin elementar mərhələləri

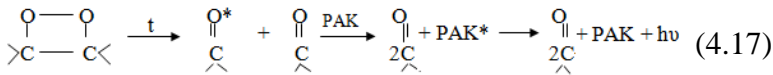
Neft lüminoforlarında qeydə alınmış yuxarıtemperaturlu – 50, 94, 130°C TSL maksimumları bir şox üzvi maddələrə xas olan təsəvvürlərdən kənara çıxır, bu da göstərilmiş piklərin mexanizmlərinin hərtərəfli araşdırılmasını tələb edir. Eksperimentlər əsasında yuxarıtemperaturlu termolüminessensiya piklərinin NL- da, nəinki, verilmiş maddəni -196°C əlavə həyəcanlandırdıqda, hətta, otaq temperaturunda da həyəcanlandırdıqda meydana çıxdığı müəyyən edilmişdir. Neft lüminoforlarının görünən işıqla həyəcanlandırılması zamanı da aşağıtemperaturlu TSL maksimumlarından əlavə, intensiv yuxarıtemperaturlu termolüminessensiya maksimumları da qeydə alınır. Həm də, göstərilən TSL piklərinin intensivliyi həyəcanlandırıcı işığın dalğa uzunluğundan az asılıdır.

Qeyd edək ki, 50, 94 və 130°C TSL maksimumları fotokimyəvi lüminessensiyaya, 237°C isə üzvi maddələrdə meydana çıxan adi kimyəvi lüminessensiyaya məxsusdur və bu TSL pikləri neft lüminoforunun donma temperaturuna kimi zərrəciklərin rekombinasiyasının nəticəsində əmələ gələn molekulyar maddələrin – peroksidlərin, dioksetanların parçalanması ilə xarakterizə olunurlar. Belə ki, bir çox hallarda [281-283] həm peroksidlərin, həm də tetraoksidlərin parçalanması, həmçinin, şüalanmanın iş-

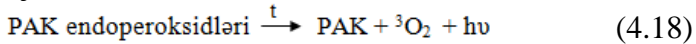
tirakı ilə də baş verdiyindən bu proses fotokimyəvi lüminessensiya (FKL) maksimumlarından birini formalaşdırma bilər. NL-da tetraoksidlərin temperaturdan asılı olaraq parçalanmasının mexanizmi verilmişdir:



Həyəcanlandırıcı UB-şüanın təsiri altında neft lüminoforlarının tərkib komponentlərindən biri olan olefinlərdə də, donma temperaturuna kimi endoperoksidlər (dioksetanlar) əmələ gəldiyindən, bu birləşmələr tədqiq edilən nümunənin qızdırılması zamanı həm normal, həm də həyəcanlanmış halda olan karbonitərkibli birləşmələrə parçalana bilərlər [284] ki, onların aktivator (PAK) molekulları ilə qarşılıqlı təsirlərinin nəticəsində lüminessent şüalanma baş verir:

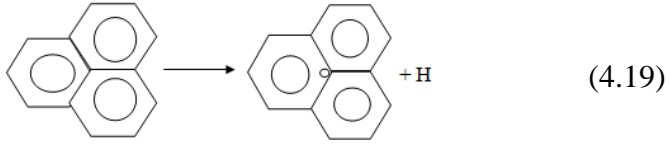


Digər tərəfdən, PAK endoperoksidləri də yuxarıtemperaturlu ($\geq 220^\circ\text{C}$) parçalanmalara məruz qalaraq kimyəvi lüminessensiya maksimumlarının formalaşması üçün akkumulyasiya edilmiş enerjini buraxa bilərlər:



Beləliklə, neft lüminoforlarını həyəcanlandıran işıqın (UB, görünən işıq, Günəş şüaları) enerjisi tədqiq edilən maddələrdə kimyəvi enerji şəklində toplanır və NL müəyyən temperatura (150°C) kimi qızdırdıqda fotokimyəvilüminessensiya şəklində, 237°C isə kimyəvi lüminessensiya kimi buraxılır.

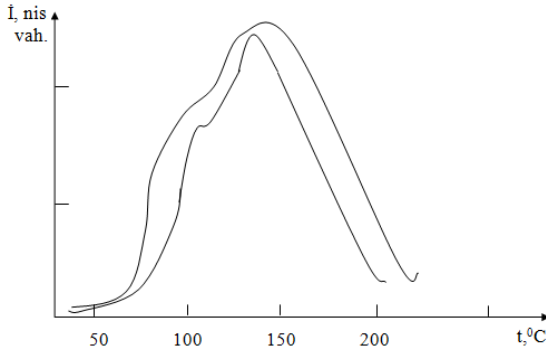
Qeyd etmək lazımdır ki, bəzən neft emalı məhsulları qızdırıldıqda bəzi PAK-də zəif əlaqəli hidrogen rabitənin qırılması baş verir, məsələn, perinaftendə bunu aşağıdakı kimi göstərmək olar:



Bu radikal EPR- spektroskopiya metodunun köməyilə qeydə alınmışdır [285]. EPR-spektrlərinin intensivliyinin vakuumda temperaturdan asılı olaraq öyrənilməsi zamanı bu radikalın üç prosesdə iştirakı aşkar edilmişdir: radikalların generasiyası nəticəsində onların konsentrasiyası 150°C kimi artır, sonra temperaturun artması ilə göstərilən radikalın rekombinasiya proseslərində iştirak etmək ehtimalı böyüyür və nəticədə radikalların konsentrasiyası azalır. Vakuumda 150°C –dən yuxarı temperaturlarda NL radikalların məhv olması paramaqnit hissəciklərin əmələ gəlməsinə səbəb olmur.

Şək. 4.2–dən görüldüyü kimi, EPR spektrinin temperaturdan asılılıq əyrisində $80\text{-}110^{\circ}\text{C}$ temperatur intervalında radikalların toplanma sürətinin azalmasını göstərən düşən hissə müşahidə olunur.

Neft lüminoforlarında EPR spektrinin temperaturdan asılı olaraq özünü ekstremal şəkildə apardığı spektral sahə FKL temperatur intervalı ilə üst-üstə düşür və termoşüalanma əyrisinin xarakterinə uyğun gəlir. Belə ki, yuxarıda göstərdiyimiz kimi, verilmiş temperatur intervalında peroksid birləşmələrinin parçalanması ilə xarakterizə olunan akkumlyasiya enerjisi buraxılır. Görüldüyü kimi, $80\text{-}110^{\circ}\text{C}$ temperatur intervalında radikalların sürətinin azalması peroksid birləşmələrinin bölünməsinin nəticəsində əmələ gələn metiləvəzedicili perinaften radikallarının qismən rekombinasiya etməsinin hesabınadır.



Şək.4.2 Perinaftən radikalının vakuumda (1) və havada (2) EPR-spektrləri.

İnfraqırmızı spektroskopiya metodunun köməyiylə NL-nın aromatik karbohidrogenlərinin yan zəncirində C-H-əlaqəsinin 100°C temperaturda qırılması aşkar edilmişdir [286]. Belə oksidləşmənin ilkin məhsulları peroksidlərdir. Onlarda rabitələrin qırılması sayəsində turşular, ketonlar, mürəkkəb efirlər və spirtlər alınır. Termiki təsirdən sonra neft lüminoforlarında 1712 , 1725 , 1745 və 1780 sm^{-1} , həmçinin, $3400\text{-}3600\text{ sm}^{-1}$ -də udma zolaqları qeydə alınmışdır ki, bu zolaqlar, uyğun olaraq, turşulara, keto-birləşmələrə, mürəkkəb efirlərə və spirtlərə xasdır. Lakin neft lüminoforlarının İQ- spektrində 1690 sm^{-1} udma zolağı maksimumu, yəni aromatik keto-birləşmələrin karbonil qruplarına məxsus olan valent rəqslərinə uyğun gələn udma zolağı maksimumu müşahidə edilməmişdir. Deməli, NL-nın fotooksidləşməsi prosesində tsiklik peroksidlərin əmələ gəldiyi və onun FKL ilə əlaqədar olduğu halda, termooksidləşmə prosesində neft lüminoforlarında belə peroksidlər əmələ gəlmir, adi alkil peroksidləri əmələ gəlir ki, bunların bölünməsinin nəticəsində alınan məhsullar turşular, ketonlar, mürəkkəb efirlər və spirtlərdir. Bu adi kimyəvi lüminessensiya ilə əlaqədardır.

4.11. Neft lüminoforlarında bir və ikikvantlı fotokimyəvi proseslər

Neft lüminoforlarında fotofiziki və fotokimyəvi çevrilmə prosesləri zamanı bu maddələrdə aşağıda göstərilən üç mexanizmin mövcud olması aşkar edilmişdir:

1. Tədqiq edilən nümunələr -196°C maye azot temperaturunda polixromatik şüa ilə həyəcanlandırıldıqda elektron, H , R^{\bullet} , HO_2^{\bullet} , RO_2^{\bullet} , R^- , R^+ , PAK^{++} və s. kimi elementar zərrəciklər əmələ gəlir;

2. NL-da əmələ gələn bu zərrəciklər molekulyar oksigenin iştirakı ilə $-3 \div 22^{\circ}\text{C}$ temperatur intervalında radikal-ion rekombinasiya proseslərində iştirak edərək, molekulyar maddələrin—endoperoksid, tetraoksid və dioksetanların əmələ gəlməsinə səbəb olurlar.

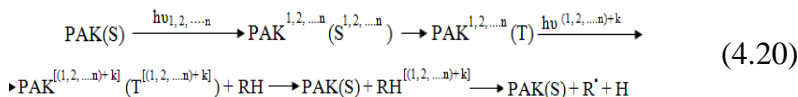
3. NL donma temperaturlarından yuxarı qızdırdıqda molekulyar maddələrin parçalanması baş verir.

Bütün bu proseslərin son mərhələsi PAK-ın həyəcanlanması ilə əlaqədardır və onlar bir və ikikvantlı fotokimyəvi çevrilmələrdə iştirak edirlər.

Yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi, NL 30-35% küt. PAK, 65-66% küt. naften-parafin və 1-2% küt. olefin karbohidrogenlərinəndən ibarətdir. Polixromatik şüa ilə 2-6 eV spektral sahədə həyəcanlandırılan NL-da böyük ionlaşma potensialına (> 9 eV) malik olan naften-parafin karbohidrogenləri parçalana bilməz, çünki bu karbohidrogenlər üçün triplet səviyyənin enerjisi (üzvi birləşmələrdə parçalanma bu səviyyənin vasitəsilə baş verir) E_{C-H} əlaqə enerjisindən böyükdür: $E^* > E_{C-H}$.

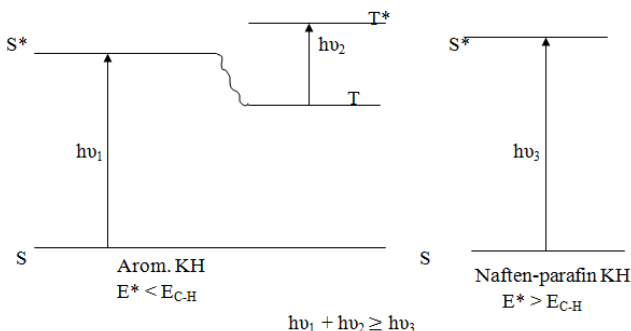
Lakin həyəcanlandırılmış NL-da alkil radikallarının mövcud olması aşkar edilmişdir ki, bu da iki və ya daha çox işıq kvantının udulmasının nəticəsində C-H rabitəsinin NPK-də qırılmasının nəticəsində alınır.

NL-da çoxkvantlı fotokimyəvi proseslər donma temperaturuna kimi öz qüvvəsində qalır. Bu prosesin sxemini belə yazmaq olar:



n və k natural tam ədədlərdir və göstərilən prosedə $T_k > S_n$, $T_k > T_n$ şərtləri ödənilmişdir.

Neft lüminoforlarında C-H rabitəsinin NPK-da qırılması üçün ikinci işıq kvantının qəbul edilməsi kifayət etdiyindən, burada onun donma temperaturuna kimi ikikvantlı mexanizm haqqında mülahizə yürütmək olar. Bu prosedə PAK fotosensibilizator rolunu oynayır.



Şəkil 4.3 Aromatik və naften-parafin karbohidrogenlərinin energetik səviyyələri və udma keçidləri

Lakin NL politsiklik aromatik karbohidrogenlər üçün triplet səviyyənin enerjisi $E^* < E_{C-H}$ olduğundan, neft lüminoforunun 2-6 eV spektral sahədə həyəcanlandırılması zamanı nümunəyə düşən işıq kvantının enerjisi C-H rabitəsinə qırmağa kifayət edir. NL-nin həyəcanlanmasının nəticəsində əmələ gələn molekulyar maddələrin donma temperaturundan yuxarı temperaturlarda ($> -3 \div 22^\circ\text{C}$) parçalanması birkvantlı mexanizm üzrə baş verir.

Beləliklə, üzvi lüminoforlara qoyulan tələbatlara cavab verən neft lüminoforlarının yaradılması məqsədilə alınan ayrı-ayrı neft fraksiyalarının, AK qruplarının, o cümlədən də, KKAQ-dan alınan

“Şirvanol” NL-nın fiziki-kimyəvi və spektral-lüminessent xassələri yüksəkhəsaslıqlı lüminessensiya metodlarının (FL, TSL, KL) köməyilə geniş tempertur ($-196 \div 250^{\circ}\text{C}$) və dalğa uzunluğu intervalında (190-700 nm) tədqiq edilmiş və öz xüsusiyyətlərinə görə lüminofor maddəsi kimi “Şirvanol” NL və kristallik neft lüminoforlarının dövlət standartlarına cavab verdiyi aşkar edilmişdir.

Aparılan tədqiqatların nəticəsində NL-nın aşağıda göstərilən ən mühüm xüsusiyyətləri aşkar edilmişdir:

– bu lüminoforların 30-35% çək. PAK, 65-66% çək. NPK və 1-2% çək. olefin karbohidrogenlərindən ibarət olduğu;

– göstərilən NL udulmuş kvant enerjisinin azhəlqəli PAK-dən çoxhəlqəli PAK-a “kaskad” şəklində ötürüldüyü;

– NL lüminessent işıqlanmanın bu lüminoforun tərkibinə daxil olan ən çoxhəlqəli PAK –perilen tərəfindən buraxıldığı;

– aşağıtemperaturlu TSL işıqlanmasının, yalnız, UB-şüa ilə həyəcanlandırılmış NL, yuxarıtemperaturlu lüminessent işıqlanmanın isə həm UB-, həm də görünən işıqla həyəcanlandırılmış nümunələrdə əmələ gəldiyi;

– monoxromatik işıqla həyəcanlandırılmış NL aşağıtemperaturlu TSL əmələ gəlmədiyi;

– poli və monoxromatik işığın “qırmızı” sərhəddi;

– müxtəlif poli və monoxromatik şüaların təsirinə məruz qalmış (-196°C) NL aşağı və yuxarıtemperaturlu TSL xarakterləri:

a) UB və görünən işığın təsiri altında NL maye azot temperaturunda (-196°C) əmələ gələn hissəciklərin – radikallar, ionlar, elektronlar və s., oksigenin iştirakı ilə fotokimyəvi reaksiyalarının NL donma temperaturuna kimi ion-radikal xarakterli rekombinasiya proseslərində iştirak etdiyi;

b) neft lüminoforunun donma temperaturuna kimi ion-radikal rekombinasiya mexanizminin köməyilə əmələ gələn molekulyar maddələrin – peroksidlərin, endoperoksidlərin, dioksetanların və s. YTSL prosesində parçalanması;

– FKL (akkumulyasiya), KL və kristallolüminessensiya effektləri;

– akkumulyasiya prosesinin dönən olması;

- KL bütün üzvi maddələrdə mövcud olan adi kimyəvi lüminessensiya xarakterli olduğu;
 - kristallolüminessensiya piklərinin dispers NL sistemlərində zərrəciklərin ölçülərindən, NL qızdırılması zamanı əmələ gələn külli miqdarda kristallaşma mərkəzlərindən və yaranan yeni səthlərdən asılı olması;
 - ATSL ikifotonlu, YTSL isə birfotonlu mexanizmlə baş verdiyi;
 - fotooksidləşmə nəticəsində tsiklik peroksidlərin, termooksidləşmənin nəticəsində isə adi peroksidlərin əmələ gəlməsi;
 - termooksidləşmə nəticəsində əmələ gələn adi alkil peroksidlərinin parçalanaraq turşular, ketonlar, mürəkkəb efirlər və spirtləri əmələ gətirməsi və bunun adi KL ilə əlaqədar olduğu;
 - akkumulyasiyanın dinamik qanunauyğunluqları;
 - göstərilən NL, o cümlədən də, neft və neft məhsullarında fotostabilliyin və faza keçidlərinin təyin edilməsi üçün ekspress lüminessent üsullar işlənib hazırlanmış və müəlliflik şəhadətnamələri və patentlərlə müdafiə edilmişdir.
- Neft lüminoforlarında gedən fotokimyəvi çevrilmə proseslərinin mexanizmləri oksigenin iştirakı ilə öyrənilmişdir.

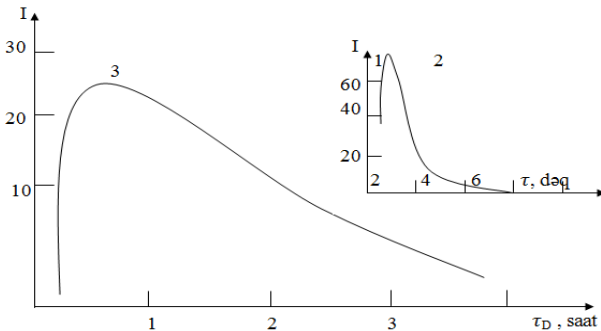
4.12. Neft lüminoforlarında Günəş enerjisinin akkumulyasiyası və onun dinamik qanunauyğunluqları

Bir çox üzvi birləşmələr Günəş enerjisini udur və onu istilik və kimyəvi enerji şəklində toplayır. Sonra isə bu enerji bir çox hallarda fiziki və kimyəvi təsirlərin nəticəsində başqa enerji növlərinə, o cümlədən də, işıq enerjisinə çevrilir. Bu baxımdan, artıq yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi, neft lüminoforları Günəş enerjisini akkumulyasiya edib, toplamasına görə asan əldə edilən və iqtisadi cəhətdən səmərəli olan lüminoforlardandır. Bu lüminoforların tərkiblərinin mürəkkəbliyinə, molekulyar oksigenin akkumulyasiya prosesində iştirak etməsinə, həmçinin, onun müxtəlif temperatur intervallarında şüalanmasının olmasına görə bir neçə akkumulyasiya mexanizmi təklif edilmişdir ki, bu mexanizmlər üçün ümumi olan cəhət həyə-

canlanmış PAK hallarının əmələ gəlməsi və bu hallardan onların flüoressensiya verərək dezaktivləşməsidir. Günəş enerjisinin NL akkumulyasiyası və şüalandırılması zamanı həm dönən, həm də dönməyən kimyəvi proseslər baş verir. Bunların nisbəti müxtəlif amillərdən (həyəcanlandırıcı şüanın təsir etmə müddətindən, tədqiq edilən nümunə təbəqələrinin qalınlığından, qatılığından və s.) asılıdır. Buna görə də, NL Günəş enerjisinin akkumulyasiya edilməsinin dinamik qanunauyğunluqlarına baxılması verilmiş lüminoforlarda molekulyar oksigenin iştirakı ilə gedən fotofiziki və fotokimyəvi proseslərin öyrənilməsi üçün olduqca vacibdir.

4.13. Neft lüminoforlarında akkumulyasiya edilmiş Günəş enerjisinin termostimullaşma lüminessensiyasının fotosüalanma müddətindən asılılığı

Neft lüminoforlarının geniş spektral diapazonda şüalandırılması zamanı akkumulyasiya edilmiş enerjinin uzun müddət saxlanılmasına baxmayaraq, bu enerji lüminoforu azacıq qızdırdıqda işıq enerjisi şəklində ondan ayrılır. NL-də geniş temperatur oblastında (-196-22⁰C) işığın akkumulyasiyası, praktiki olaraq, temperaturdan asılı olmadığı halda, şüalanmanın dozasından güclü asılıdır.



Şəkil 4.4 “Şirvanol” tipli neft lüminoforlarında Günəş işığı enerjisinin akkumul- yasiyasının TSL intensivliyinin şüalanma müddətindən asılılığı: udan təbəqələrin qalınlığı 0,01 sm (1), 0,002 sm(2) və 0,1 sm (3) - dir.

Şək.4.4-də müxtəlif qalınlıqlı “Ş-3” lüminofor təbəqələrinə müxtəlif müddətlərdə Günəş şüasının əlavə təsiri zamanı TSL ümumi intensivliyinin dəyişilməsinə baxılmışdır. Şəkildən göründüyü kimi, işıq akkumulyasiyasının effektivliyinin şüalanma müddətindən asılılığı qeyri-monoton ekstremal xarakter daşıyır. Maksimumların yeri və zolaqların yarıməni nümunələrin qalınlığından asılı olaraq dəyişir. Işıq akkumulyasiya edən təbəqələrin qalınlığı 0,001; 0,002 və 0,1 sm olduqda şüalanma zolaqlarının maksimumları yuxarıda göstərilmiş şüalanma şəraitlərində, uyğun olaraq, 1,15; 3 və 42 dəqiqədə yerləşir. Bu zaman, həmçinin, zolaqların yarıməni də güclü dəyişikliyə uğrayır: 1 dəqiqədən 129 dəqiqəyə kimi.

Analoji nəticələr “Ş-1” və “Ş-2” lüminoforları üçün də alınmışdır, lakin fərq bunların lüminessensiyasının nisbətən qısaldağalı spektral sahədə olmasındadır. Belə bir nəticə keyfiyyətə yüksəkenerjili şüaların təsirinə məruz qalmış bir çox üzvi birləşmələr üçün də alınmışdır [287]. Lakin bu birləşmələrdə alınmış nəticələrin mexanizmi aydınlaşdırılmayıb. Bizim apardığımız təcrübələrin nəticələri və foto və rentgen şüalarının təsirinə məruz qalmış NL-nın tədqiqindən alınan eksperimental faktlar bu suala cavab verməyə, yəni neft lüminoforlarında TSL intensivliyinin əlavə şüalanma müddətindən asılı olaraq ekstremal dəyişməsinin mexanizmini aşığılamağa imkan verir. TSL ilə FL arasında korrelyasiyanın mövcud olması aşkar edilmişdir. Belə ki, FL intensivliyinin də, TSL-də olduğu kimi, şüalanma müddətindən asılılığının ekstremal xarakterdə olması müəyyən edilmişdir. Əyrilərin ekstremal xarakterdə olması NL-nın tərkibindəki lüminessensiyaedici komponentlərin lüminessensiya işığını verməyən və ya zəif lüminessensiyaedici komponentlərə çevrilməsinin nəticəsində alınır. Keyfiyyətə belə bir nəticə rentgen şüalarına məruz qalmış NL üçün də alınır. Belə ki, qaydaya görə, rentgenləşmənin son mərhələsi PAK işıq verməsi ilə əlaqədar olduğundan, oksidləşmə nəticəsində onun qatılığının dəyişməsi TSL intensivliyinə təsir göstərir.

4.14. Neft lüminoforlarında akkumulyasiya edilmiş Günəş enerjisinin termostimullaşma lüminessensiyasının intensivliyinin

a) lüminoforun tərkibindən asılılığı

Neft lüminoforlarının struktur-qrup tərkibinə nəzər salsaq, Günəş enerjisinin akkumulyasiyası prosesində PAK, naften-parafin və olefin karbohidrogenlərinin roluna diqqət yetirmək lazımdır. Bunun üçün verilmiş tərkibə daxil olan fərdi birləşmə molekullarının aşağı həyəcanlanmış səviyyələrinin enerjilərinin və ionlaşma enerjilərinin qiymətlərini bilmək vacibdir.

NL spektrləri 200-700 nm spektral sahəsində UB- və görünən işığın təsiri altında tədqiq edildiyindən, həyəcanlandırıcı şüanın enerjisi, yalnız , onun tərkibindəki PAK və az miqdarda (1-2 çək.%) olan olfın karbohidrogenlərini həyəcanlandırmaq üçün kifayət edir.

Naften-parafin karbohidrogenlərinin aşağı həyəcanlanmış səviyyələrinin enerjisi 7-10 eV, ionlaşma enerjisi isə 9-13 eV-dur. Bu karbohidrogenlər NL-də baş verən ikikvantlı mexanizm nəticəsində parçalanaraq (-196°C) zərrəciklərin - elektron, H, R[•] və s. əmələ gəlməsinə səbəb olurlar. Bu zərrəciklər TSL piklərinin formalaşmasında iştirak edir. NL komponentlərinin miqdarının nisbi dəyişməsi TSL piklərinin intensivliklərinin, o cümlədən də, akkumulyasiya piklərinin intensivliklərinin nisbi dəyişməsinə səbəb ola bilər.

b) oksigenin təsirindən asılılığı

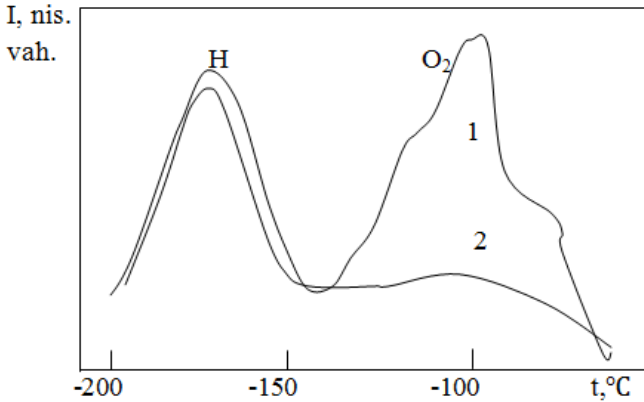
Adi şəraitdə neft lüminoforlarında fotokimyəvi proseslərin molekulyar oksigenin iştirakı ilə getdiyi nəzərə alınaraq, molekulyar oksigenin O₂ NL akkumulyasiya prosesindəki rolu tədqiq edilmişdir. Bu məqsədlə fotokimyəvi proseslər oksigenli və oksigensiz mühitlərdə lüminessensiya metodunun köməyi ilə öyrənilmişdir. Oksigensiz mühit iki yolla yaradılır:

1) vakuum qurğusunda donmuş nümunələrin temperaturunun dəfələrlə təkrarən ərimə nöqtəsinə çatdırılması yolu ilə;

2) nazik təbəqəli neft lüminoforunun 30 dəqiqə ərzində işıq şüaları ilə şüalandırılması yolu ilə.

Molekulyar oksigenin “bolluğunun” yaradılması məqsədilə NL müxtəlif zaman anlarında molekulyar oksigenlə barbotaj edilmişdir.

Adi və oksigensizləşdirilmiş nümunələrdə aşağıtemperaturlu işıq akkumulyasiyasından sonra ayrılmış enerjinin temperatur asılılığının kinetik əyrisi öyrənilmişdir (şək. 4.5). Şəkildən gördüyü kimi, birinci və ikinci TSL piklərinin (müvafiq olaraq, H və O₂ ilə əlaqədar olan piklər) intensivliklərinin nisbəti dəyişir. Adi şəraitdəki nümunələr üçün hidrogenlə əlaqədar olan pikin intensivliyi H və O₂ ilə əlaqədar olan piklərin intensivliyindən kiçik olduğu halda, oksigen çatışmayan nümunələrdə bu nisbət əksinədir. Bu eksperimental fakt termoşüalanma üsulunun fotooksidləşmə proseslərinə çox həssas olduğunu göstərir.

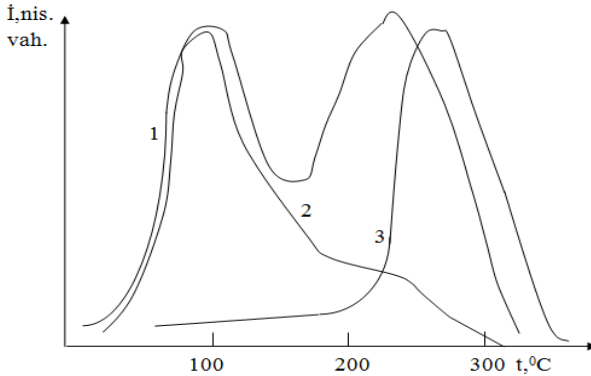


Şəkil 4.5 Oksigenli və oksigensiz nümunədə aşağıtemperaturlu işıq akkumul- yasiyasından sonra ayrılmış enerjinin temperatur asılılığı:
1- “Şirvanol” lümino- foru; 2- oksigensizləşdirilmiş “Şirvanol” lüminoforu.

Yuxarıtemperaturlu akkumulyasiya proseslərində də oksid-ləşmə özünü biruzə verir. Şək. 4.6-da otaq temperaturunda işıq şüalarının təsirinə məruz qalmış neft lüminoforlarının YTSL temperaturdan asılılığı verilmişdir: 50, 94, 130⁰C (I) və 237⁰C (2) (II) pikləri alınır. Qaranlıqda saxlanılmış və şüalandırılmış

nümunələrdə, yalnız, ən yuxarı- temperaturlu pik II pik alınır. Beləliklə, I pikin fotokimyəvi lüminessensiyaya, II pikin isə adi kimyəvi lüminessensiyaya aid olduğu sübut edilmişdir [287].

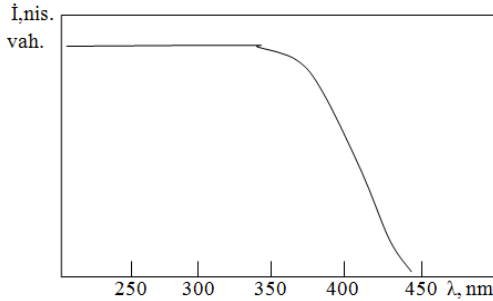
Yuxarıda UB- və görünən işıq şüalarının TSL, o cümlədən də, akkumulyasiya effektinə molekulyar oksigenin təsirinə baxılmışdır [288, 289].



Şəkil 4.6. Molekulyar oksigenin yuxarıtemperaturlu akkumulyasiya effektinə təsiri: lüminofor həyəcanlandırıldıqdan sonra YTSL spektri (1), oksigensizləş- dirilmiş (2) və oksigenli mühitlərdə (3) YTSL spektrləri.

Ağır neft məhsullarının və onlardan alınan lüminoforların yuxarıtemperaturlu akkumulyasiya effektinə müxtəlif dalğa uzunluqlu monoxromatik şüaların təsiri öyrənilmişdir (şək. 4.7). Şəkildən göründüyü kimi, NL-ı monoxromatik şüaları geniş spektral sahədə akkumulyasiya edir və toplanmış enerjini 50, 94 və 130⁰C temperaturlarda maksimal şüalandırır. Udma zolaqlarının uzundalğalı sərhəddində akkumulyasiya effekti kəskin surətdə azalır və bu sərhəddən kənarında müşahidə edilmir. Beləliklə, yuxarıtemperaturlu akkumulyasiya effekti aşağıtemperaturlu akkumulyasiya effektinə nisbətən daha uzundalğalı spektral sahəyə doğru sürüşür;

c) həyəcanlandırıcı işığın intensivliyinin spektral tərkibdən asılılığı



Şəkil 4.7 Yuxarıtemperaturlu akkumulyasiya effektinin monoxromatik şüaların dalğa uzunluğundan asılılığı

4.15. Neft lüminoforlarının foto və radiotermolüminesensiyası və oksigenin iştirakı ilə fotokimyəvi çevrilmələr

Biz artıq yuxarıda qeyd etmişdik ki, neft və neft məhsulları saxlanılma, nəql və istifadə edilmə zamanı radiasiya fonunun və günəş şüalarının təsirinə məruz qalırlar ki, bunun nəticəsində onların tərkibində radiasiya-kimyəvi və fotokimyəvi proseslər gedir. Bu maddələrin havanın oksigeni ilə qarşılıqlı təsirlərinin nəticəsində induksiya xarakterli oksidləşmə prosesləri baş verir ki, bu maddələrin fiziki-kimyəvi xarakteristikalarının dəyişməsinə səbəb olur.

İşığın və ionlaşdırıcı şüaların təsiretmə effektivliyinə görə üzvi və qeyri-üzvi birləşmələri iki qrupa ayırmaq olar: radiasiyaya qarşı fotostabil olanlar və radiasiyaya qarşı ftohəssas olanlar.

Nüvə energetikasının geniş inkişafı, xüsusən də, termonüvə qurğularının işlənilib-hazırlanmasına tələbatın artması hal-hazırda bu sahədə istifadə edilən materialların, xüsusən də, kifayət qədər böyük radiasiya və fotostabilliyə malik olan müxtəlif konstruksiyalı materialların hazırlanmasını vacib elmi problem kimi qarşıya qoyur. Tex-nikaya, həm də, radiasiyaya və işığa qarşı foto-

həssas olan materiallar lazımdır, onların xassəsi foto- və ionlaşdırıcı şüaların təsiri altında maksimal həddə kimi dəyişir. Bu ionlaşdırıcı şüaların dozimetriyası problemləri və gümüşsüz fotoqrafiya ilə əlaqədardır [290].

Son illərdə ionlaşdırıcı şüaların və işığın təsiri ilə ağır neft qalıqlarından yüngül neft məhsullarının alınması kimi perspektiv bir problemin həllinə dair ədəbiyyatda bir sıra işlər verilmişdir, lakin hal-hazırda bu problem öz rəasional istifadəsini tapmamışdır [236, 291-294]. Bu problemin həlli üçün böyük xammal ehtiyatlarının olması bu işi daha da aktuallaşdırır.

Son illərdə ağır neft qalıqlarından lüminoforların və neft konsentratlarının alınması və onlardan elm və texnikanın müxtəlif sahələrində perspektiv olaraq istifadə edilməsi çoxsaylı tədqiqatların obyektinə olmuşdur [240, 295-298]. Bu lüminofor və konsentratların lüminessensiyəedici komponentlərinin politsiklik aromatik karbohidrogenlər olduğu nəzərə alınarsa, onda göstərilən maddələrin ağır piroliz qətranından alınması böyük maraqlıdır, belə ki, APQ, praktiki olaraq, ancaq PAK-dan ibarətdir. Bu neft lüminoforlarının böyük perspektivliyinin olması onların radiasiyaya və fotosüalanmaya qarşı stabilliyinin öyrənilməsinə maraqlıdır.

Bu sahədə ədəbiyyatda yağlara və yanacaqlara aid məlum olan bir sıra materiallar mövcuddur [299-300]. Göstərilən işlərdə əsasən klassik metodlar tətbiq edilməklə göstərilən birləşmələrin termiki və radiasiya stabillikləri öyrənilmişdir.

UB-, İQ-, EPR-spektroskopiya və lüminessensiyə metodlarından kompleks şəkildə istifadə etməklə, KKAQ-dan ayrılmış komponentlərdə, o cümlədən də, neft lüminoforlarında fotofiziki və fotokimyəvi çevrilmə proseslərini öyrənilməsi zamanı fotosüalanmanın, nəinki, NL-nın tərkibinə daxil olan komponentlərin molekullarını həyəcənləşdirdiyi, hətta, ionlaşdırdığı müəyyən edilmişdir. Lakin, komponentlərin fototermolüminessensiyasının eksperimental tədqiqi zamanı TSL piklərini tam qeydə ala bilmədiyimizdən, fotokimyəvi proseslərin haqqında məlumatları da tam almaqlıdır. Lakin, EPR-spektroskopiya metodu ilə alkil

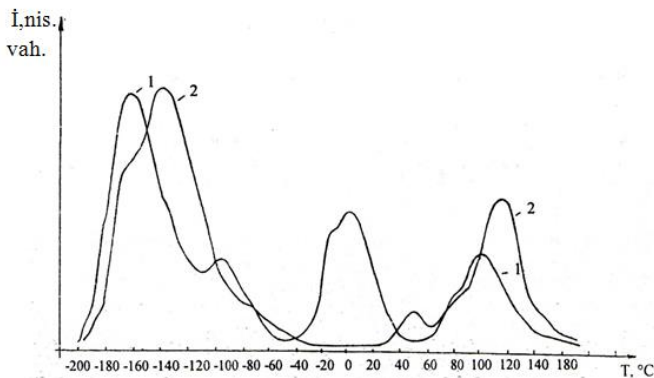
radikallarının müşahidə edilməsi naften-parafin, olefin karbohidrogenlərin və PAK-in ionlaşması üçün prosesdə ikikvantlı mexanizmin fəaliyyət göstərməsini sübut edir.

Fotokimyəvi lüminessensiya prosesi haqqında yuxarıda deyilənlərə əsaslanaraq, NPK və OK-ın ionlaşması ilə əlaqədar olan tam məlumatın alınması üçün NL-da radiasiya-kimyəvi proseslərin öyrənilməsi böyük maraq doğururdu. Digər tərəfdən neft lüminoforları daima radiasiya fonuna məruz qalırlar ki, bu da onun tərkibində dönmə və dönməyən kimyəvi proseslərin gətməsinə səbəb olur [304].

Radiasiya-kimyəvi proseslər intensiv radiotermolüminessensiya (RTL) ilə müşahidə olunur, bu da neft maddəsindəki üzvi birləşmələrin aşkar olunub, təyin edilməsində, o cümlədən də, ətraf mühitdə neft və qazın izinin müəyyən olunmasında və ionlaşdırıcı şüa dozimetriyasında böyük əhəmiyyətə malikdir.

KKAQ və APQ –dan alınmış neft lüminoforları nümunələrinin RTL-nin tədqiqi üçün onlar -196°C temperaturda γ –şüalarla (^{60}Co) şüalandırılmış və $-196^{\circ}\text{C} \div 180^{\circ}\text{C}$ temperatur intervalında RTL ayrıləri şəkilməşdir. Udulan doza 1.6 kQr-dir. Termolüminessensiyanın ölçülməsi üçün elliptik güzgülü DƏA-1-dən istifadə edilmişdir ki, onun fokusunun birində tədqiq edilən nümunə, digərində isə fotoelektron toplayıcı (FET) yerləşir. Eksperimentlərin aparılması üçün nümunələr (qalınlığı 0.01-1 mm, diametri 20 mm) xüsusi vakuumsız optik kriostata qoyulur [305].

KKAQ və APQ-dan alınan neft lüminoforları- 196°C temperaturda γ –şüalarla (^{60}Co) şüalandırıldıqdan sonra RTL ayrıləri şəkl. 4.9–də verilmişdir. Şəkildən göründüyü kimi, hər iki halda aşağı- və yuxarıtemperaturlu RTL pikləri müşahidə olunur (NL donma temperaturuna nəzərən): $-196 \div 60^{\circ}\text{C}$ və $60 \div 180^{\circ}\text{C}$. Əvvəllər bu piklər onların intensivlikləri nisbətləri bir qədər dəyişməklə NL-nın FTL-da da qeydə alınmışdır [306, 307]. Lakin, γ –şüalarla şüalandırılmış nümunələrdə -3 (KKAQ) və 46°C (APQ)-də əlavə piklər qeydə alınır.



Şəkil 4.8 KKAQ və APQ-dan alınan neft luminoforlarının radiotermoluminensensiya əyriləri

FTL və RTL-in ionların rekombinasiyasının nəticəsində yaranıldığını nəzərə alsaq, onda aşağı və yuxarıtemperaturlu TL piklərinin arasında qeydə alınan piklər böyük maraq doğurur. γ – şüalarla şüalandırılmış NL nümunələrində generasiya olunan ionların sayı fotoşüalandırılmış nümunələrdəkinə nisbətən olduqca çox olduğundan, sonuncuda daha yüksəktemperaturlu piklərin müşahidə ediləcəyi gözlənilirdi. Həm də , fotoşüalanmaya məruz qalmış NL-da yüksəktemperaturlu piklərin intensivliyinin aşağıtemperaturlu piklərin intensivliyinə nisbəti γ – şüalanma halındakına nisbətən böyükdür.

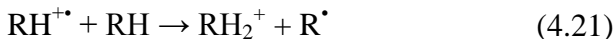
Əvvəlki paragraflarda NL-nın fotoşüalanması prosesində onun tərkibində baş verən kimyəvi çevrilmələrin elementer mərhələləri haqqında məlumat vermişdik. NL UB- şüa ilə fotoşüalandırıldıqda onun tərkibində aşağıdakı zərrəciklərin, həmçinin, ion və radikal- ların əmələ gəlməsi müəyyən edilmişdir: stabiləşdirilmiş elektronların (e), hidrogen atomunun (H), alkil radikalının ($R\cdot$) və kation radikalının (PAK^{+}). Fotooksidləşmə prosesində, həmçinin, prosesin qaranlıq mərhələlərində H , $R\cdot$ və PAK -in elektronlarla tutulması zamanı əlavə olaraq H , R , $PAK\cdot$ əmələ gəlir. NL-in tərkibində həllolmuş oksigenin və onun sər-

bəst elektronlara qarşı həssas olmasını da nəzərə alsaq, $O_2^{\bullet-}$ anion-radikalının sistemdə yaranması da mümkün hesab edilir.

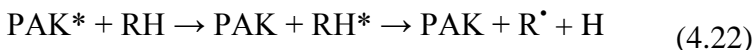
UB- işığın enerjisi, hətta, ikikvantlı proses mövcud olduqda belə, NPK və OK molekullarını ionlaşdırma bilmir, burada molekullar həyəcanlaşır və yalnız H- və alkil radikalları R^{\bullet} əmələ gəlir.

Müşahidə edilən aşağı temperaturlu termolüminessensiya piklərinin (108, 153, 198 K) e, H, O_2 və R^{\bullet} -in uyğun gələn sərbəst radikallar və ionlarla rekombinasiyasının nəticəsində yarandığı aşkar edilmişdir.

Lakin, UB-şüalarla həyəcanlandırılmış lüminoforların donma temperaturunda, γ - şüalanma halından fərqli olaraq, gözlənilən piklər müşahidə edilməmişdir. Fotoşüalandırılmış nümunələrdən fərqli olaraq, γ - şüalandırılmış nümunələrdə kation radikallarının ($NPK^{+\bullet}$ və $OK^{+\bullet}$) da yarandığını nəzərə alsaq, onda donma temperaturu oblastında TL pikinin qeydə alınmasının əsas səbəblərindən biri kimi generasiya olunan bu ionları göstərə bilərik. Doğrudan da, böyük molekulyar kütləyə malik olan $NPK^{+\bullet}$ və $OK^{+\bullet}$ ionlarının hərəkəti NL-nın donma nöqtəsində defrost ola bilər. Kation-radikallarla rekombinasiya edə bilən yeganə mənfi ionlar karbanionlardır (R^-), onlar R^{\bullet} -radikallarının sərbəst elektronları tutmasının nəticəsində əmələ gəlir. Məlumdur ki, alkanların kation-radikalları stabil deyillər və onlar ion-molekulyar reaksiyaların getməsi yolu ilə stabilləşirlər ki, nəticədə kation – radikalların deprotonlaşması baş verir:



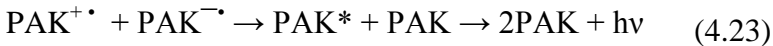
γ - Şüalandırılmış nümunələrdə $RH^{+\bullet}$ kation –radikalı ilə yanaşı, NPK və OK –nin həyəcanlanmış hallarından da $RH^{\bullet} \rightarrow R^{\bullet} + H$ reaksiyasının vasitəsilə alkil radikalları əmələ gəlir. Bundan başqa, belə radikallar stabilizatorun (PAK) iştirakı ilə də yarana bilər:



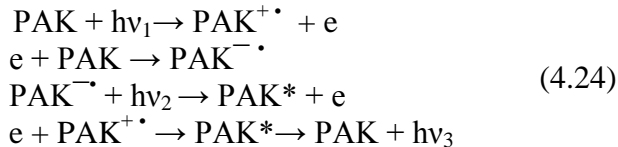
Beləliklə, alkil radikallarının konsentrasiyası NPK və OK-ın protonlaşması zamanı əmələ gələn RH_2^+ ionlarının konsentrasiyasından çox olur. Bu da NL γ - şüalarla şüalandırıldıqda əmələ gələn elektronların R^\bullet -la rekombinasiyasının ehtimalını və uyğun olaraq, əmələ gələn karbanionların R^- miqdarının artmasına gətirir.

Çox ehtimal ki, donma nöqtəsində $\text{RH}^+ \bullet$ kation –radikalının deyil, RH_2^+ - deprotonlaşmış kation radikalının R^- karbanionla rekombinasiyası baş verir. Bu ionların rekombinasiyasının nəticəsində alkanların həyəcanlanmış halı yaranır, bunların dezaktivləşməsi yaxın UB - və görünən spektral sahələrdə işıqlanmaya səbəb olmur [308]. Belə ehtimal etmək olar ki, onların həyəcanlanma enerjisi PAK molekullarına ötürülür.

PAK kation və anion radikalları da NL donma nöqtəsində rekombinasiya edərək, onlara xarakterik olan işıqlanmanı verə bilirlər [309] :



PAK-ın ion-radikallarının 77 K temperaturda da əmələ gəlməsinə baxmayaraq, fotoşüalandırılmış NL-nı qızdırdıqda donma temperaturunda işıqlanma meydana çıxmır. Bunun səbəbi həyəcanlandırıcı işığın yanib-sönməsi ola bilər (anion-radikalların “ağardıcı” elektronlarının olması ola bilər) [310], bu aşağıdakı sxem üzrə həm anion, həm də kation radikalların konsentrasiyasının azalmasına gətirir:



Beləliklə, PAK ion-radikallarının neytrallaşması, (3) sxemindən fərqli olaraq, onların donma nöqtəsində bilavasitə re-

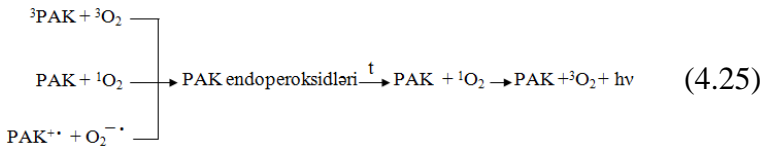
kombinasiasiyası ilə deyil, NL müəyyən məsafədə 77 K temperaturda fotoşüalandırılması zamanı $\text{PAK}^{\cdot-}$ anion radikallarının elektronlarının optiki “ağarması” və onların kation-radikallarla $\text{PAK}^{\cdot+}$ rekombinasiasiyasının nəticəsində baş verir.

Şək.-dən göründüyü kimi, KKAQ və APQ-dan alınan lüminoforların RTL ayrılərində aşağı və yuxarıtemperaturlu maksimumların arasında müşahidə edilən piklər temperaturlarına görə fərqlənirlər. Eksperimentlər bu fərqi onların donma temperaturlarının müxtəlif olması ilə əlaqədar olduğunu göstərir (bu temperatur, yuxarıda göstərilədiyi kimi, KKAQ və APQ üçün, uyğun olaraq, -5 və 46°C -dir.)

RTL-in yüksəktemperaturlu pikləri peroksidlərin parçalanması ilə əlaqədardır və fotoşüalanmada müşahidə edilən piklərlə, demək olar ki, eyni temperatur intervalındadır. Lərin RTL-də qeydə alınan piklərin intensivliyi fotoşüalandırılmış uyğun piklərin intensivliyinə nisbətən azdır.

Aşağıda foto- və γ - şüalanma zamanı nisbətləri dəyişən həyəcanlanmış və ionlaşmış molekulların iştirakı ilə PAK, NPK və OK peroksidlərinin əmələ gəlməsinin konkret mexanizmləri verilmişdir.

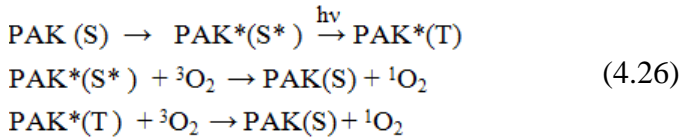
NL-da fotoperoksidlərin əmələ gəlmə variantları [306] –də verilmişdir. PAK endoperoksidləri aşağıdakı sxem üzrə əmələ gəlir və parçalana bilərlər:



NL udma spektri oblastında həyəcanlandırıldıqda PAK-lar əsas səviyyədən sinqlet səviyyəyə keçir və həyəcanlanmış sinqlet halda yaşama müddətləri olduqca az olduğundan (məsələn, naftalin üçün 2-3 san), onlar interkombinasiya yolu ilə triplet səviyyəyə keçid edirlər ki, nəticədə PAK-ın triplet halı alınır. Məhz, PAK endoperoksidlərinin əmələ gəlməsinin birinci variantı bu triplet halla əlaqədardır. Triplet hal lüminoforların γ -şüa-

larla şüalandırılması ilə də alınə bilər. Lakin, nəzərə almaq lazımdır ki, udulan γ -şüanın enerjisi ionlaşmış və həyəcanlanmış molekulların əmələ gəlməsinə sərf olunur. Onların nisbəti γ -şüalanmış nümunələrdə fotoşüalanmış nümunələrə nisbətən kifayət qədər böyükdür [311]. Bunu, həm də, UB- və rentgen şüaları ilə şüalandırılmış NL-nın lüminessensiya intensivlikləri təsdiq edir. Birinci halda lüminessensiyanın intensivliyi ikinci hala nisbətən kifayət qədər böyükdür. Bunun səbəbi, göründüyü kimi, onunla əlaqədardır ki, PAK molekullarının ionlaşması zamanı elektronlar tormozlanmadan sonra tələlər tərəfindən tutulur, bu tələlər PAK molekulu elektronlarına qarşı böyük həssaslığa malikdirlər. Bu isə elektronların ana (əsas) ionla rekombinasiya etməsi ehtimalının azalmasına gətirir.

(4.25) reaksiyası üzrə PAK endoperoksidlərinin əmələ gəlməsinin ikinci variantı, (4.26) reaksiyası vasitəsilə sensibilizatorun iştirakı ilə əmələ gələn sinqlet oksigenlə əlaqədardır:

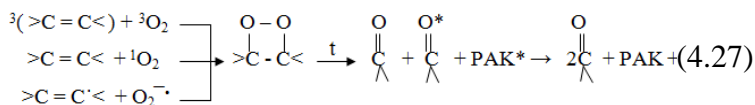


Göründüyü kimi, bu halda sinqlet oksigenin yaranması PAK molekullarının selektiv həyəcanlandırılmasından sonra əmələ gələn həyəcanlanmış PAK-ın iştirakı ilə baş verir. Bu hal γ -şüalanma zamanı da yaranə bilər. Lakin, yuxarıda qeyd edildiyi kimi, bu halda effektiv ionlaşmanın baş verməsi həyəcanlanmış PAK molekullarının yaranması ehtimalını, ümumiyyətlə, azaldır. Bundan başqa, PAK-ın ionlaşması zamanı, həm də, sərbəst qalmış elektronların ${}^3\text{O}_2$ tərəfindən tutulmasının nəticəsində əmələ gələn $\text{O}_2^{\cdot-}$ -anion-radikalı (4.25) reaksiyasının birinci variantında PAK endoperoksidlərinin əmələ gəlməsinin effektivliyini aşağı salır.

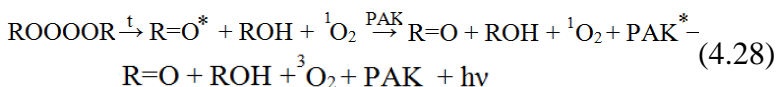
Həm kation- radikalların $\text{PAK}^{+\cdot}$, həm də anionradikalların $\text{O}_2^{\cdot-}$ sistemdə yaranması (4.25) reaksiyasının üçüncü variantı üz-

rə PAK endoperoksidlərinin əmələ gəlməsi ehtimalını artırır. Lakin, [243] –də göstəriləyi kimi, sonuncunun effektivliyi böyük deyildir.

Analoji olaraq, dioksetanların əmələ gəlmə mexanizminin PAK endoperoksidlərinin yaranması mexanizmi ilə eyni olduğunu nəzərə alsaq (reaksiya (4.27)), onda NL-in həyəcanlandırılması zamanı onların da əmələ gəlməsi mümkündür:



RTL prosesində ROOR peroksidlərinin və ya ROOOOR tetraoksidlərinin (reaksiya 4.28) miqdarının artması R[•]-nın generasiyasından asılıdır. Bu radikalın effektivliyi UB-şüa ilə həyəcanlandırılmış hala nisbətən γ-şüalanma halında daha çoxdur. [312] işində qeyd edildiyi kimi, alkil radikalı UB-şüalanmada az effektivlikli ikikvantlı mexanizmlə əmələ gəlir. Tetraoksidlərin termiki parçalanması işıqla müşayiət olunur:



Lakin nəzərə almaq lazımdır ki, tetraoksidlərin parçalanması zamanı, yalnız, işıqlanma intensivliyi PAK- dan kifayət qədər az olan karbonillərin həyəcanlanmış halı >C = O* yaranır [302, 313]. Lakin, bu halın karbonillərin işığı aktivləşdirməsinə baxmayaraq, PAK əlavə edilməklə foto- və γ- şüalarla şüalandırılmış NL nümunələri ilə aparılan xüsusi eksperimentlər aktivləşmənin effektivliyinin yüksək olmadığını göstərir.

Beləliklə, yuxarıda deyilənlərə görə, RTL-in əsas xüsusiyyətlərindən biri lüminessensiya prosesində ionlaşdırılmış molekulların miqdarının fotoşüalandırılmış hala nisbətən olduqca çox olmasıdır.

Şəkildən, həm də, RTL-in aşağıtemperaturlu piklərinin intensivliyinin yuxarıtemperaturlu piklərinin intensivliyinə nisbəti krekinq lüminoforlarında piroliz mənşəli lüminoforlara nisbətən daha böyükdür. Bu APQ-dan alınan lüminoforların KKAQ-dan alınan lüminoforlara nisbətən daha çox radiasiyadavamlı karbohidrogenləri saxladığı göstərir [314].

Xüsusi eksperimentlər bir sıra əvəzolunmamış karbohidrogenlərin (naftalin, antrasen, tetrasen) yüksəktemperaturlu termolüminessensiya (endoperoksidlərin əmələ gəlməsi ilə xarakterizə olunur) ilə müqayisədə olduqca zəif aşağıtemperaturlu termolüminessensiyaya malik olduğunu göstərir ki, bu termolüminessensiya ion prosesləri ilə əlaqədardır. Göstərilən asenlərdə γ -şüalanma zamanı molekulun ionlaşmasına baxmayaraq, bu zaman azad olmuş elektronların əsas hissəsi termoliz prosesindən sonra ilkin ionlarla rekombinasiya edərək, RTL-ya ilə əlaqədar olan lokallaşmış ionların konsentrasiyasının azalmasına səbəb olur.

KKAQ-dan alınan lüminoforlar, əsasən, NPK-dan ibarətdirlər ki, onların radiasiya sabilliyi PAK- in radiasiya sabilliyinə nisbətən kifayət qədər azdır [304, 314]. NL-da γ -şüaların təsiri kifayət miqdarda elektronların, hidrogen atomunun, alkil radikalının, karbanion və karbkationların, həmçinin, termolüminessensiyaya aid elektron (-195°C), hidrogen (-180°C), oksigen (-153°C) və radikal (-90°C) maksimumları ilə əlaqədar olan $\text{O}_2^{\cdot-}$ -anion radikalının generasiyasına və stabilləşməsinə gətirir [306, 240].

Ehtimal etmək olar ki, APQ-dan alınan neft lüminoforunun TSL əyrisində donma temperaturunda alınan RTL pikinin intensivliyinin yuxarıtemperaturlu piklərin intensivliyinə nisbətən az olması da, həmçinin, PAK-in radiasiyaya qarşı sabilliyinin böyük olması ilə əlaqədardır.

NL-na kiçik dozalı γ -şüalarla təsir etdikdə intensiv RTL-in alınması bu metodu ətraf mühitdə üzvi birləşmələrin təyində, həmçinin, ionlaşdırıcı şüaların dozimetri kimi istifadə edilməsində təklif etməyə əsas yaradır. Qeyd etməliyik ki, bu metodun həssaslığını əvəzolunmamış PAK-ın lüminessensiyası böyük

kvant çıxımına malik olan üzvi birləşmələrinin aktivləşdirilməsinin hesabına kifayət dərəcədə artırmaq olar. PAK-lar radiasiyaya qarşı yüksək stabilliyə malik olduqlarından, onların RTL – də heç bir dəyişiklik baş vermir, yalnız lüminessensiyanın intensivliyi dəyişir.

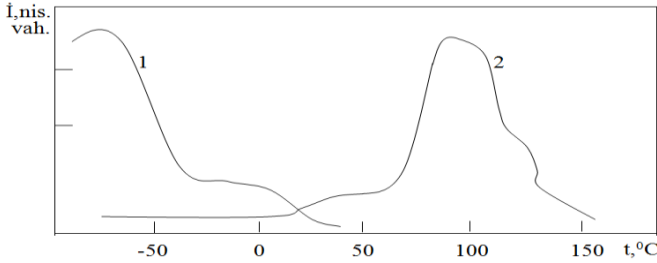
Üsulun sadəliyi və onun vasitəsilə müxtəlif mühitlərdə üzvi birləşmələrin təyin edilməsinin mümkün olması böyük bir neft və qaz daşıyıcı bölgənin xəritəsini tərtib edərkən çox sayda üzvi maddələrin ekspress analizini aparmağa imkan verir.

4.16. Neft lüminoforlarında akkumulyasiya və fotostabillik

Neft lüminoforlarında fotokimyəvi çevrilmələrin mexanizmlərinin araşdırılması məqsədilə onların fotostabilliyi tədqiq edilmişdir.

Fotokimyəvi çevrilmələr (fotostabillik) NL stasionar şəraitdə şüalandırılması zamanı lüminessensiya intensivliyinin dəyişməsi ilə qiymətləndirilir. Fotostabillik, əsasən, mühitdə olan molekulyar oksigenin miqdarından, nümunələrin qalınlığı və temperaturundan və şüalanma müddətindən asılıdır. NL fotokimyəvi çevrilmələri zamanı PAK endoperoksidlərinin əmələ gəlməsi nanostrukturlu nümunələrdə qalın təbəqəli nümunələrə nisbətən tez bir zamanda baş verir. Başqa sözlə, naziktəbəqəli nümunələrdə akkumulyasiya edilmiş enerji daha tez bir zamanda sərf edilərək, PAK endoperoksidlərini əmələ gətirir.

Şək.4.8-dən görüldüyü kimi, NL sonradan qızdırılması ($>22^{\circ}\text{C}$) göstərilən peroksidlərin parçalanaraq işıq verməsinə səbəb olur. Hesablamalara görə, bu parçalanma prosesinin $\text{Fİ}\Theta$ 0,1-0,0-ə bərabərdir. Göstərilən parçalanma faktı İQ -spektroskopiyanın, həmçinin, NL paramagnetizminin temperaturdan asılılığının EPR-metodunun köməyiylə [316, 317] tədqiq edilməsi vasitəsilə təsdiq edilir.



Şəkil 4.9 1 “Şirvanol” neft lüminoforunun lüminessent həyəcanlanma intensivliyinin sönmə əyrisi; 2- “Şirvanol” neft lüminoforunun akkumulyasiyası

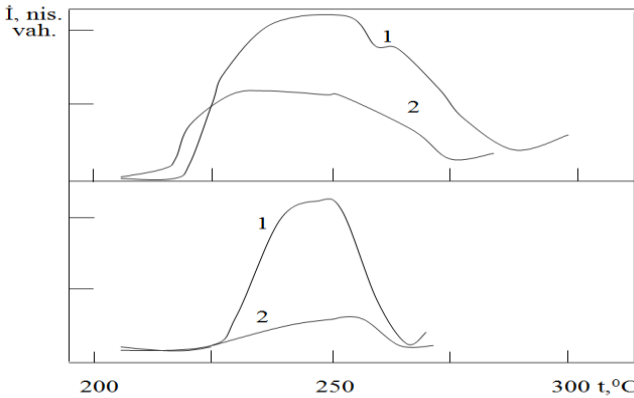
Lüminessent həyəcanlanma enerjisinin temperaturdan asılı olaraq azalması Günəş şüasının NL 1-10 san təsiri müddətində işığın akkumulyasiya intensivliyinin kəskin artması ilə eyni zamanda baş verdiyindən (şək.4.9), lüminoforların işıq akkumulyasiyasının effektivliyinin şüalanma müddətindən asılılığı qeyri-monoton (ekstremal) xarakter daşıyır. Neft lüminoforlarının qızdırılması zamanı alınan və oksidləşmə ilə əlaqədar olan KL- da (237°C) onların stabilliyinin qiymətləndirilməsi məqsədilə istifadə edilə bilər [118]. Neft məhsullarında, o cümlədən də, NL bəzi karbohidrogen qruplarının oksidləşməsi ilə əlaqədar olaraq kimyəvi lüminessensiyanın intensivliyi böyüyür. Beləliklə, nümunələrin oksidləşmə stabilliyini $I_{\text{şüa}}/I_0$ nisbətində əsasən qiymətləndirmək olar: $I_{\text{şüa}}$ - şüalandırılmış nümunələrdə intensivliyi, I_0 isə şüalandırılmamış nümunələrdə uyğun gələn intensivlikdir. Müxtəlif nümunələr üçün göstərilən nisbət vasitəsilə alınmış qiymətləri müqayisə edərək, onların nə dərəcədə stabil olması haqqında mülahizə yürütmək olar. Fotostabillik haqqında irəli sürülən fikirlər adı çəkilmiş lüminessensiya üsullarının köməyiylə neft və neft məhsullarının fotostabilliyinin təyini üçün yeni, asan başa gələn, ekspress və iqtisadi baxımdan səmərəli olan bir üsulun işlənib hazırlanmasına imkan vermişdir [318].

Tədqiqatın aparılması məqsədilə TK_p, T-1500, T-750, İ-12A və İOP tipli sənaye yağlarından istifadə edilmişdir. Təcrü-

bələrin aparıldığı şərait belədir: civə lampası PRK- 2, $\tau = 1$ saat, lampanın nümunədən olan məsafəsi 50 sm-dir. Bu yağlar stabil-liklərinə görə bir-birindən fərqlənirlər və onların sırasında T-1500 yağı ən yaxşı antioksidləşmə xüsusiyyətinə malikdir [319]. Şək. 2.27-də verilən termoşüalanma əyrilərinə görə foto- stabilliyin qiyməti TK_p və T-1500 yağları üçün hesablanmış və on- lar, uyğun olaraq, 0,147 və 0,436-dır ki, bu T-1500 yağının daha böyük stabilliyə malik olduğunu göstərir.

İQP seriyasından olan yağlar özlərini bir qədər başqa cür aparırlar. Adətən, belə yağların turşu ədədi onların istismar edil- məsi zamanı getdikcə aşağı düşür ki, bu aşqarların qismən işlə- nib korlanması ilə əlaqədardır. Yağlardan uzun müddət istifadə edilməsi onların turşu ədədinin aşağı düşməsinə səbəb olur.

Aparılan təcrübələr zamanı fotooksidləşmə prosesi 1 saat- dan artıq davam etmədiyindən aşqarlar korlanmır, bu yağın bö- yük stabilliyə malik olmasını təmin edir (cə. 4.5). Göründüyü kimi, İQP tipli yağlara xüsusi yanaşma tələb olunur.



Şəkil 4.10. Fotoşüalanmadan əvvəl (1) və sonra (2) T-1500 (a) və TK_p yağlarının KL spektrləri

Göstərilən təcrübələrin nəticələri stabilliyin təyin edildiyi bu usulun digər üsullarla nisbətən [320] olduqca əlverişli oldu- ğunu göstərir. Onun köməyiylə nümunələrin oksidləşmə stabilli-

yini 0,5-1 saat müddətində təyin etmək olar. KL üsulu daha sadə və ekspressdir, iqtisadi və ekoloji baxımdan sərfəlidir. Alınmış nəticələr cədv. 4.5-də verilmişdir.

Cədvəl 4.5

Kimyəvi lüminessensiya üsulu ilə yağların fotostabilliyinin təyin edilməsi zamanı alınan nəticələr

Yağ*	$I_0^{\text{şərt.**}}$	$I_{\text{şüa.}}^{\text{şərt.**}}$	$I_{\text{şüa.}}/I_0$	$I_{\text{şüa.}}/I_0 \text{ orta}$
T-5100(0,2)	0,14755	0,06410	0,4344	0,436
	0,14410	0,06255	0,4340	
	0,1233	0,05425	0,44	
T-750(0,15)	0,18510	0,08775	0,4736	0,503
	0,19160	0,10295	0,5873	
	0,18740	0,09325	0,4976	
TK _p (0,35)	0,118	0,0176	0,149	0,147 0,249
	0,112	0,016	0,143	
	0,12	0,018	0,15	
IQP-114(0,35)	0,09145	0,07560	0, 8267	0,249
	0,08955	0,0758	0,847	
	0,09235	0,0750	0,812	
I-12A(0,3)	0,3116	0,0776	0,249	0,249
	0,3230	0,0823	0,2548	
	0,3098	0,0754	0,2434	
IQP-18 (0,5)	0,1555	0,11455	0,737	0,729
	0,11255	0,08415	0,747	
	0,1401	0,0985	0,703	

*Mötərizədə m_q KOH/q-la turşu ədədləri göstərilmişdir (Döv.ST-5985-79 və ya 981-75).

** $I^{\text{şərt.}}$ ilə KL əyrilərinin altındakı sahənin qiyməti götürülür (q – çəki ilə).

4.17. Piroliz mənşəli neft lüminoforları

Yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi, bir çox yüksək qaynama temperaturuna malik olan neft məhsullarında politsiklik aromatik karbohidrogenlərin miqdarının çox olması onlardan elm və texnikanın müxtəlif sahələrində istifadə edilən yüksək effektivlikli lüminoforların alınmasına imkan verir. Belə lüminoforlar sırasına, həmçinin, neftin ikinci emal məhsulu olan ağır piroliz qətranından alınan lüminoforlar da daxildir [321]. Bu tip lüminoforların xarakterik xüsusiyyəti onların həm maye, həm də kristallik şəkildə olmasıdır. Eyni bir neft məhsulundan müxtəlif aqreqat hallarında olan lüminoforların alınması həm elmi, həm də praktiki baxımdan olduqca böyük əhəmiyyət kəsb edir ki, bu onların assortimentini genişləndirməyə və xarakterik xüsusiyyətlərini aşkar etməyə imkan verir.

Piroliz mənşəli lüminoforlarda PAK miqdarının (>90 % küt.) ilkin neftin emalından alınan “Noriol” lüminoforundakı PAK miqdarından (~ 52 % küt.) xeyli çox olduğu müəyyən edilmişdir [321] ki, bu da günəş işığının təsiri altında (oksigenli mühit) bu lüminoforlarda, KKAQ-dən alınan lüminoforlar kimi, molekulyar maddələrin (peroksidlər, endoperoksidlər və s.) əmələ gəlməsinə səbəb olan radikal-ion proseslərinin getdiyini göstərir.

4.18. Ağır piroliz qatranından alınmış fraksiyalarda politsiklik aromatik karbohidrogenlərin fotooksidləşməsi

Piroliz mənşəli lüminoforlar KKAQ-dan alınan lüminoforlarla müqayisədə böyük maraq kəsb edir, belə ki, onlar praktiki olaraq, yalnız, aromatik karbohidrogenlərdən ibarət olub, həm maye, həm də kristallik fazaya malikdirlər.

Sumqayıt “Etilen-Polietilen” zavodundan əldə edilən APQ-nin 200⁰C-dən yuxarı qaynama temperaturuna malik olan fraksiyası 200-300, 300-350, 350-400 və > 400⁰C fraksiyalarına ayrıl-

miş və onların lüminessent xüsusiyyətləri, bu lüminoforlarda baş verən fotofiziki və fotokimyəvi çevrilmə prosesləri öyrənilmişdir [322].

Silikagel (ГОСТ 11244-76) üzərində adsorbsion xromatoqrafiya metodunun köməyilə $>200^{\circ}\text{C}$ fraksiyasının tərkibinin 80,5% küt. aromatik karbohidrogenlərdən, 19% küt. qatran və asfaltenlərdən ibarət olduğu müəyyən edilmişdir. Aşkar edilmişdir ki, $< 400^{\circ}\text{C}$ qaynama temperaturuna malik olan bütün fraksiyalar həm maye, həm də kristallik fazada olduğu halda, $>400^{\circ}\text{C}$ olan fraksiya, yalnız, kristallik fazadadır.

200-300, 300-350 və $350-400^{\circ}\text{C}$ fraksiyalarının maye fazalarının spektrləri kristallik fazalarının spektrlərinə nisbətən daha mürəkkəbdir. Maye fazada da kristallik fazadakı kimi eyni maksimumların müşahidə olunmasına baxmayaraq, bu fazada əlavə olaraq 275, 304, 325, 400 nm-də udulma maksimumları qeydə alınır. Bundan başqa, kristallik fazada müşahidə edilən uyğun piklərin maksimumlarının nisbəti dəyişir [323, 324]. Bu göstərilən faktlar maye fazanın tərkibində, həm də, başqa aromatik karbohidrogenlərin olduğunu göstərir. Xromatoqrafik analizin nəticələrinə görə əlavə müşahidə edilən maksimumlar, əsasən, alkil və alkeniləz olunmuş aromatik karbohidrogenlərə aiddir.

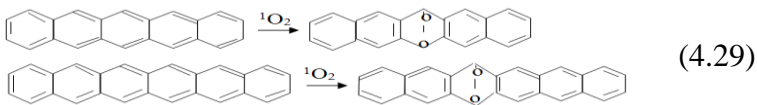
“Çılpaq” aromatik karbohidrogenlərin udma maksimumlarının yerinə ən çox alkenil əvəzedicilər təsir göstərir (əgər onların ikiqat rəbitəsi aromatik nüvəyə qoşulubsa). Məsələn, buna misal olaraq, belə əvəzediciyə malik olan naftalin həlqəsinə aid udma maksimumunun “çılpaq” naftalin həlqəsinin udma maksimumuna nisbətən 15 nm uzundalğalı spektral sahəyə doğru sürüşməsinə göstərmək olar. $350-400^{\circ}\text{C}$ fraksiyasında, həmçinin, 430, 446 və 471 nm maksimumlara malik olan tetrasen karbohidrogenləri qeydə alınır.

Kuklinski üsuluna [325] görə $>400^{\circ}\text{C}$ piroliz qazoylu fraksiyasında yan zəncirdə aromatik həlqə əvəzedicilərində karbon atomlarının sayının təyin edilməsi zamanı biaromatik karbohidrogenlərdə bu sayın ~ 7 , triaromatik karbohidrogenlərdə ~ 3 olduğu aşkar edilmişdir. Xrizen və pirenlərdən başlayaraq, əvəzedicilərin sayı vahiddir və ya, ümumiyyətlə, yoxdur.

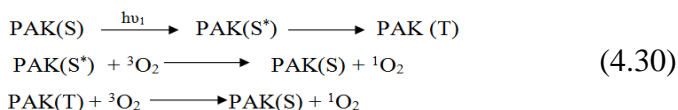
Lüminoforların (200-300, 300-350, 350-400⁰C) kristallik fazalarının elektron udma spektrləri onların bi- (200-300 nm), tri- (200-380 nm), tetra- (200 – 480 nm), penta – və heksatsiklik (500-710 nm) kondensasiya olunmuş aromatik karbohidrogenlərdən ibarət olduğunu göstərir [326] . Bütün nümunələrdə PAK-ın kondensasiya dərəcəsi artdıqca onların miqdarı aşağı düşür.

Piroliz qazoylundan alınan 300-350⁰C (I) və 350-400⁰C (II) qaynama temperaturuna malik olan kristal NL maye neft lüminoforlarına nisbətən daha çox fotostabildirlər [324]. Antrasen II lüminoforunda olduqca az olub, aşqar tərtibindədir. Bu lüminoforların kvant çıxımı, KKAQ-dan alınan lüminoforların kvant çıxımından (0,2-0,3) fərqli olaraq, 0,5-dən böyükdür.

UB-spektroskopiya metodunun köməyiylə aparılan tədqiqatlar 200-300⁰C fraksiyasının tərkibinin naftalin, antrasen, fenantren, tetrasen, pentasen, heksasen karbohidrogenləri və onların alkil törəmələrindən ibarət olduğunu göstərir. Bu tədqiq edilən maddənin elektron spektrlərindəki udma maksimumlarının individual birləşmələrin udma maksimumları ilə müqayisə edilməsi yolu ilə təyin edilmişdir. Bu zaman nisbətən yüngül 200-300⁰C fraksiyasında yuxarıtemperaturlu asenlərlə müqayisədə daha intensiv və yüksəkmolekullu PAK-a (pentasen, heksasen, spektral sahə 500-710 nm) məxsus udma zolaqlarının aşkar edilməsi bu fraksiyada əsasən alkil əvəzicilərə malik olmayan “çılpaq” pentasen və heksasenin olduğunu göstərir. Bu faktın əsas səbəblərindən biri antrasentərkiibli asenlərin nisbətən yüksək temperaturlarda sinqlet oksigenlə reaksiyaya girərək, effektiv bir şəkildə endoperoksidləri əmələ gətirməsidir [326-329]. Pentasen və heksasen misalında bu aşağıdakı kimi olur:



(4.29) reaksiyasından görüldüyü kimi, müxtəlif fraqmentli endoperoksidlər əmələ gəlir: pentasen halında bu fraqmentlər peroksid körpüsü ilə izolə olunmuş naftalin nüvələrindən, heksasen halında isə naftalin və antrasen nüvələrindən ibarətdir ki, bunlar bir-birindən peroksid körpüsü olan aromatik nüvə ilə ayrılmışlar. Bu pentasen və heksasənə aid elektron spektrlərinin, uyğun olaraq, naftalin (pentasen halında) və naftalin və antrasənə (heksasen halında) çevrilməsinə səbəb olur. Göstərilən reaksiyada iştirak edən sinqlet oksigen zəif laboratoriya işığının təsiri altında nümunələrdə fotosensibilizatorun iştirakı ilə alınır. Burada fotosensibilizator rolunu PAK oynayır [330]:

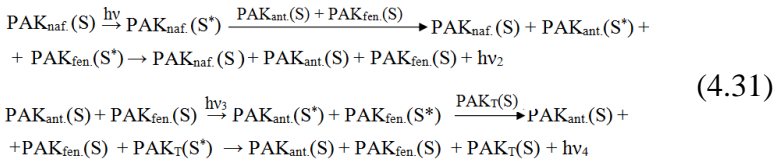


Ağır fraksiyalarda (300-350 və 350-400⁰C) alkiləvəzediciləri olmayan pentasen və heksasənə nisbətən daha yüksək qaynama temperaturuna malik bir-, iki- və daha çox alkil əvəzedicili uyğun birləşmələrin olması gözlənilirdi. Lakin belə metil və etiləvəzedicili asenlərin göstərilən fraksiyalarda mövcud olmasının nəticəsində udma zolaqları bir-birini örtür ki, bu da udma zolaqlarının rəqsi strukturlarının yox olmasına səbəb olur və nəticədə UB-spektrdə maksimumu bir qədər sürüşmüş olan bütöv, enli udma zolağı müşahidə olunur.

Bütün öyrənilən maye və kristallik fraksiyalar civə lampasının UB- şüasının təsiri altında tərkiblərindəki əsas PAK-ın kvant çıxımlarına uyğun kvant çıxımı ilə lüminessensiya işığını verirlər. Onların qaynama temperaturu artdıqca, qaydaya görə, lüminessensiyanın “qırmızı” sərhəddə doğru sürüşməsi baş verir. Əgər nəzərə alsaq ki, maye fazanın molyar çəkisi uyğun kristallik fazanın molyar çəkisindən böyükdür, onda buna uyğun olaraq, göstərilən fraksiyaların maye fazalarının kristallik fazaya nisbətən daha çox “qırmızı” sərhəddə doğru sürüşməsi öz izahı

nı tapır. Bu zaman kristallik fazanın lüminessensiyasının rəngi kəskin dəyişir: 200-300, 300-350, 350-400 və >400°C fraksiyaları, uyğun olaraq, göy-bənövşəyi, mavi-göy, yaşıl və sarı rəngli lüminessent işıqlanma verirlər.

UB- spektroskopiya və lüminessensiya metodlarının köməyiylə aparılan tədqiqatların nəticəsində piroliz mənşəli lüminoforların fotoşüalandırılması zamanı onun tərkibindəki politsiklik aromatik karbohidrogenlərin arasında enerjinin aşağımolekullu politsiklik aromatik karbohidrogenlərdən yuxarımolekullu PAK-a kaskad şəklində ötürüldüyü aşkar edilmişdir. Bu zaman sonuncu PAK-a uyğun lüminessent işıqlanma müşahidə edilir:



Bu lüminoforların məhlul fraksiyaları dəyişən lüminessensiya xassəsinə malikdirlər ki, məhlulların qatılığı dəyişdikdə lüminessent işıqlanmanın intensivliyi və rəngi dəyişir.

4.19. Fotoşüalanmanın ağır neft qalığı komponentlərinin struktur-qrup tərkiblərinə təsiri

Ağır neft qalıqları (ANQ) neftin digər komponentləri kimi işığın təsiri altında fotokimyəvi, o cümlədən də, fotooksidləşmə çevrilmələrinə məruz qalırlar ki, nəticədə ANQ komponentlərinin strukturu və fiziki-kimyəvi xassələri dəyişir.

Tədqiqat obyektini kimi KKAQ və APQ fraksiyalarından ayrılmış neft lüminoforlarından, qətran və asfaltenlərdən istifadə edilmiş və müasir İQ- və PMR- metodlarından istifadə edilməklə şüalanmadan əvvəl və sonra bu maddələrin strukturunda baş verən struktur çevrilmələri öyrənilmişdir. Onların element tərkibi “Perkin-Elmer-240” firmasının analizatorunun köməyiylə təyin edilmişdir.

Element analizinin nəticələrinə görə APQ komponentləri 84-87 % küt. karbon, 10-11 % küt. hidrogen və 1.5-5.5 % küt. oksigeni, KKAQ isə 83-86 % küt. karbon, 10-11 % küt. hidrogen və 1.7-7.3 % küt. oksigeni saxlayır. Bundan başqa, tədqiq edilən maddələrin tərkibində az miqdarda ($\sim 10^{-2}$ % küt.) kükdür və azot birləşmələri var.

Gözlənilmədiyi kimi, şüalanmış komponentlərin orta molyar kütləsi ilkin şüalandırılmamış komponentlərin orta molyar kütləsindən 2.6-4.8 % mol böyükdür. Qeyd etmək lazımdır ki, NL –r1 üçün molekul kütləsi 460-517, qətran üçün – 780 – 831 və asfaltenlər üçün – 1034 – 1143-dür.

PMR –spektrlərinin əsasında hidrogen atomlarının metil (H_γ), metilen-metin (H_β) qrupları üzrə, doymuş CH_3 -, CH_2 - və CH - qruplarının, aromatik həlqəyə nisbətən α - vəziyyətdə yerləşmiş hidrogen atomlarının (H_α) və aromatik strukturlar (H_A) üzrə nisbi paylanmaları tapılmışdır.

Müəyyən edilmişdir ki, APQ komponentlərində hidrogen atomunun 60%-dən çoxu H_α və H_A strukturlarında toplanmışdır. Buna görə də, bu komponentlərin aromatiklik dərəcəsi ($f_a = 0,65-0,76$) KKAQ komponentlərinin aromatiklik dərəcəsidən böyükdür. Sonuncu üçün bu göstərici 0,39-0,52 arasında dəyişir.

NL_{APQ} , Q_{APQ} və A_{APQ} molekullarının orta struktur parametrlərinin tədqiqi (cəđ.4.7) bu molekulların orta hesabla iki-üç struktur vahidindən (NL_{APQ} üçün $m_a = 1.6-2.0$ və Q_{APQ} , A_{APQ} üçün 2.7) ibarət olduğunu göstərir ki, bunların hər birində üç-dördədən beş-altıya kimi aromatik həlqə cəmlənmişdir.

Hesablamalardan alınan nəticələrə görə yuxarıda göstərilən nümunələrin molekullarında $NL \rightarrow$ qətran \rightarrow asfalten sırasında naften həlqələrinin miqdarı azalır, aromatiklərin miqdarı isə artır.

APQ-nin bütün molekullarında alifatik əvəzedicilər zəif inkişaf edib: karbonun $C_n \approx 5-11$ parafin atomlarından yarısından çoxunu aromatik sistemdən uzaqlaşmış metil qruplarının karbon atomları təşkil edir ($Q_\gamma = 4,7-7,0$). Həmçinin, aromatik nüvələrdə yüksək dərəcədə əvəzolunmanı nəzərə alsaq ($\sigma_a \approx 0,40-0,50$), onda belə bir nəticəyə gəlmək olar ki, APQ komponentlərinin

molekullarında ya alkil əvəzedicilər yoxdur, ya da etil qruplarından ibarət uzun alkil əvəzedicilər olduğu azdır.

PMR metodunun verdiyi məlumatlardan istifadə edilərək, struktur-qrup analizinin təhlili KKAQ komponentlərinin molekulalarında bir-iki struktur vahidinin $m_a = 1.03 - 1.70$ olduğunu göstərir ki, burada 3-5 aromatik və 1-2 doymuş həlqə toplanmışdır. Q_{KKAQ} və A_{KKAQ} komponentlərində polikondensasiya olunmuş sistemlərin $\sim 50 - 75$ %-i heteroaromatik tsiklləri saxlayır. Karbonun 12 – 15 parafin atomlarının təxminən yarısı aromatik həlqə ilə rəbitəsi olmayan metil qruplarının tərkibinə daxildir. KKAQ komponentlərinin molekulalarında aromatik nüvələrin əvəz olunma dərəcəsi nisbətən yüksəkdir ($\sigma_a \approx 0,46-0,59$). σ_a –nın yüksək qiymətinin olması kondensasiya olunmuş naften-aromatik blokunda aromatik həlqələrin aralıq vəziyyətinin üstünlük təşkil etdiyini göstərir.

Aparılan analizlərin nəticələrini müqayisə etməklə belə bir nəticəyə gəlmək olar ki, UB-şüa ilə şüalanma zamanı NL_{APQ} , NL_{KKAQ} , Q_{APQ} , Q_{KKAQ} , A_{APQ} və A_{KKAQ} molekulalarında naften həlqələrinin sayı azalır, aromatik həlqələrin sayı isə artır. Müəyyən edilmişdir ki, aromatiklik dərəcəsi NL_{APQ} , Q_{APQ} və A_{APQ} komponentlərində, uyğun olaraq, 3,1; 4,4 və 2,7% və NL_{KKAQ} , Q_{KKAQ} və A_{KKAQ} komponentlərində isə, uyğun olaraq, 7,6; 4,5 və 6,1% böyüyür.

İQ-spektroskopiyanın nəticələrinə görə fotoşüalanmada sonra CH_3 - və CH_2 - qruplarının optiki sıxlıqları azalır, OH-qrupunun optiki sıxlığı isə artır. Bununla yanaşı karbonil qruplarının da optiki sıxlıqları kəskin artmış olur. Qeyd edək ki, KKAQ komponentlərində fotokimyəvi reaksiyalar, APQ-nin komponentlərindəki uyğun reaksiyalarla müqayisə olunduqda, daha effektiv bir şəkildə gedir. Bu onunla əlaqədardır ki, fotokimyəvi proseslər zamanı baş verən reaksiyalar alkil hissənin hesabına gedir ki, bu hissə KKAQ-nun tərkibində APQ-nin tərkibinə nisbətən çoxdur [331].

Beləliklə, APQ fraksiyasının NL, qatran və asfalten komponentlərində fotoşüalanmadan sonra naften həlqələrinin dehidrogenləşməsi, alkilaromatik karbohidrogenlərin dealkilləşməsi və kondensasiyası baş verir ki, nəticədə yüksəkkondensasiya olunmuş aromatik strukturlar və oksidləşmə məhsulları alınır.

Cədvəl 4.6

AMQ komponentlərinin fotoşüalanmadan əvvəl və sonra fiziki-kimyəvi və struktur xarakteristikaları

№	Nümunə	Mol. küt.	Orta molekulun empirik formulu	Hidrogenin struktur-qruplar üzrə paylanması, %				Aromatiklik dərəcəsi
			$C_nH_{2n-z}N_pS_qO_r$	H _A	H _α	H _β [*]	H _γ	f _a
1	NL _{APQ}	504	C _{36,7} H _{50,2} N _{0,011} S _{0,001} O _{0,055}	33,7	29,1	12,1(10,6)	14,5	0,65
2	NL _{APQ} (hv)	517	C _{37,8} H _{42,5} N _{0,003} S _{0,001} O _{1,15}	35,9	33,5	10,6(7,6)	12,4	0,67
3	Q _{APQ}	815	C _{8,0} H _{92,3} N _{0,021} S _{0,002} O _{1,27}	37,1	26,7	12,9 (9,7)	13,6	0,68
4	Q _{APQ} (hv)	831	C _{59,3} H _{73,3} N _{0,004} S _{0,003} O _{2,58}	40,0	29,5	11,3 (8,0)	11,2	0,71
5	A _{APQ}	1120	C _{78,5} H _{121,5} N _{0,021} S _{0,004} O _{2,99}	46,6	21,5	10,6 (8,5)	12,8	0,74
6	A _{APQ} (hv)	1143	C _{80,3} H _{103,6} N _{0,005} S _{0,004} O _{3,27}	47,1	25,6	9,3 (7,1)	10,9	0,76
7	NL _{KKAQ}	460	C _{33,1} H _{52,6} N _{0,08} S _{0,002} O _{0,98}	12,7	15,8	34,6(19,0)	17,9	0,39
8	NL _{KKAQ} (hv)	482	C _{34,7} H _{47,1} N _{0,007} S _{0,01} O _{1,99}	14,1	19,9	33,5 (17,1)	15,4	0,42
9	Q _{KKAQ}	780	C _{54,6} H _{85,4} N _{0,016} S _{0,004} O _{2,15}	16,2	20,5	30,4 (16,8)	16,1	0,44
10	Q _{KKAQ} (hv)	797	C _{55,9} H _{74,6} N _{0,14} S _{0,03} O _{2,95}	17,1	25,5	29,3 (15,1)	13,0	0,46
11	A _{KKAQ}	1034	C _{72,3} H _{105,1} N _{0,24} S _{0,008} O _{3,36}	18,0	23,6	28,8 (14,9)	14,7	0,49
12	A _{KKAQ} (hv)	1047	C _{72,8} H _{91,0} N _{0,22} S _{0,007} O _{4,73}	20,1	28,4	27,6 (12,7)	11,2	0,52

**ANQ-nın ilkin və süalənmiş komponentlərinin molekullarının orta
struktur parametrləri**

Nümunə	Karbon atomlarının sayı			Tsikllərin sayı			Karbon atomlarının payı,%			Molekulun fraqmentlərində karbon atomlarının sayı			m _a	σ _a
	C _a	C _H	C _n	K _O	K _a	K _H	C _a	C _H	C _n	C _α	C _β	C _γ		
NL _{APQ}	23,9	7,5	5,3	6,6	5,35	1,25	65,1	20,5	14,4	3,2	4,9	4,7	1,55	0,44
NL _{APQ} (hv)	25,3	7,4	5,1	7,15	5,97	1,18	66,9	19,6	13,5	4,9	4,5	3,1	1,62	0,39
Q _{APQ}	39,4	8,6	10,0	10,78	9,46	1,32	67,9	14,8	17,3	4,9	6,7	7,0	2,02	0,46
Q _{APQ} (hv)	42,1	7,2	10,0	11,10	9,86	1,24	71,0	12,1	16,9	5,3	5,8	6,1	2,06	0,41
A _{APQ}	58,1	9,1	11,3	15,26	13,79	1,47	74,0	11,6	14,4	4,4	9,8	6,2	2,65	0,51
A _{APQ} (hv)	61,0	8,2	11,1	15,87	14,47	1,40	76,0	10,2	13,8	5,8	7,8	5,7	2,70	0,47
NL _{KKAQ}	12,9	7,7	12,5	4,33	3,15	1,18	39,0	23,2	37,8	4,2	9,0	7,0	1,03	0,57
NL _{KKAQ} (hv)	14,6	7,6	12,5	4,36	3,27	1,09	42,1	21,9	36,0	5,5	8,5	6,1	1,04	0,52
Q _{KKAQ}	24,0	10,5	20,1	6,98	5,65	1,33	44,0	19,2	36,8	6,1	14,9	9,6	1,31	0,49
Q _{KKAQ} (hv)	25,7	9,4	20,8	7,03	5,82	1,21	46,0	16,8	37,2	7,7	14,2	8,3	1,33	0,46
A _{KKAQ}	35,4	13,0	23,9	10,95	8,40	2,55	49,0	18,0	33,0	10,8	18,2	7,9	1,65	0,59
A _{KKAQ} (hv)	37,9	10,9	24,0	10,98	8,52	2,46	52,1	15,0	32,9	11,5	17,2	6,2	1,70	0,53

ANQ-nın ilkin və şüalanmış komponentlərinin xarakteristikaları

№	Nümunə	D _{1380(CH₃)}	D _{1460(CH₂)}	D _{3440(OH)}	D _{1200(OH)}	D _{1700(C=O)}	D _{1720(C=O)}
1	NL _{APQ}	0,8549	0,8141	-	-	-	-
2	NL _{APQ} (hv)	0,8097	0,7618	0,1969	0,0992	0,8931	0,9835
3	Q _{APQ}	0,797	0,6628	0,2314	0,3498	0,4985	0,4867
4	Q _{APQ} (hv)	0,7393	0,6189	0,3195	0,3625	0,7128	0,7298
5	A _{APQ}	0,3405	0,4197	0,0447	0,2305	0,4654	-
6	A _{APQ} (hv)	0,3185	0,3944	0,0625	0,2513	0,5896	0,3218
7	NL _{KKAQ}	0,6123	1,9815	-	-	-	-
8	NL _{KKAQ} (hv)	0,5261	1,7255	0,5093	0,0652	0,4873	1,9864
9	Q _{KKAQ}	0,9362	0,9119	0,2996	0,2453	0,2218	0,1823
10	Q _{KKAQ} (hv)	0,8239	0,8745	0,3543	0,2896	0,3922	0,5265
11	A _{KKAQ}	0,3975	0,3988	0,0969	0,1815	0,1413	-
12	A _{KKAQ} (hv)	0,3253	0,3825	0,1264	0,1985	0,2538	0,4315

4.20. Ağır piroliz qətranının karbohidrogenlərinin foto- və radiasiya stabilliyi

Lüminessensiyaedici maddələrin stabilliklərinin öyrənilməsi üçün absorpsiya spektroskopiyaya və lüminessensiya metodları öz sadəliyi, ekspresliyi və yüksəkhəssaslığı ilə fərqlənir.

Biz artıq yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi, APQ və ondan ayrılmış lüminofor fraksiyaları həm maye, həm də kristallik şəkildə olurlar. Bu lüminoforların induksiya olunmuş oksidləşməsi zamanı ayrı-ayrı aromatik karbohidrogen qruplarının tərkibinin və oksidləşmə proseslərində onların rolunun öyrənilməsinin sadələşdirilməsi üçün APQ-dən alınmış lüminofor maddəsi 200–300, 300–350, 350–400 və >400⁰C fraksiyalarına ayrılmışdır. Bu fraksiyaların lüminessensiyasının rəngi göy-bənövşəyidən sarı-yaşıl kimi dəyişir və bu cəvə lampasının (“TIPK-2”) işığının təsiri altında müşahidə olunur. Cədvəl 4.9-da maye və kristallik lüminofor fraksiyalarının fotostabilliklərinin tədqiqindən alınan nəticələr verilmişdir.

Cədvəl 4.9

Ağır piroliz qətranından alınan maye və kristallik lüminoforların fotostabillikləri

№	Nümunələr	Fotostabillik, %
Kristallik lüminoforlar		
1.	200 – 300 ⁰ C fraksiyası	28,7
2.	300 – 350 ⁰ C fraksiyası	96,3
3.	350 – 400 ⁰ C fraksiyası	21,9
4.	> 400 ⁰ C fraksiyası	91,42
Maye lüminoforlar		
1.	200 – 300 ⁰ C fraksiyası	14,7
2.	300 – 350 ⁰ C fraksiyası	88,4
3.	350 – 400 ⁰ C fraksiyası	12,6
4.	> 400 ⁰ C fraksiyası	75,71

Cədvəldən göründüyü kimi, lüminoforların fotostabilliyi həm onların qaynama temperaturundan, həm də aqreçat hallarından asılıdır. Alınan nəticələrə görə həm maye, həm də kristallik nümunələrdə orta qaynama temperaturu artdıqca fotostabillik aşağı düşür. Bu zaman, qaydaya görə, kristallik lüminoforların fotostabilliyi maye lüminoforların fotostabilliyindən kifayət qədər böyükdür. Gətirilmiş məlumatlardan göründüyü kimi, kristallik lüminoforun 200–300⁰C fraksiyası ən böyük (96,3%), maye lüminoforun > 400⁰C fraksiyası isə ən kiçik fotostabilliyə malikdir (12,6 %).

Cədvəl 4.10

Piroliz və krekinq mənşəli lüminoforların radiasiya stabillikləri

№	Nümunələr	Radiasiya stabilliyi, %
APQ-dan alınan lüminoforlar		
1	200 – 300 ⁰ C fraksiyası	74,4
2	300 – 350 ⁰ C fraksiyası	59,7
3	350 – 400 ⁰ C fraksiyası	46,3
4	> 400 ⁰ C fraksiyası	34,1
KKAQ-dan alınan lüminoforlar		
1	200 – 300 ⁰ C fraksiyası	91,8
2	300 – 350 ⁰ C fraksiyası	79,0
3	350 – 400 ⁰ C fraksiyası	65,5
4	> 400 ⁰ C fraksiyası	48,2

Cəd. 4.10 -da APQ və KKAQ-nun eyni fraksiyasından alınmış lüminoforların radiasiya stabillikləri verilir. Bu nəticələr, cəd. 4.9-da olduğu kimi, lüminessensiya metodu ilə alınmışdır. Göründüyü kimi, hər iki lüminofor sinfi üçün qaynama temperaturunun artması ilə yanaşı olaraq paralel bir şəkildə radiasiya stabilliyi azalır. Alınmış nəticələr, həmçinin, KKAQ fraksiyala-

rından alınan lüminoforların radiasiya stabilliklərinin APQ-dən alınan uyğun lüminoforların radiasiya stabilliklərindən böyük olduğunu göstərir.

Əvvəllər radiasiya və fotostabilliklərin arasında müəyyən korrelyasiyanın olduğu aşkar edilmişdir [47]. Bu onunla əlaqədardır ki, maddəyə ionlaşdırıcı şüa təsir etdikdə istənilən sinqlet həyəcanlanmış hal reallaşa bilər, lakin belə qəbul edilib ki, aromatik molekullar halında tez bir zamanda aşağı həyəcanlanmış səviyyəyə şüalanmasız keçid baş verir ki, bunun nəticəsində lüminessensiya, parçalanma və oksidləşmə prosesləri baş verir. Effektiv dissosiasiya prosesi və lüminessensiyanın intensivliyinin azalması aşağı həyəcanlanmış halın enerjisi $E^* > E_{C-H}$ (E_{C-H} - C-H rabitəsinin qırılması üçün lazım olan enerjidir) olduqda baş verir. Aromatik karbohidrogenlər üçün $E^* - E_{C-H} < 0$, naften-parafin və olefin karbohidrogenləri üçün isə $E^* - E_{C-H} > 0$ -dir. Aromatik karbohidrogenlərdə $E^* - E_{C-H}$ fərqi onların kondensasiya dərəcəsiindən asılıdır və həlqələrin sayı artdıqca böyüyür [100]. Yuxarıda deyilənlərdən belə bir nəticəyə gəlmək olar ki, fotostabilliyi böyük olan lüminoforlar, həm də, radiasiyaya qarşı davamlıdırlar.

200–300, 300–350, 350–400 və $>400^\circ\text{C}$ lüminofor fraksiyalarının foto və radiasiya stabilliklərinin dəyişməsinə bu fraksiyalardakı aromatik karbohidrogenlərin struktur-qrup tərkibinə əsasən izah etmək olar. Mənbələrdə [321] göstəriləndi kimi, bu lüminoforların sırasında mono və bitsiklik aromatik karbohidrogenlərin miqdarı azalır, həlqələrinin sayı üç və daha çox olan aromatik karbohidrogenlərin miqdarı isə artır.

Ədəbiyyat mənbəyinə [100] əsasən yalnız benzoid həlqələrindən ibarət olan karbohidrogenlər onlarla eyni miqdarda həlqəyə malik olan izomerləri ilə müqayisədə daha stabil olmalıdırlar. Bu səbəbdən daha çox stabilliyə benzol, difenil, trifenil və s. malikdir. Asenlərin sırasında – benzol, naftalin, antrasen, tetrasen və s., bütöv molekulda bir aromatik sekstetin delokallaşması müşahidə olunur.

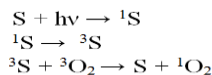
Beləliklə, göstərilən qanunauyğunluqlar foto- və radiasiya stabillikləri üzrə verilmiş nəticələrlə yaxşı uyğunlaşır (cə. 4.9 və 4.10).

Alınan lüminoforlarda çılpəqnüvəli aromatik karbohidrogenlərin stabillik qanunauyğunluqları bu aromatik karbohidrogenlərlə yanaşı onların alkiltörəmələri üçün də doğrudur. Məlumdur ki, alkilaromatik karbohidrogen molekullarının ayrı-ayrı hissələri tərəfindən udulan enerji aromatik həlqədə lokallaşır və alkil əvəzedicinin müdafiə edilməsinə səbəb olur [100]. Buna görə də, alkiləvəzedicinin müdafiəedilmə effektivliyinin olduqca böyük olması ehtimal edilir. Molekullar arasında və molekulun daxilində enerjinin ötürülməsi təxminən eyni ehtimalla baş verir. Beləliklə, o aromatik həlqə ilə parafin zəncirinin arasında kimyəvi rabitənin olub-olmamasından asılı deyil.

Yuxarıda deyilənlərə əsasən alkilaromatik karbohidrogenlərin maddədə mövcud olması onların foto- və radiasiya stabilliklərinə nəzərə çarpacaq qədər təsir göstərməməlidir.

Aşağımolekullu asənlərə nisbətən daha yüksəkmolekullu asənlərin tərəfindən endoperoksidlərin əmələgəlmə effektivliyinin yüksək olması haqqında nəticələr də stabillik üzrə alınan nəticələrlə uyğunlaşır, belə ki, bu proses lüminessensiyanın intensivliyinin azalmasına və ya onun spektral tərkibinin dəyişməsinə gətirir.

Aydındır ki, endoperoksidlərin sinqlet oksigenin $^1\text{O}_2$ iştirakı ilə əmələ gəlir. Sinqlet oksigenin yaranması üçün əsas metod kimi kimyaçılar fotosensibilizasiya metodundan istifadə edirlər [244]. Aromatik karbohidrogen molekulu işıq kvantını udduqdan sonra sinqlet həyəcanlanmış hala (^1S), sonra isə interkombinasiya konversiyasının hesabına triplet hala keçir. Bu zaman difuziya sayəsində o oksigenin triplet molekulları ilə $^3\text{O}_2$ toqquşur və enerjinin daşınması baş verir, bu halda sensibilizatorun molekulu və sinqlet oksigen generasiya olunur:



Kristallik lüminoforların maye lüminoforlara nisbətən stabilliklərinin böyük olması bu lüminoforlarda oksigen molekulu-
nun diffuziya hərəkətinin çətinləşməsi və aromatik karbohidro-
genlərin peroksidlərinin əmələ gəlməsi ehtimallarının azalması
ilə əlaqədardır.

Piroliz mənşəli lüminoforlarda doymuş karbohidrogenlərin
miqdarının krekinq mənşəli lüminoforlarla müqayisədə kifayət
qədər çox olduğunu nəzərə alsaq [332], onda KKAQ -dan alınan
lüminoforların radiasiya stabilliyinin APQ-dən alınan lümino-
forların radiasiya stabilliyinə nisbətən böyük qiymətə malik ol-
ması başa düşüləndir. Məlumdur ki [92], doymamış karbohidro-
genlər ionlaşdırıcı şüanın və işığın təsiri ilə asanlıqla uyğun gə-
lən oksidlərə (xüsusən də, oksetanlara) çevrilirlər ki, bu, həm də,
lüminessensiyanın stabilliyin azalmasına gətirir.

APQ-nin 400^0 -dən yuxarı qaynayan fraksiyasından alınmış
neft lüminoforlarının antioksidləşmə aktivliyi kumolun inisiato-
run iştirakı ilə model reaksiyasının köməyiylə tədqiq edilmişdir.
Burada radikal inisiatoru kimi 2,2'- azobis-izobutironitrildən
(AİBN) $[\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{C-N-}]_2$ istifadə edilir. Əlavə qatqıları olma-
yan yaxşı təmizlənmiş kumol nümunələri 10 sm^3 həcmdə
 $W_{i(\text{AIBN})} = 6,8 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$ s inisiyasiya sürəti ilə induksiya periodu
olmadan oksidləşdirilir, burada sabit sürət $W_{\text{O}_2} = 6,8 \pm 0,7 \cdot 10^{-6}$
 mol/l s -dir [332]. Neft lüminoforunun əlavə edilməsi kumolun
oksidləşməsi prosesini müəyyən dərəcədə tormozlayır. Aparılan
eksperimentlərin nəticəsində tədqiq edilən lüminoforun antiok-
sidləşmə aktivliyinin cüzi olduğu müəyyən edilmişdir. Bu, əsa-
sən, yüksəkmolekullu polikondensasiyalı aromatik karbohidro-
genlərin oksidləşdirilən substrata R^* - alkil radikallarını vermə
qabiliyyəti zamanı meydana çıxır. Əgər bu tip radikallar lümino-
forun özünə termiki və işığın təsiti zamanı meydana çıxarsa, on-
da göstərilən təsirlərin olmadığı lüminofor hissəsi özünü alkil
radikallarının terminatoru kimi aparır. Lakin alkil radikallarının
oksigenə birləşməsinin sürət sabitinin olduqca böyük olduğu nə-
zərə alınarsa ($\text{R}^* + \text{O}_2 \rightarrow k \sim 10^9 \div 10^9 \text{ l/ mol}\cdot\text{s}$), lüminoforun
zəif antioksidləşmə aktivliyinə malik olduğunu deyə bilərik.

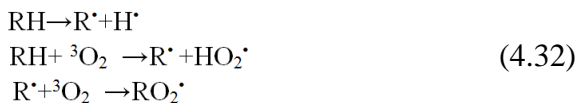
Lüminoforun əsas hissəsini təşkil edən yüksəkmolekullu polikondensasiyalı aromatik karbohidrogenlər heteroatomlu funksional qrupları saxlamır və oksidləşmə proseslərində yalnız alkil R[•]-radikallarının akseptoru rolunu daşıyır.

4.21. Fotoşüalanmanın ağır neft qalıqları karbohidrogenlərinin termokimyəvi lüminessensiyasına təsiri

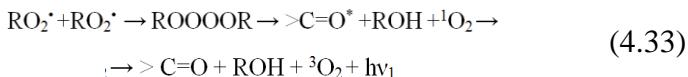
Müxtəlif müasir, yüksəkhəssaslıqlı UB-, İQ-, NMR-, kütlə və xromatokütlə spektrometrlərinin, lüminessensiya, DSK, DTA və s. cihazların köməyiylə kompleks şəkildə aparılan elmi tədqiqatlar ağır neft qalıqlarının neft distillatlarına nisbətən daha mürəkkəb tərkibə və struktura malik olduğunu göstərir. ANQ –nin tərkibində strukturuna C-H və C-C –rabitələri daxil olub, enerjisi geniş intervalda dəyişən komponentlər mövcuddur [231, 333, 334]. Bu komponentlər, həmçinin, tərkibinə aromatik və naften-parafin karbohidrogenləri daxil olan hibrid strukturlara da malik ola bilərlər. Bu belə strukturlarda, xüsusən, heksafeniletan tipli strukturlarla əlaqədar olan daha zəif C-C rabitələrlə yanaşı, ikili və üçlü karbon atomlarının zəif C-H rabitələrinin də olduğunu göstərir. Belə sistemlərə zəif energetik təsir olduqda molekulyar oksigenin iştirakı ilə göstərilən C-H və C-C rabitələri qırıla bilər.

UB- və TSL metodlarının köməyiylə bir sıra Azərbaycan neftlərinin ANQ-da müxtəlif şüaların təsiri altında baş verən kimyəvi çevrilmələr -196÷ 250⁰C temperatur intervalında tədqiq edilmişdir.

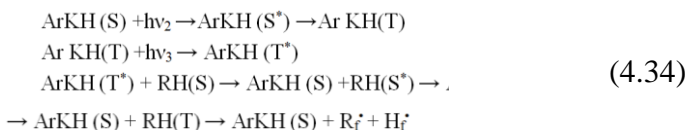
Bir çox üzvi birləşmələrdə, həmçinin, zəif hidrogen rabitəsinə malik olan, nisbətən yüksəktemperaturlu bəzi neft fraksiyalarına zəif energetik təsir olduqda (oksigenin iştirakı ilə) H[•], R[•], HO₂[•] və RO₂[•] əmələ gəlir [335, 336]:



Oksigenin konsentrasiyası çox olduqda sistemdə peroksid radikallarının RO_2^\bullet sayı R^\bullet radikallarının sayından çox olur və ANQ komponentini arasıkəsilmədən yuxarıda göstərilən temperatur intervalında qızdırdıqda bu peroksid radikallarının bir-biri ilə rekombinasiyası TKL əyrisində qeydə alınır:

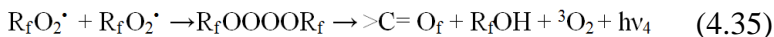


Neftdə aromatik karbohidrogenlərin (ArKH) mövcud olduğundan, onlar həm TKL aktivatorları (reaksiya 2), həm də ANQ karbohidrogenlərinin parçalanması üçün fotosensibilizatorlar kimi iştirak edə bilər. Bu zaman radikallar əmələ gəlir ki, onların generasiyası ikikvantlı mexanizm üzrə gedir [337]:



Burada S, S* və T, T* - aromatik karbohidrogen molekullarının, uyğun olaraq, əsas və həyəcanlanmış sinqlet və triplet hallarıdır; R_f^\bullet və H_f^\bullet - fotoşüalanma zamanı əmələ gələn radikallardır.

Bu zaman atomar hidrogen (H_f^\bullet) böyük reaksiyaqabiliyyətli olduğundan, yalnız R_f^\bullet -radikalları stabilləşə bilər ($H_f^\bullet + RH \rightarrow H_2 + R_f^\bullet$). Fotoşüalanmış nümunələrdə oksigen və onun nisbətən artıq miqdarı olduqda (4.33) reaksiyasına uyğun olaraq əlavə işıqlanma meydana çıxır:

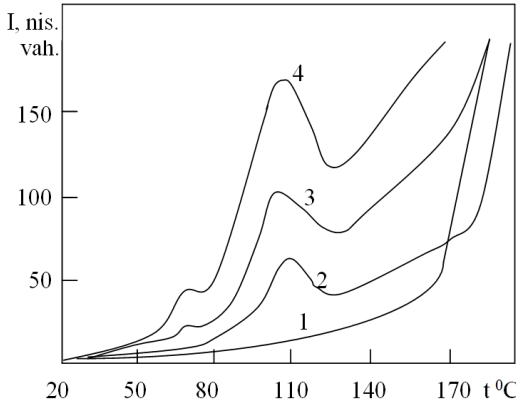


Bu reaksiyanı fototermokimyəvi lüminessensiyaya (FTKL) aid etmək olar. Bu reaksiyada iştirak edən R_f^\bullet radikalları, yuxarıda deyildiyi kimi, fotosensibilizatorların (aromatik karbohidrogenlərin) iştirakı ilə generasiya olunurlar. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, bu radikallar oksigen olduqda FTKL proseslərində və günəş enerjisinin akkumulyasiyası ilə əlaqədar olan digər çevrilmə proseslərində iştirak edə bilirlər [338]:



Beləliklə, TKL və FTKL metodlarından ANQ-nın ArKH-nin lüminessensiya aktivatorları (reaksiya 2), fotoparçalanma sensibilyatorları (reaksiya 3), fotooksidləşmə inisiatorları (reaksiya 4) və işıq enerjisi akkumulyatorları (reaksiya 5) kimi iştirak etdikləri müxtəlif proseslərin öyrənilməsi məqsədilə istifadə etmək olar.

Misal üçün Suraxanı neftinin əlli dərəcəlik fraksiyalarının TKL tədqiq edilmiş və 400-450°C fraksiyasında, aşağı qaynama temperaturu fraksiyalarda olduğu kimi, nümunənin xüsusi şüalandırılması olmadan (nümunələr laboratoriyanın işığının təsiri altındadır) 20–200°C temperatur intervalında maksimum müşahidə edilmişdir. Lakin eyni şəraitdə bu neftin karbohidrogen qalığı (>500°C) 75 və 110°C temperaturlarda intensiv TKL maksimumları qeydə alınır (şək.4.11 əyri 2-4). Suraxanı nefti qalığı karbohidrogenlərinin TKL maksimumlarının intensivliklərinin laboratoriyanın işıqlanmasından asılı olması bu işığın təsiri altında R_f• radikallarının generasiya olunması və aromatik karbohidrogen endoperoksidlərinin əmələ gəlməsi fikrinə gətirir.

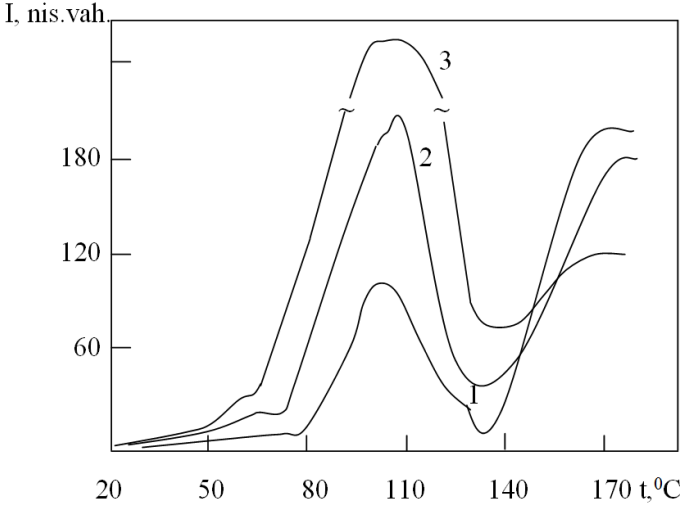


Şəkil 4.11. Laboratoriya şüalanmasından sonra Suraxanı nefti qalığı (fr. 400-450°C) karbohidrogenlərinin TKL ayrısı (əyri 1). > 500°C fraksiyasının: 2- laboratoriya şüalanmasından (3 dəq.); 3 – səpilən gündüz işığından (3 dəq.); 4- bölünməmiş civə lampası işığından (10 san.) sonra TKL ayriləri

İşıqlanmanın rolunun aydınlaşdırılması üçün əlavə olaraq civə lampası və günəş şüası ilə (imitasiya olunmuş günəş şüası ilə) şüalandırılmış nümunələrin FTKL öyrənilmişdir (şək. 4.11, 1-4 əyriyə) [338]. Müəyyən edilmişdir ki, laboratoriya işıqlanmasının olduğu hala nisbətən civə lampası və günəş şüası ilə şüalandırılmış nümunələrdə TKL maksimumlarının (75 və 110°C) intensivlikləri böyüyür. Göstərilən mənbələrdən düşən işığın yalnız tədqiq edilən nümunələrin aromatik karbohidrogenlərini (aromatik və naften-parafin karbohidrogenlərindən ibarətdir) həccənləndirə bildiyini nəzərə alsaq, onda TKL maksimumlarının intensivliklərinin artması yalnız (4.34) və (4.35) reaksiyalarının hesabına baş verir ki, bunlar günəş enerjisinin akkumulyasiyası və fotooksidləşmənin baş verməsi ilə əlaqədardır.

Digər tədqiq edilmiş neft naftalan neftidir. Başqa neftlərin analogi fraksiyalarından fərqli olaraq, naftalan neftinin distillatlarında sərbəst radikalların generasiyası və rekombinasiyası ilə əlaqədar olan nisbətən aşağıtemperaturlu TKL qeydə alınmışdır [335, 339]. Bu neftin karbohidrogen qalıqı da ($\text{fr.} > 500^{\circ}\text{C}$), suraxanı neftində olduğu kimi, maksimumları 65 və 105°C -də yerləşən intensiv TKL malikdir, həm də, əlavə olaraq 175°C -də maksimum müşahidə edilir (şək.4.12, 1-3 əyriyə). Sonuncu maksimum, həmçinin, naftalan neftinin 200 - 500°C intervalında qaynayan distillat fraksiyasında müşahidə edilmişdir ki, bu göstərilən fakt naftalan neftinin bioloji aktivliyi ilə əlaqədardır .

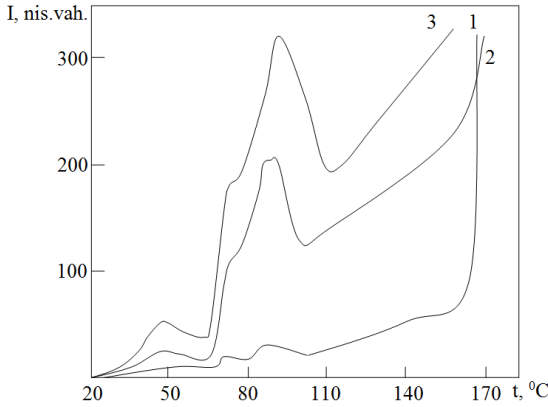
Günəş şüası ilə 3 dəq. şüalandırıldıqdan sonra Suraxanı neftinin karbohidrogen qalıqında daha aşağıtemperaturlu maksimumların intensivliyinin artması faktı naftalan neftinin karbohidrogen qalıqında (şək.4.12, əyri 3) da müəyyən edilmişdir. Naftalan neftinin karbohidrogen qalıqı civə lampası ilə şüalandırıldıqdan sonra (10s) maksimumların intensivliyi kifayət qədər artır, qeydə alınan 175°C TKL maksimumunun intensivliyi isə azalır. Sonuncu fakt şüalanma prosesində naftalan neftinin bioloji aktivliyinin, çox ehtimal ki, aşağıtemperaturlu TKL maksimumları 65 və 105°C ilə əlaqədar olduğunu göstərir.



Şəkil 4.12. Naftalan neftinin karbohidrogen qalığının (fr.>500 °C) TKL ayrılması: 1- laboratoriya şüalanmasından (3 dəq.); 2 – səpilən gündüz işığından (3 dəq.); 3- bölünməmiş civə lampası işığından (10 san.) sonra

Abşeron neftinin karbohidrogen qalığının (fr. > 500 °C) tədqiqi laboratoriya işıqlanması şəraitində onun üç TKL maksimumuna (55, 90 və 103°C) malik olduğunu göstərir (şəkl.4.13, 1-3 ayrılması).

Abşeron neftinin ANQ karbohidrogenlərinin TKL maksimumlarının suraxanı və naftalan neftlərinin TKL maksimumlarına nisbətən aşağı temperaturda doğru sürüşməsi və 105 və 110°C maksimumlarına parçalanması, çox ehtimal ki, bu neftin karbohidrogenlərinin daha yüksək molekulyar kütləyə malik olmaları ilə əlaqədardır. Civə lampası və günəş şüası ilə həyəcanlandırılmış abşeron nefti qalığı karbohidrogenlərində göstərilən TKL maksimumlarının intensivliyi artır. Maksimum intensivliyinin ən çox böyüməsi 103°C temperaturda baş verir.



Şəkil 4.13. Abşeron neftinin karbohidrogen qılığının (fr.>500⁰C) TKL əyriləri: 1- laboratoriya şüalanmasından (3 dəq.); 2 – səpilən gündüz işığından (3 dəq.); 3- bölünməmiş civə lampası işığından (10 san.) sonra

Laboratoriya işığının olduğu şəraitdə abşeron nefti qalığı karbohidrogenləri nümunələrində qeydə alınan TKL maksimumları suraxanı nefti qalığının karbohidrogenlərində də müşahidə edilir. Bu abşeron və suraxanı neftlərinin karbohidrogen nümunələrinin eksperiment üçün hazırlanması müddətində qəbul etdikləri işıq enerjisinin TKL əyrisində uyğun maksimumların müşahidə edilməsi üçün kifayət etdiyini göstərir.

Bu deyilənlərin təsdiq edilməsi üçün qaranlıq mühitdə saxlanılmış, əlavə olaraq laboratoriya işığının təsirinə məruz qalmamış ANQ nümunələrinin TKL əyriləri yazılaraq xüsusi eksperimentlər aparılmışdır. Bunun üçün abşeron nefti qalığı karbohidrogenlərinin eyni nümunələrinin TKL əyriləri ardıcıl olaraq iki dəfə yazılmışdır: nümunə qızdırıldıqdan sonra və həmin nümunə soyudulub, oksigenin təsirinə məruz qaldıqdan sonra. Birinci halda TKL əyrisində üç maksimum, ikinci halda isə iki maksimum qeydə alınmışdır. Bu təcrübə oksigenin iştirakı ilə nümunəyə termiki təsir zamanı nisbətən aşağı-temperaturlu maksimumun (55⁰C) formalaşmasında generasiya olunan peroksid radikallarının əsas rol oynaması haqqındakı şübhəni aradan qaldırır.

Hər üç neft (suraxanı, naftalan, abşeron) qalıqlarının qeydə alınan TKL maksimumları və onların intensivliklərinin nisbətləri arasında bir çox ümumi cəhətlər mövcuddur. Bu karbohidrogen qalıqı komponentlərinin tərkibinin hibridliliyi (bunun əsas hissəsini zəif C-H rabitələri təşkil edir) və quruluşu ilə əlaqədardır. Qətran-sızlaşdırma və asfaldan təmizlənmə proseslərindən sonra ANQ karbohidrogenlərinin tərkiblərinin və quruluşlarının bir-birinə daha yaxın olması nəzərə alınarsa, onlar, həm də, maddələrin bioloji aktivliklərinin yüksəldilməsi üçün istifadə oluna bilər. Aparılan tədqiqatlar göstərilən neftlərin karbohidrogen qalıqlarının termokimyəvi lüminessensiyalarının analoji mexanizmə malik olduğunu göstərir.

4.22. Olein turşusunun mürəkkəb efirlərinin alifatik spirtlərlə və onların monoalkil ($C_8 - C_{12}$) fenolformaldehid oliqomeri ilə qarşılıqlı təsir məhsullarının termolüminessensiyalarının tədqiqi

Oksidləşmə proseslərinin inisiatorlarının və ya karbohidrogen tərkibli radikalların generasiyasına səbəb olan aşqarların işlənilib-hazırlanması məqsədilə mütəhərrik hidrogen atomuna malik olan bəzi individual birləşmələrin bioloji aktivliklərini öyrənmək üçün onların termokimyəvi lüminessensiyaları tədqiq edilmişdir.

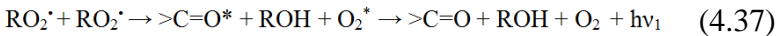
Ədəbiyyatda mütəhərrik hidrogen atomuna malik olan və müxtəlif məqsədlər üçün istifadə edilən üzvi birləşmələr haqqında kifayət qədər məlumatlar vardır [27, 239, 340, 341]. Zəif energetik təsirin nəticəsində asanlıqla parçalanmaya məruz qalan bu tip maddələrdən, həmçinin, oksidləşmə proseslərində istifadə olunur. Belə üzvi birləşmələrdə oksidləşmə reaksiyaları zəncirvari mexanizmlə gedir. Yüksək temperaturlarda aralıq məhsullar sərbəst radikalları əmələ gətirirlər və reaksiya şüalarla degenerasiya edən zəncirvari prosesdir [81, 242]. Bu şəraitdə reaksiyanın kinetikasi çox mürəkkəbdir. Kifayət qədər aşağı temperaturlarda oksidləşmə reaksiyaları şaxələnməmiş olur və onun kinetikasi nisbətən sadədir. Bu zaman sistemdə R^{\cdot} , RO_2^{\cdot} və $ROOH$ əmələ gəlir. Zəncirin qırılması $R^{\cdot} +$

$R^\bullet, R^\bullet + RO_2^\bullet, RO_2^\bullet + RO_2^\bullet$ - radikallarının rekombinasiyası zamanı baş verir ki, bu qeyri-aktiv maddələrin yaranmasına səbəb olur.

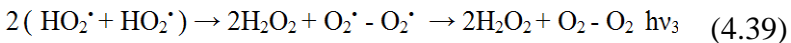
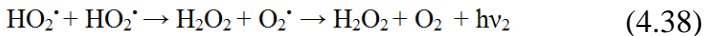
Mütəhərrik hidrogen atomuna malik olan birləşmələrdə (RH), ilk növbədə, hidrogenin qopur ($RH \rightarrow R^\bullet + H^\bullet$) və sonra o RH-la reaksiyaya girərək ($RH+H^\bullet \rightarrow R^\bullet + H_2$) H_2 molekulunun yaranmasına səbəb olur. Sistemdə oksigen olduqda RO_2^\bullet radikalları ilə yanaşı, həm də, HO_2^\bullet - radikalı əmələ gəlir.

Sistemdə oksigen çox olduqda, RO_2^\bullet və HO_2^\bullet radikallarının konsentrasiyası R^\bullet və H^\bullet radikallarının konsentrasiyasından artıq olur və yeganə reaksiya olaraq, ancaq, peroksid radikallarının rekombinasiya etməsi qalır.

Peroksid radikallarının rekombinasiyasının nəticəsində karbonil birləşmələri kimi molekulyar maddələrin, spirtlərin və molekulyar oksigenin əmələ gəlməsi müəyyən edilmişdir [86, 342]:



[343] işində rekombinasiyanın aşağıdakı şəkildə getməsi təklif olunur:



Lüminessensiya (4.37) reaksiyasına əsasən qırmızı oblastda müşahidə edilməli idi. Lakin eksperimentlərin göstərdiyi kimi, işıqlanma spektrin çəhrayı və göy oblastlarında müşahidə olunur ki, bu da (4.38) reaksiyasını təsdiq edir.

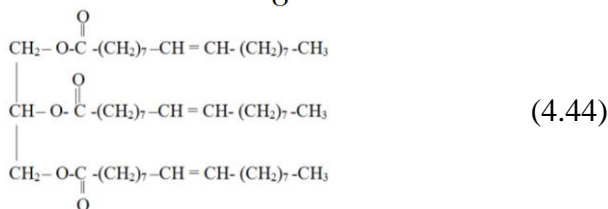
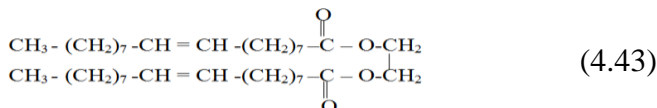
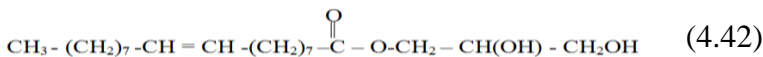
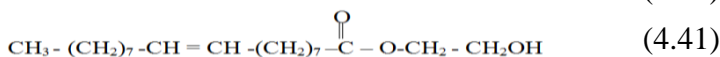
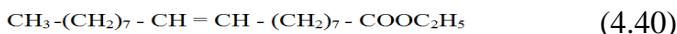
Aparılan tədqiqatların mütəhərrik hidrogen atomuna malik olan bir çox üzvi birləşmələrin (lipidlər, asetallar, tsiklanonlar) nisbətən aşağıtemperaturlu TKL malik olduğunu göstərir [339, 344]. Peroksidlərə aid bir çox işlər vardır [345-347] ki, bu işlərdə tədqiq edilən birləşmələr aşağıtemperaturlu TKL ayrılmasına malikdirlər, lakin burada zəif rabitə -O-O- rabitəsidir.

Mütəhərrik hidrogen rabitəsi olan ən sadə birləşmələrdən biri malon efiridir. Elektronoakseptor karboetoksi qrupları ilə σ -

və π - konyuqasiyası, güclü I-effekti və sabit konyuqə hidrogen ionunun yaranma ehtimalı sayəsində metilen qrupu atomları yüksək aktivliyə malik olur [341]. Hava-oksigen atmosferində bu tip birləşmələr asanlıqla oksidləşərək, peroksid radikallarını əmələ gətirirlər ki, onların (4.36) reaksiyası üzrə rekombinasiyası kimyəvi lüminessensiya ilə müşahidə olunur.

Digər zəif hidrogen rabitəli birləşmələrə misal olaraq olefinlərin törəmələrini təklif etmək olar. Onların kimyəvi lüminessensiyası yalnız termooksidləşmə prosesində deyil, həm də, fotooksidləşmədə qeydə alınır. Bu olefinlər üçün sürət sabitinin (k_2) qiyməti geniş intervalda dəyişir [348]. Yuxarıda deyilənlərə əsasən molekuluna həm efir, həm də olefinlərin fraqmentləri daxil olan üzvi birləşmələrin TKL öyrənilməsi böyük maraq doğurur.

Olein turşusunun mürəkkəb efirlərinin bir-, iki- və üçatomlu spirtlərlə (4.38-4.42 reaksiyaları), uyğun olaraq, etanol, etilenqliköl və qliserinlə TKL tədqiq edilmişdir:

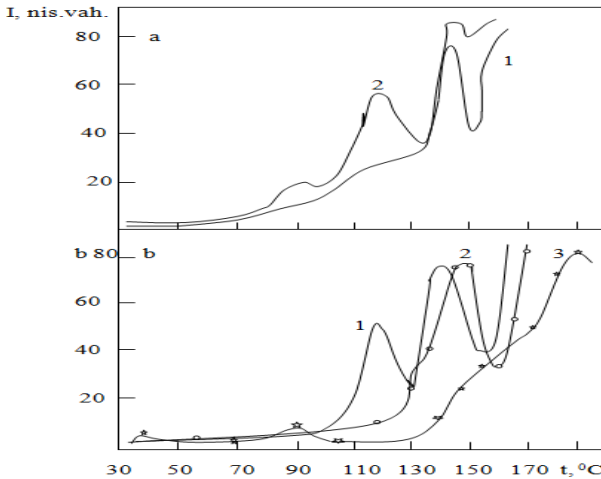


Sintez olunmuş efirlər mütəhərrik hidrogen atomuna malik olan üç tip fraqmenti saxlayır: olefinin– $\text{CH}=\text{CH}-\underline{\text{CH}_2}- (\text{CH}_2)_6-$, qlikolun $-\text{O}-\underline{\text{CH}_2}-\underline{\text{CH}_2}-\text{O}-$, təkrar karbon atomunu $-\text{H}_2\text{C}-\underline{\text{CH}}(-\text{O})-\text{CH}_2-$ və s. Göstərilən birləşmələrdə bu fraqmentlərin miqdarı bu halda geniş hüdudda dəyişir. Belə ki, (4.39) birləşməsində iki fraq-

ment (ikiqat rabitə ilə qonşu olan CH_2 qrupları), (4.42) birləşməsində isə 9 (ikisi olefin və üçü qliserid fraqmenti) vardır. Qalan birləşmələrdə (4.39-4.41) fraqmentlərin miqdarı dördədən (birləşmə 4.39) altıya (birləşmə 4.41) kimi dəyişir. (4.38-4.42) birləşmələrində fraqmentlərin ümumi miqdarı, uyğun olaraq, 2, 4, 5, 6 və 9-dur.

Beləliklə, yuxarıda göstərilən efirlərin quruluş xüsusiyyətlərindən asılı olaraq, onların TKL əyrilərinin yarımekstremal xarakterli olduğu meydana çıxır.

Aparılan eksperimentlər göstərilən efirlərin geniş temperatur intervalında bir neçə maksimumdan ibarət olan intensiv TKL əyrilərinə malik olduğunu göstərir (şək.4.14). Lakin TKL intensivliyi və maksimumların nisbəti həm hidrogen atomlarının mü-təhərrik- liyindən, həm də onların sayından asılıdır. Efirlərin hamısında $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{C}-\text{O}-$ fraqmentinin olduğunu nəzərə alsaq, deməli, TKL əyrisinin xüsusiyyətləri birləşmə- lərdəki digər fraqmentlərlə (tərkibinə $-\text{CH}_2-$ metilen qrupundan başqa müxtəlif qruplar daxil olan) əlaqədardır.



Şəkil 4.14 . Olein turşusunun efirlərinin kimyəvi lüminessensiyasının temperaturdan asılılığı: a) 1 – (4) etil spirti ilə; 2 – (5) – etilenqlikolla.

b) 1 – (6) – etilenqlikolla monoefir; 2 – (7) – monoqliserid;
3 – (8) – triqliserid.

Göstərilən 4.38-4.42 efirlərindən quruluşca malon efirinə ən yaxın olanı (4.41) birləşməsidir, bunların əsas fərqi karboksil qrupu ilə birləşmiş iki aktiv metilen qrupunun olmasıdır. Görünür ki, bu strukturda müşahidə edilən intensiv aşağıtemperaturlu (90°C) TKL maksimumunun əmələ gəlmə səbəblərindən biridir. Aşağıtemperaturlu TKL maksimumunun intensivliyi üzrə TKL (4.38) strukturuna malik olan efirdir ki, bu birləşmədə metilen qrupu karboksil qrupunun qonşuluğunda yerləşdiyindən bu qrup onun C-H rabitəsinin zəifləməsinə gətirir.

(4.38) strukturunun TKL intensivliyinə nisbətən daha zəif intensivliyə (4.39) və (4.40) nümunələri malikdir. Bu birləşmələr üçün $-\text{CH}_2-$ qrupu bir tərəfdən turşu qalığı, digər tərəfdən isə $-\text{CH}_2\text{OH}$ və $-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ qrupları ilə qarşılıqlı təsirdə olmaq xarakterikdir. Bütün bu strukturlar üçün aşağıtemperaturlu maksimumdan başqa, bir sıra yuxarıtemperaturlu TKL maksimumlar ($120, 146^{\circ}\text{C}$ – (4.38); $122, 144^{\circ}\text{C}$ - (4.39); $135, 154^{\circ}\text{C}$ - (4.40); $120, 147^{\circ}\text{C}$ – (4.41)) da qeydə alınır ki, bu maksimumlar hidrogen atomu qopandan sonra əmələ gələn peroksid radikallarının rekombinasiyası ilə əlaqədardırlar.

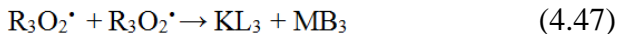
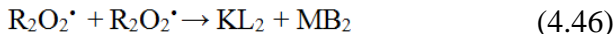
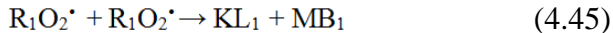
Efirlərin TKL maksimumlarının intensivliklərini 4.38-4.42 sırasında müqayisə etsək, ümumiyyətlə, bu sırada aşağıtemperaturlu maksimumların intensivliklərinin azaldığını, yuxarıtemperaturlu maksimumların intensivliklərinin isə artdığını müşahidə edərik.

Şəkildən görüldüyü kimi, ən aşağıtemperaturlu maksimum 90°C -də qeydə alınır ki, onun TKL intensivliyi 4.38-4.42 sırasında azalır.

(4.42) birləşməsinin TKL digər efir birləşmələrinin TKL-dan həm maksimumların temperaturuna, həm də intensivliklərinə görə fərqlənir. Bu nümunə üçün ən aşağıtemperaturlu maksimum 40°C , daha yuxarıtemperaturlu maksimum isə 190°C -də müşahidə olunur. Bu maksimumlardan başqa, (4.42) birləşmə-

sində, həm də, 90⁰C-də TKL maksimumu müşahidə edilmişdir.

[339] işində (4.42) nümunəsinin analoqu olan təbii lipidlər üçün müşahidə edilən TKL maksimumlarının yeri və intensivliyi öyrənilmişdir ki, bu maksimumlar yerinə və intensivliklərinə görə (4.42) nümunəsindəkinə yaxındır. Göstərilmişdir ki, 40, 90 və 160⁰C TKL maksimumları aşağıdakı reaksiyalarla əlaqədardır:



Burada R₁, R₂ və R₃ - göstərilən temperaturalarda molekuldan hidrogen atomunun qopmasının nəticəsində əmələ gələn radikal-lar, MB₁, MB₂ və MB₃ isə şüalanmadan sonra radikalların rekombinasiyasının sayəsində yaranan molekulyar birləşmələrdir.

Mineral yağların TKL-dan (bir maksimum müşahidə olunur) [299, 301] fərqli olaraq, sintez edilmiş bir çox efirlərin TKL temperaturdan asılılığı yarımekstremal xarakterlidir. Bu həm öyrənilən efirlər, həm də digər üzvi birləşmələr üçün termiki oksidləşmənin aktivləşmə enerjisinin bir neçə tərkibdən ibarət olduğunu göstərir ki, bunların hər birinə uyğun TKL maksimumları müşahidə olunur.

Qeyd edək ki, yuxarıda göstərilən birləşmələr üçün nümunələrin həm soyudulması, həm də qızdırılması proseslərində generasiya olunan radikalların rekombinasiyası tam deyil, qismən gedir. Nümunənin özlülüyündən asılı olaraq, onun tərkibində müəyyən miqdarda rekombinasiya prosesində iştirak etməyən radikallar qalır. Rekombinasiyada iştirak etməyən radikalların konsentrasiyası nümunələrin soyudulması sürətindən, onların özlülüyündən asılıdır və bu parametrlərin böyüməsi ilə artır.

İlkin komponentlə mürəkkəb efirlərlə aşılınmış monoalkil (C₈- C₁₂) fenolformaldehid oliqomerləri müqayisə edilmişdir.

Aktiv hidrogen atomları (həm fenol hidroksilinin, həm də fenol nüvəsinin) belə birləşmələrin işığını artırmalı idi. TKL intensivliyinin artması $\sim 70^{\circ}\text{C}$ -də müşahidə edilir və etanol və etilenqlikol əsaslı efirlər üçün maksimumlar 120 və 180-185 $^{\circ}\text{C}$, olein turşusunun triqliseridləri əsasında nümunələr üçün isə 125, 185 və 212,5 $^{\circ}\text{C}$ temperaturlarda qeydə alınır. İlkin monoalkil (C₈-C₁₂) fenolformaldehid oliqomeri TKL əyrisində daha yüksəktemperaturlu maksimumlara (190 və 212,5 $^{\circ}\text{C}$) malikdir. Bu son məhsulların TKL nəticələrinin ilkin oliqomerlə müqayisədə daha yaxşı, digər komponentlərlə, xüsusən də, olein turşusunun mürəkkəb efirləri ilə müqayisədə pis olduğunu göstərir.

Aparılan eksperimentlərin nəticələri neftlərdə sərbəst radikalın qenerasiya olunma effektivliyini lüminessent aktivlik verməklə və həmçinin, olein turşusunun mürəkkəb efirlərindən istifadə edərək, oksidləşmə proseslərini yaratmaqla tənzimləməyin mümkün olduğunu göstərir.

FƏSİL 5

AZƏRBAYCANIN XAM NEFTLƏRİNDƏ FOTOŞÜALARIN TƏSİRİ İLƏ GEDƏN KİMYƏVİ ÇEVRİLMƏ PROSESLƏRİ

Xam neftlərdə zaman keçdikcə fotoşüaların, o cümlədən də, Günəş şüalarının və molekulyar oksigenin təsiri nəticəsində bir sıra fotofiziki və fotokimyəvi çevrilmələr gedə bilər ki, bu proseslərin öyrənilməsi neftlərin saxlanması və onlardan səmərəli surətdə istifadə edilməsi baxımından olduqca vacibdir. Bu sahədə aparılan elmi-tədqiqat işlərinin əksəriyyəti neftin ikinci emal məhsullarına aiddir. Lakin ilkin emal məhsulları müəyyən üstünlüyə malikdir. Belə ki, bu neft məhsullarında aromatik karbohidrogenlərin miqdarı az olub, kondensasiya dərəcəsi kiçikdir, daha stabil olub, ekoloji təmiz və zərərsizdirlər, böyük xammal mənbəyinə malikdirlər.

5.1. Suraxanı və Balaxanı təbii quyu neftləri və onların AK komponentlərində fotoşüalanmadan sonra gedən proseslərinin UB- və lüminessensiya metodları ilə tədqiqi. Suraxanı quyu neftlərinin fiziki-kimyəvi xassələri və struktur-qrup tərkibləri

Suraxanı və Balaxanı xam quyu neftlərinin tərkibi, spektral-lüminessent xassələri və bu neftlər və onların komponentlərində fotoşüaların təsiri altında oksigenin iştirakı ilə baş verən fotokimyəvi və fotokimyəvi çevrilmə prosesləri müasir, yüksək həssaslıqlı spektroskopik (UB-, İQ-, NMR-, EPR-spektroskopiya və s.) və lüminessensiya metodlarının köməyi ilə kompleks şəkildə öyrənilmişdir. Tədqiqat obyektini kimi götürdüyümüz 75348 sayılı Suraxanı neft quyası dayaz quyular sırasına aid olub, quyu dibinin dərinliyi 465 m-dir. Bu neft açıq rəngli olub, qaynama sonu temperaturu 260°C-dir. Suraxanı 1311 sayılı quyu nefti parafin

əsaslı olub, qəhvəyi rəngli mayedir. Bu quyunun dərinliyi 685 metrdir və Suraxanı neftləri sırasında onun xüsusiyyətləri ən az öyrənilmişdir. Suraxanı xam neftlərinin fiziki-kimyəvi xassələri cədvəl 5.1-də göstərilib.

Cədvəl 5.1

Suraxanı quyu neftlərinin fiziki-kimyəvi göstəriciləri

Neft	Fiziki-kimyəvi xassələri							
	Quyuların 20°C-də sıxlığı, kq/m ³	Alışma temperaturu, °C	Kinematik özlülüyü, mm ² /s	Kükürd, % küt.	Donma temperaturu, °C	Turşu ədədi, mqKOH/q	Qətran, % küt.	Molekul kütləsi
7534 8	798. 9	+40	1.22	0.03	-60	0.3 5	0. 95	157. 4
1311	841. 7	+44	6.33	0.78 1	-40	2.5 5	4. 1	202. 6

Mürəkkəb struktura malik olan və tədqiqat obyektləri kimi götürdüyümüz 1311 və 75348 sayılı Suraxanı quyu neftlərinin spektroskopiyaya və lüminessensiya metodları ilə tədqiqini və identifikasiyasını dəqiq yerinə yetirmək üçün onları ГОСТ-11858-85 əsasən karbohidrogen tərkibinə ayrılmışdır (cədv.5.2).

Yüngül Suraxanı neftinin tərkibində AK-ın miqdarı olduqca aşağıdır (spektral analiz nəticəsinə əsasən ~3% ətrafındadır) və bu neft uzun illərdir ki, xalq təbabətində bəzi xəstəliklərin

müalicəsində istifadə olunur. Ağır Suraxanı xam neftindən (qay.sonu tem.< 600⁰C) fərqli olaraq, yüngül Suraxanı neftinin tərkibində ağır AK-lar yoxdur və bu neftin 14.8 % küt. müxtəlif qazlardan ibarətdir, onun 74% küt. parafin-naften karbohidrogenləri təşkil edir.

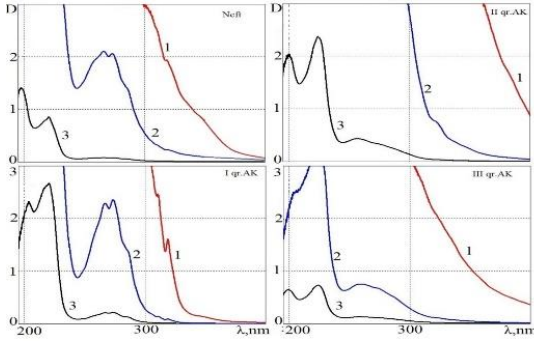
Cədvəl 5.2

Suraxanı yatağı neftlərinin karbohidrogen tərkibi və bəzi fiziki-kimyəvi göstəriciləri

Nef t	Komponentlər	Neftə görə çıxım, %küt.	Şüasındırma əmsalı, n _d ²⁰	40 ⁰ C-də kinematik özlülüyü, mm ² /s	20 ⁰ C-də sıxlıq, kq/m ³	Molekul kütləsi
1311	Parafin-naften	75.42				
	Iqr.AK	5.87	1.4550	18	825.0	182
	IIqr.AK	3.68	1.5108	30.1	836.8	196
	IIIqr.A	6.23	1.5357	31.5	869.5	246
	K	4.7	1.5758	36.1	902.6	322
	IVqr.A	4.1	1.5990	40.1	984.8	435
	K	-	-	-	1000.3	550
75348	qətran					
	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.A	1.3	1.5860	33.6	886.7	315
	K	0.95	-	-	960.1	510
	qətran qazlar	14.8	-	-	-	-

UB spektrlərdən görüldüyü kimi, yüngül Suraxanı xam neftinin tərkibinə, əsasən, benzol (200 nm), naftalin (226 nm) karbohidrogenləri və onların alkiləvəzediciləri daxildir. I qr.AK komponentinin UB-spektrində di- və triəvəzölünmüş alkilben-

zollara aid, uyğun olaraq, 262-263 nm (çiyin) və 266.5, 274.8 nm və naftalinlərə aid 224 nm, 286 nm və 310-320 nm (zəif) udma maksimumları qeydə alınmışdır (şək.3.1).



Şəkil 5.1. Yüngül Suraxanı nefti və onun AqK-in müxtəlif qatılıqlarda elektron udma spektrləri, %: Neft: $c_1=0.75$, $c_2=0.21$, $c_3=0.01$; Iqr.AK: $c_1=0.53$, $c_2=0.1$, $c_3=0.01$; IIqr.AK: $c_1=0.57$, $c_2=0.21$, $c_3=0.01$; IIIqr.AK: $c_1=0.6$, $c_2=0.23$; $c_3=0.01$

I və II qr.AK komponentlərinin udma spektrlərini müqayisə etdikdə di- və triəvəzolonmuş alkilbenzolların optiki sıxlığının II qr.AK-da, uyğun olaraq, ~ 5 və 8 dəfə azaldığını görmək olar. Iqr.AK udma spektri 190-380 nm, IIqr.AK udma spektri isə 190-430 nm spektral sahəni əhatə edir. UB-spektrlə əsasən bu neftin AqK-də AK-in miqdarı hesablanıb və cəđ. 5.3-də göstərilib.

Cədvəl 5.3

Yüngül Suraxanı neftindən ayrılmış I-III qr.AK-da AK-in miqdarı

Aromatik karbohidrogenlər	Iqr.AK	IIqr.AK	IIIqr.AK
Monotsiklik AK	31.6(1.54)	19.6(2.05)	20.6(2.5)
Bitsiklik AK	19.5(0.8)	25.7(2.45)	28.8(3.15)
Fenantren	-	-	1.02
Cəmi	51.3	45.5	50.5

**Mötərizədə optiki sıxlıqların qiymətləri verilmişdir.*

Ağır Suraxanı nefti və onun komponentlərinin (I-IV qr.AK və qətran) UB-spektroskopiya metodu ilə struktur-qrup tərkiblərinin tədqiqi zamanı bu neftin udma zolaqlarının yaxın UB– (190-350 nm) və görünən (350 – 800 nm) spektral sahələrdə yerləşdiyi müəyyən edilmişdir. Elektron udma spektrlərinin tədqiqi AK komponentləri məhlullarının qatılığı artdıqca udma spektrlərinin uzundalğalı spektral sahəyə doğru yerini dəyişdiyini göstərir. Cədvəl 5.4- dən göründüyü kimi, ağır Suraxanı nefti və onun komponentlərində AK-ın ümumi miqdarı I qr.AK, II qr.AK, III qr.AK, IVqr.AK üçün, uyğun olaraq, 34.8; 42.4; 44.6; 39.1 % küt.-dir. Alınan nəticələr İQ-spektroskopiya metodu ilə alınan nəticələrə uyğun gəlir.

Cədvəl 5.4

Ağır Suraxanı nefti və onun AQK-da AK-ın UB– metodu ilə hesablanmış miqdarı

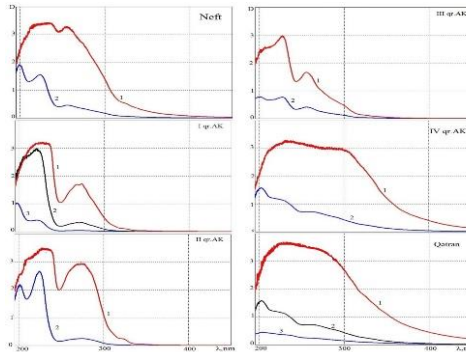
PAK,%küt.	Neft	Iqr.AK	IIqr.AK	IIIqr.AK	IVqr.AK
Benzollar (206nm)	4.3 (1.82)	20.1 (1.8)	18.7 (2.21)	17.4 (2.51)	15.2 (1.75)
Naftalinlər (226nm)	3.2 (1.55)	12.2 (0.9)	20.6 (2.62)	20.1 (3.05)	13.7 (1.07)
Fenantrenlər (225nm)	2.4 (0.46)	2.5 (0.5)	3.1 (0.3)	3.04 (1.65)	4.2 (0.1)
Antrasenlər (275nm)	izi	-	izi	4.1 (0.2)	6.1 (0.07)
Cəmi	10.1	34.8	42.5	44.6	39.1

**Mötərizədə optiki sıxlıqların qiymətləri verilmişdir.*

Elektron udma spektrlərinin tədqiqi göstərir ki, AK komponentləri məhlullarının (həlledici - heksan) qatılığı artdıqca udma spektrləri uzundalğalı spektral sahəyə doğru yerini dəyişir (şək.5.2). Əgər komponentlərin elektron udma spektrlərini xam

neftin spektrləri ilə müqayisə etsək, komponentlərin qeydə alınmış spektrlərində udma maksimumlarının daha dəqiq olduğunu görürük, belə ki, komponentlər halında neftin geniş udma əyrisinin yerinə hər PAK uyğun gələn dəqiq udma maksimumları qeydə alınır. Bu PAK molekullarının elektron-fonon qarşılıqlı təsiri ilə əlaqədardır.

Molekulların arasındakı məsafə artdıqca elektron-fonon qarşılıqlı təsir zəifləyir ki, bu da udma zolaqlarının maksimumlarının daha dəqiq alınmasına səbəb olur. Ağır Suraxanı neftinin elektron udma spektrləri komponentlərin qrup sırası böyükdükcə uzun- dalğalı spektral sahəyə doğru sürüşür ki, bu kondensasiya olunmuş alkiləvəz olunmuş PAK-la əlaqədardır.



Şəkl.5.2 Ağır Suraxanı xam nefti və onun AQC-in müxtəlif qatılıqlarda elektron udma spektrləri,%küt.: Neft: $c_1=0.9$, $c_2=0.02$; çətran: $c_1=0.71$, $c_2=0.01$; I qr.AK: $c_1=0.14$, $c_2=0.03$, $c_3=0.01$; II qr.AK: $c_1=0.12$, $c_2=0.02$; III qr.AK: $c_1=0.03$, $c_2=0.01$; IV qr.AK: $c_1=0.13$, $c_2=0.09$

Digər tərəfdən, I və IV qr.AK-in elektron udma spektrlərini 250-300 nm spektral sahədə müqayisə etsək, onda optiki sıxlıqların qiyməti aşağıdakı qaydada dəyişir:

$$D_{I \text{ qr.AK}} (1.7) < D_{II \text{ qr.AK}} (2.9) < D_{III \text{ qr.AK}} (3.2) < D_{IV \text{ qr.AK}}$$

II və IV qr.AK-in elektron udma spektrlərinin (eyni şəraitdə çəkilmiş) müqayisə- sindən göründüyü kimi, II qr.AK kompo-

nentində $\lambda = 206$ nm udma maksimumunun intensivliyi IVqr.AK-na nisbətən, demək olar ki, iki dəfə böyükdür. Bu IVqr.AK komponentinə nisbətən II qr.AK komponentində monoalkiləvəzedilmiş benzolların daha çox olduğunu göstərir. $\lambda=206$ nm, həmçinin, endoperoksidlərlə əlaqədardır. Ədəbiyyatda verilənlərə görə [349, 350], $\lambda = 274$ nm dalğa uzunluğu maksimumuna uyğun udma zolağı turş neft komponentlərinə aiddir.

I–IV qr.AK-ın elektron spektrlərinin tədqiqi zamanı III və IV qr.AK komponentlərinin udma spektrlərinin uzundalğalı sərhədlərinin, I və II qr.AK komponentlərindən fərqli olaraq, 700 nm kimi davam etdiyi müəyyən edilmişdir, lakin bu spektral sahədə AK-ın udma zolaqları bir-birini örtüyündən miqdarı analizin aparılması mümkün olmamışdır (şək.5.2). Udma spektrində >400 nm spektral sahə, artıq yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi, çox böyük ehtimalla alkiləvəz olunmuş PAK-lar və heteroatomlu birləşmələrlə əlaqədardır [350].

Ağır Suraxanı xam neftinin qətran fraksiyasının UB-spektrinin tədqiqi zamanı 350-600 nm spektral sahədə udma spektri qeydə alınmışdır ki, bu spektr çoxlu sayda tsiklik strukturlar, həmçinin, elektron-donor və elektron-akseptor əvəzedicilərlə əlaqədardır.

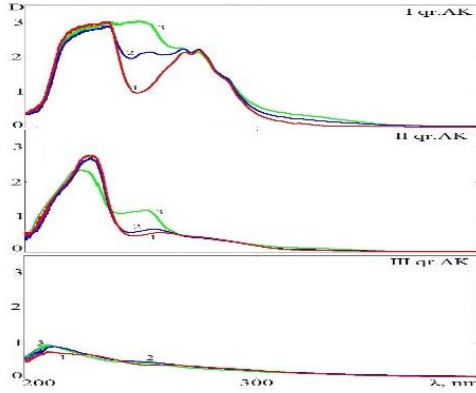
Beləliklə, UB-spektroskopiya metodu ilə aparılan tədqiqatların nəticələrinə görə, parafin-naften əsaslı ağır Suraxanı nefti və onun komponentlərində AK-ın ümumi miqdarı neft, I qr.AK, II qr.AK, III qr.AK, IV qr.AK üçün, uyğun olaraq, 10.1; 34.8; 42.4; 44.6; 39.1 % küt.-dir. Müəyyən edilmişdir ki, qay.tem. 280°C olan yüngül Suraxanı neftindən fərqli olaraq, qay.tem. $< 600^{\circ}\text{C}$ olan ağır Suraxanı xam neftinin tərkibinə benzol, naftalin karbohidrogenlərindən başqa, həmçinin, fenantren (III və IV qr.AK), antrasen karbohidrogenləri və onların alkiləvəz olunmuş törəmələri də daxildir. Onu da qeyd etmək lazımdır ki, 400–700 nm spektral sahədə, həm də, heteroatomlu birləşmələrin udma zolaqları yerləşdiyindən ağır Suraxanı neftində bu birləşmələrin olması da ehtimal oluna bilər.

5.2. Xam neftlərdə UB- şüanın təsiri altında molekulyar oksigenin iştirakı ilə gedən kimyəvi çevrilmə prosesləri. 75348 sayılı yüngül Suraxanı quyu neftində gedən fotokimyəvi çevrilmə prosesləri

Müxtəlif müddətlərdə şüalandırılmış (tədqiqat prosesində ölçmə şəraiti dəyişmir: maddənin qatılığı və kvars küvetin qalınlığı $d=1\text{sm}$ olmaqla eyni qalır, filtr UBS-5, ölçmələr otaq temperaturunda aparılmışdır) AK komponentlərində baş verən dəyişik-liklərə baxaq.

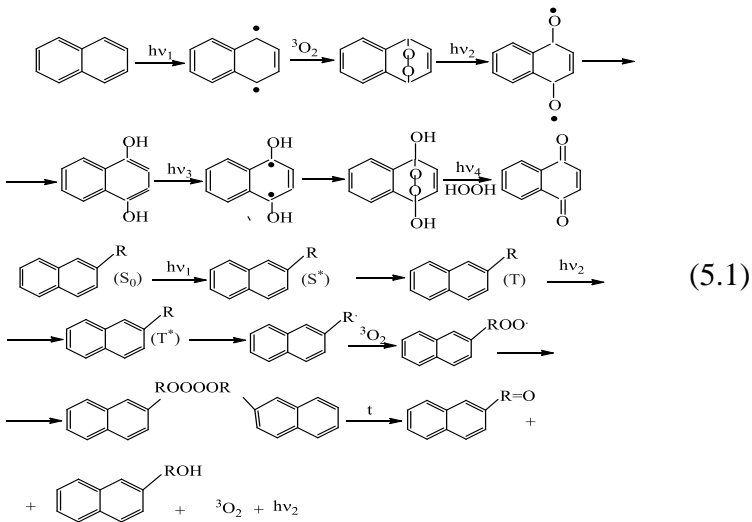
Aparılan tədqiqatlar zamanı I qr.AK komponentində şüalandırılmamış halda 199.5 nm, 220.4 nm ($D=1.0836$) və 266, 295, 273.4 ($D=0.0753$), 286.3 ($D=0.0443$) nm udma zolaqları qeydə alınır. Maddə 15 dəq. UB-şüa ilə şüalandırıldıqdan sonra $\lambda=266$ nm udma zolağının optiki sıxlığı azalır və onun qısdalğalı sərhəddi yüksəkenerjili spektral sahəyə doğru sürüşür. Lakin 273.4 nm məxsus udma zolağının optiki sıxlığı dəyişmir, 200-250 nm mürəkkəb struktura malik udma zolağının intensivliyi cüzi də olsa azalır (şək.5.3). Bu neft komponentinin UB-şüa ilə sonrakı şüalanması (1 saat) nəticəsində $\lambda=266$ nm udma zolağının yüksəkenerjili spektral sahəyə doğru sürüşməsi hipsoxrom olaraq davam edir və həm də, 240-260 nm spektral sahəsində maksimumları 250 ($D=2.09$) və 255 ($D=2.12$) olmaqla iki yeni udma zolağı əmələ gəlir. Şüalanmanın müddəti, (2 və 3 saat) artdıqca 250 və 255 nm udma maksimumlarının optiki sıxlığının nisbəti dəyişir: 250 nm udma maksimumunun optik sıxlığı 2.9 olduğu halda, 255 nm udma zolağının optiki sıxlığı 2.2 olur.

II qr.AK komponentinin UB-spektrlərinə şüalanmadan əvvəl (203.4, 226.3 və 256.7 nm udma maksimumları qeydə alınmışdır) və sonra nəzər salsaq şüalanma müddəti artdıqca şüasız halda müşahidə edilmiş, maksimumu $\lambda = 256.7$ nm olan udma zolağının hipsoxrom olaraq yüksəkenerjili spektral sahəyə doğru yerini dəyişdiyini müşahidə edirik: 256.7 nm (şüasız) \rightarrow 256.7 nm (15dəq.) \rightarrow 252 nm (1 saat) \rightarrow 251 nm (2 saat) \rightarrow 250 nm (3 saat). Həmçinin, göstərilən şüalanma müddəti ardıcılığında naftalin karbohidrogenlərinə məxsus olan udma zolağının maksimumunun optiki sıxlığı azalır və $\lambda=200$ nm-də yeni udma zolağı əmələ gəlir.



Şəkil 5.3. 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

Bu udma zolağı naftalin karbohidrogenlərinin fotooksidləşməsi ilə əlaqədardır, belə ki, baş verən oksidləşmə prosesi nəticəsində 1,4-naftaxinon alınır:



I və II qr.AK komponentlərində zaman keçdikcə qeydə alınan hipsoxrom sürüşmə PAK molekuluna elektronodonor əvəzedicinin daxil olması və uzundalğalı $\pi\pi^*$ -zolaqlarının $l \rightarrow \alpha_\pi$ – zolaqları ilə əvəz edilməsi nəticəsində baş verir [350]. Suraxanı 75348 sayılı quyu neftinin III qr.AK komponentində şüalanmadan əvvəl 203.4, 208, 226.3, 262, 285 və 295 nm-də udma zolaqları müşahidə edilmişdir. Benzol və naftalin karbohidrogenlərinə aid, birinci və ikinci udma maksimumlarının individual şəkildə alınmasına baxmayaraq, son üç udma zolaqları bir-birini örtür və bu zolaqların strukturları aydın görünür. Bu komponent 15 dəq. şüalandırıldıqdan sonra 250-300 nm spektral sahədə udma əyrisinin qısdalğalı sərhəddinin yüksəkenerjili spektral sahəyə doğru sürüşməsi baş verir və $\lambda = 208$ nm udma zolağının optiki sıxlığı 0.74-dən 0.86-ya kimi artır və şüalanma müddəti artdıqca bu udma zolağı batoxrom olaraq ~ 1 nm sürüşür. Sonrakı 1 saat şüalanmadan sonra 208 nm-ə uyğun gələn udma maksimumunun batoxrom olaraq sürüşməsi davam edir (2 nm) və optiki sıxlığı artaraq 0.89 olur, bu dozada şüalanma zamanı $\lambda = 250$ nm-də yeni udma zolağı əmələ gəlir. Nümunə 2 saat şüalandırıldıqda şüasız halda müşahidə edilən udma maksimumunun (208 nm) batoxrom olaraq sürüşməsinin davam etməsinin nəticəsində maksimumu $\lambda = 211$ nm-də olan udma zolağı qeydə alınır və onun optiki sıxlığı şüasız haldakına nisbətən xeyli artmış olur. Qeyd edək ki, fotoşüalanmadan sonra qeydə aldığımız bu eksperimental fakt elektronodonorəvəzedicili karbohidrogen spektrləri üçün xarakterikdir. Belə ki, bu karbohidrogenlər üçün xarakterik xüsusiyyət əvəzedicinin orto-paraorientasiya effektinin olması, ionlaşma potensialının azalması və udma zolağının uzundalğalı spektral sahəyə doğru sürüşməsidir.

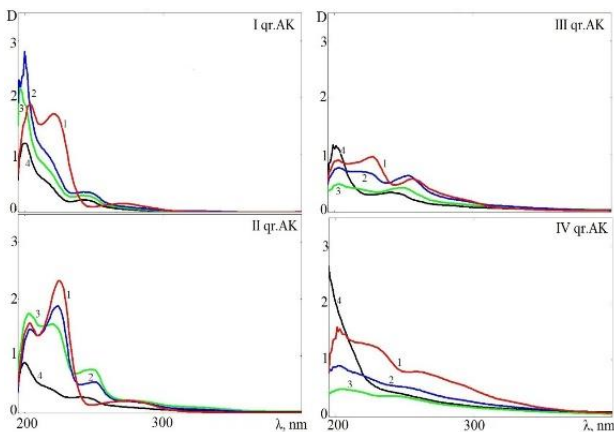
Fotoşüalanma prosesində 226 nm udma maksimumunun, IIqr.AK-da olduğu kimi, optiki sıxlığı azalır, $\lambda = 250$ nm-in intensivliyi isə dəyişməz qalır. 3 saatdan sonra birinci udma zolağının optiki sıxlığı artır və o hipsoxrom olaraq sürüşür (201 nm-ə kimi) ki, bu da göstərilən komponentin tərkibinə daxil olan PAK-ın oksidləşməsi ilə əlaqədardır (şək.5.3).

5.3. 1311 sayılı ağır Suraxanı quyu nefti və komponentlərində fotokimyəvi çevrilmə prosesləri

Ağır Suraxanı xam nefti UB- şüa ilə şüalandırıldıqdan sonra onun adsorbsiya yolu ilə ayrılmış AQK-da baş verən fotooksidləşmə proseslərinin tədqiqindən alınan nəticələri nəzərdən keçirək.

Araşdırmalar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, ağır Suraxanı xam nefti şüalandırıldıqdan sonra bütün AK qrupları üzrə qeydə alınmış politsiklik aromatik karbohidrogenlərə məxsus udma, lüminessent həyəcanlanma və lüminessensiya maksimumlarının intensivliyi azalır.

I qr.AK komponentində 7 saat şüalanmadan sonra naftalin karbohidrogenlərinə uyğun udma zolağının maksimumunun optiki sıxlığı azalmaqla bərabər, < 200 nm udma maksimumunununa aid optiki sıxlıq artır və sonra (11 saat şüalanma) bu maksimum batoxrom olaraq sürüşür (şək.5.4).

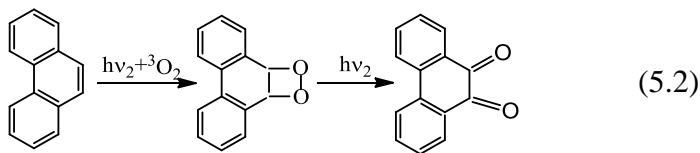


Şək. 5.4. Ağır Suraxanı neftinin AQK-nın şüalanmadan əvvəl və sonra UB- udma spektrləri: 1- şüalanmadan əvvəl, 2- 1 saat şüalanmadan sonra, 3- 7 saat şüalanmadan sonra, 4- 11 saat şüalanmadan sonra

Bu zaman optiki sıxlıq 2.3-dən (7 saat şüa) 2.8-ə (11 saat şüa) kimi artır. II qr.AK komponentinin oksidləşməsi Iqr.AK komponentinin oksidləşmə prosesindən bir qədər fərqlənir: bu komponentdə

275 nm-də müşahidə edilən və antrasen karbohidrogeninə aid udma zolağının optiki sıxlığı azalır, 1 saat şüalanmadan sonra 251 nm-də yeni udma maksimumu əmələ gəlir və şüalanma müddəti artdıqca bu maksimum hipsoxrom olaraq sürüşərək 240 nm-ə çatır. Benzol (204 nm) və naftalin (225 nm) karbohidrogenlərinə məxsus udma maksimumlarının intensivlikləri şüalanma müddəti artdıqca azalır və onlar hipsoxrom olaraq sürüşürlər ki, bu da oksimolekulların əmələ gəldiyini göstərir. III qr.AK komponenti 1÷11 saat intervalında şüalandırılmışdır. Bu zaman naftalin karbohidrogenlərinə məxsus udma maksimumunun optiki sıxlığı ($D=0.9603$), digər iki komponentdəki kimi, azalır və 7 saatdan sonra udma zolağı yox olur (şək.5.4). Bu komponentdə fenantren karbohidrogenlərinə aid müşahidə edilən udma maksimumu (256 nm, $D=0.5663$), naftalin karbohidrogenlərində olduğu kimi, şüalanma müddəti artdıqca hipsoxrom olaraq yüksəkenerjili spektral sahəyə doğru sürüşür (11 saatdan sonra 241 nm olur) və optiki sıxlığı azalır. Nümunədə 9 saatdan sonra < 200 nm-də udma maksimumu əmələ gəlməyə başlayır ki, o sonrakı şüalanma müddətində batoxrom olaraq yerini dəyişir (201 nm) və optiki sıxlığı kəskin artır. IVqr. AK komponentində digər üç komponentdən fərqli olaraq udma zolaqları bir-birini daha çox örtür. Lakin bu halda da qeydə alınan udma maksimumlarının — benzol (203 nm), naftalin (218 nm), fenantren (258 nm), optiki sıxlıqları 7 saat şüalanma müddəti ərzində azalır. Fenantren karbohidrogenlərinə aid udma maksimumunun sürüşməsi şüalanma sonunda 240 nm çatır. UB-spektrində 11 saatdan sonra qeydə alınan yüksək optiki sıxlıqlı ($D=2.9$) benzol karbohidrogenlərinə məxsus 192 nm udma maksimumu yükün molekul daxili daşınması ilə əlaqədar olub, bir molekul hüdudunda elektron sıxlığının elektronodonor qruplardan elektronokseptor qruplara doğru yerini dəyişməsi ilə əlaqədardır. Bu izahı bu neftin Iqr. AK komponentinə də aid etmək olar (şək.5.4).

Ağır Suraxanı xam nefti AQK-də şüalanma zamanı əmələ gələn yeni udma zolaqları (240, 241 və 251 nm) xinonlarla əlaqədardır və onlar bu neftdə mövcud olan fenantren karbohidrogenlərinin fotooksidləşməsi hesabına yaranır (reak.5.3).



Beləliklə, UB– şüalanmadan sonra 190-1100 nm spektral sahədə Suraxanı neft- lərində baş verən fotokimyəvi çevrilmələr nəticəsində PAK-ın udma zolaqları maksimumlarının batoxrom olaraq uzundalğalı spektral sahəyə doğru sürüşməsi həmin karbohidrogenlərin elektron-həyəcanlanmış molekullarının parçalanaraq (müxtəlif C-C və C-H rabitələri üzrə) hidrogen atomunu, sərbəst radikalları, biradikalları və karbenləri əmələ gətirməsi ilə əlaqədardır ki, sonradan bu radikallar onlar üçün xarakterik olan rekombinasiya, birləşmə, izomerləşmə və s. reaksiyalarında iştirak edirlər [351, 352]

5.4. Yağlı Balaxanı xam nefti

Yağlı Balaxanı xam neftinin EPR, UB-spektroskopiya və lüminessensiya metodları ilə tədqiq edilmişdir [353, 354]. Digər neft məhsulları kimi, yağlı Balaxanı xam nefti də elektron udma zolaqları bir-birini örtüyü üçün tədqiq edilməzdən əvvəl onun tərkibinin daha dəqiq öyrənilməsi məqsədilə adsorbsiya üsulu ilə karbohidrogen qrup tərkibinə ayrılmışdır. Cədv. 5.5-də yağlı Balaxanı xam neftinin komponentlərinin bəzi fiziki-kimyəvi xarakteristikaları verilmişdir. Cədvəldən görüldüyü kimi, bu neftin tərkibinin 66% PNK=dan, 8.87% isə qətrəndən ibarətdir. Onun 25.13% AQK-i təşkil edir ki, bunun 6%-i I qr.AK, 6.46%-i II qr.AK, 3.19% III qr.AK və 9.48%-i IV qr.AK karbohidrogenlərinin payına düşür.

Bu neftin komponentlərinin elektron udma spektrlərinin (şək. 5.5) tədqiqi onların aromatik karbohidrogenlərinin UB-spektrlərinin 190-370 nm (I qr.AK), 190-420 nm (II və III qr.AK) və 190-600 nm-də (IV qr.AK) olduğunu göstərir.

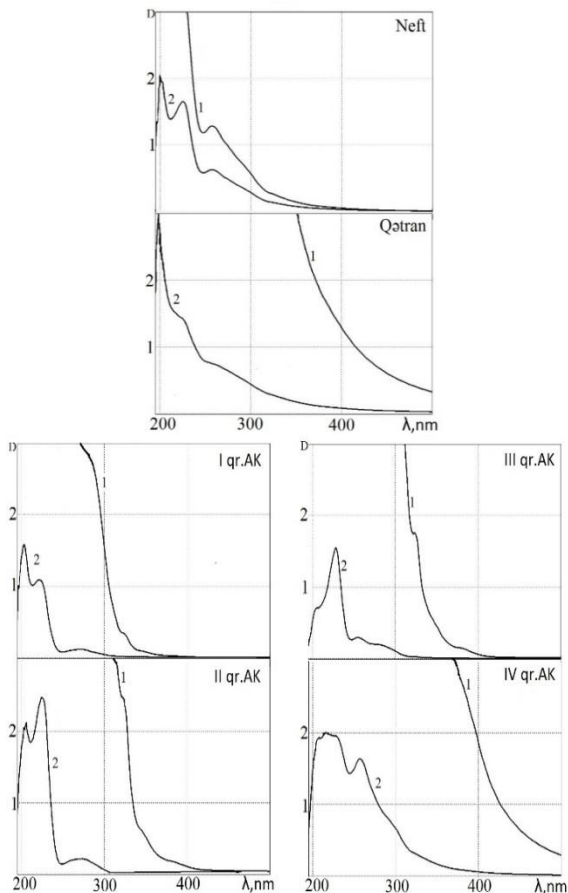
**Yağlı Balaxanı xam neftinin karbohidrogen qrup
komponentlərinin bəzi fiziki-kimyəvi göstəriciləri**

Sıra sayı	Adı	Neftə görə çıxım, %	Sındırma əmsalı, n_d^{20}	20°C-də sıxlıq, kg/m^3	40°C-də özlülük, mm^2/s	Molekul kütləsi
1	Neft	-	-	887.8	17.8	284
2	Parafin-Naften	66	1.4748	855.1	18.5	229
3	Iqr.AK	6	1.5028	905.1	32.1	333
4	IIqr.AK	6.46	1.5304	946.4	33.2	525
5	IIIqr.AK	3.19	1.5594	982.7	35.4	545
6	IVqr.AK	9.48	1.5975	1000.7	39.7	562
7	Qətran	8.87	-	1001.3	-	600

EPR tədqiqatlarının nəticəsinə görə bu neftin tərkibində ki-fayət qədər asfalten radikalları ($5 \cdot 10^{16}$ spin/q) mövcuddur.

UB-spektroskopiya üzrə alınan nəticələr NMR– spektroskopiya vasitəsilə alınan nəticələrlə yaxşı uzlaşır. I qr. AK komponentində 190-250 nm spektral sahədə udma zolaqlarının bir-birini örtməsinə baxmayaraq, $\lambda_{\text{maks.}} = 226$ nm-də naftalin karbohidro-genlərinə məxsus olan udma maksimumu müşahidə olunur ki, (şək.5.5) o qısaldağalı spektral sahə tərəfdən $\lambda_{\text{maks.}} = 210$ nm-də çiyinciyə malikdir.

I qr. AK komponentindən fərqli olaraq, II və III qr.AK komponentlərində yuxarıda göstərilən spektral sahədə udma zolağı üç dəqiq maksimuma parçalanır: $\lambda_{\text{maks.}} = 200$ və 226 nm optiki sıxlıqlar, uyğun olaraq, $D_1 = 2.8$ və $D_2 = 1.75$ (II qr.AK); $\lambda_{\text{maks.}} = 205$ və 226 nm optiki sıxlıqlar, uyğun olaraq, $D_1 = 0.55$ və $D_2 = 1.5$ (III qr.AK). $\lambda_{\text{maks.}} = 200$ və 205 nm benzol, 226 nm isə naftalin karbohidrogenlərinə aid udma maksimumlarıdır.



Şəkil 5.5. Yağlı Balaxanı nefti və onun komponentlərinin müxtəlif qatılıq- larda elektron udma spektrləri (həlləddici-heksan), burada, neft: 1- $C_2=0.02$ q/l; 2- $C_1=0,003$ q/l; qətran: 1- $C_1=0.02$ q/l; 2- $C_2=0,003$ q/l; I qr.AK: 1- $C_1=0,02$ q/l; 2- $C_2=0,0021$ q/l; II qr.AK: 1- $C_1=0,02$ q/l; 2- $C_2=0,003$ q/l; III qr.AK:1- $C_1=0,01$ q/l; 2- $C_2=0,0012$ q/l; IV qr.AK: 1- $C_1=0,011$ q/l; 2- $C_2=0,001$ q/l

III qr.AK karbohidrogenlərinin tədqiqi zamanı fenantren, ant-rasen və 1,2-benzantrasen+ 3,4-benzfenantren karbohidrogenlərinə məxsus, uyğun olaraq, 255 və 275–310 nm maksimumları açıq-ay-dın müşahidə olunur. Ədəbiyyatda verilənlərə görə, 300-700 nm

spektral sahədə alkiləvəzolonmuş antrasenlərin udma zolaqlarının maksimumları yerləşir (bu spektral sahədə heteratomlu birləşmələrin udma zolaqlarının olması da ehtimal edilir). Göstərilən maksimumların uzundalğalı sərhəddi $\lambda_{maks.} = 295\text{nm}$ -də (1,2-benzantrasen+3,4-benzfenantren) nisbətən zəif olan udma zolağının maksimumu ilə örtülür. Spektrdə, həmçinin, piren karbohidrogenlərinə aid olan iz müşahidə edilir ($\lambda_{maks.} = 340\text{nm}$). Balaxanı nefti və onun komponentlərinin tərkibində cüzi miqdarda qeyd alınan 1,2-benzantrasen+ 3,4-benzfenantren və piren karbohidrogenlərinin də miqdarının hesablanması mümkün olmamışdır.

Cədvəl 5.6-da yağlı Balaxanı xam nefti və onun komponentlərinin elektron udma spektrlərinə görə alınan nəticələr verilmişdir. Əgər I və IV qr.AK komponentlərinin udma spektrlərinə fikir versək, onda IV qr.AK komponentinin udma spektrinin “qırmızı” sərhəddinin daha böyük uzundalğalı spektral sahəyə doğru (700nm-ə kimi) sürüş- düyünü müşahidə edərik. Bunun səbəbi neftdə əvəz olunmuş, heterotsiklik PAK-ların olmasıdır.

Cədvəl 5.6

Yağlı Balaxanı nefti və onun AQK-ın tərkibində olan AK-ın miqdarı

Maddənin adı	Molekulçəkisi	Aromatik karbohidrogenlərin miqdarı, %küt.				
		Benzollar	Naftalinlər	Fenantrenlər	Antrasenlər	Cəmi
1. Balaxanı nefti	284	9.2 (2.02)	5.2 (1.64)	1.3 (0.62)	0.9 (0.07)	16.5
2. Iqr.AK	333	11.3 (1.43)	8.3 (1.13)	3.5 (0.46)	-	23.1
3. IIqr.AK	525	13.1 (2.57)	10.5 (1.74)	8.2 (0.20)	4.6 (0.20)	36.6
4. IIIqr.AK	545	10.4 (0.70)	11.9 (1.49)	8.1 (0.29)	9.3 (0.21)	39.7
5. IVqr.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

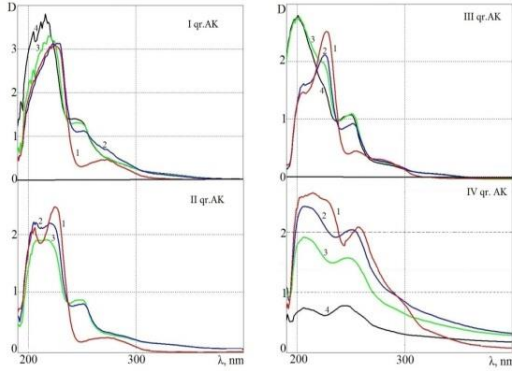
**Mötərizədə AK məxsus udma zolaqlarının maksimumlarına aid optiki sıxlıqların qiymətləri verilmişdir.*

Bütün udma spektrlərində məhlulların qatılığı artdıqca spektr uzunalğalı spektral sahəyə doğru sürüşür. Tədqiq edilən neft və onun komponentlərinin 190–1100 nm spektral sahədə lüminessent həyəcanlanma və lüminessensiya spektrləri yazılmış və onların tərkibinə daxil olan PAK-lar individual səviyyəyə kimi təyin edilərək, uyğun parametrlər dəqiq təyin edilmişdir.

Bu neftdə fotoşüalanmadan sonra baş verən tərkib və struktur dəyişiklərini daha dəqiq müəyyənləşdirmək üçün, Suraxanı neftlərində olduğu kimi, eksperimentlərdə onun adsorbsiya üsulu ilə ayrılmış komponentlərindən istifadə edilmişdir.

Şüalandırılmamışdan əvvəl I qr.AK komponentinin elektron udma spektrində 226 və 275 nm-də udma maksimumları qeydə alınmışdır. Bu komponent 15 dəq. UB-şüa ilə şüalandırıldıqdan sonra (filtr UBS-5) spektrin qısdalğalı sərhəddində udma zolağının optiki sıxlığı böyüyür və 1.7-dən (şüasız) 3-ə kimi artır ki, bu artıq göstərilən müddətdən başlayaraq götürülən neft komponentində oksidləşmə prosesinin getdiyini və uyğun olaraq müəyyən struktur dəyişikliklərinin baş verdiyini göstərir. Maddənin sonrakı şüalandırılması (1 saat) 250 nm-də yeni udma zolağının yaranmasına səbəb olur. Bu zaman naftalin karbohidrogeninə aid udma maksimumu hipsoxrom olaraq 226 nm-dən 225 nm-ə sürüşür və optiki sıxlıq 0.5-dən 3.25-ə kimi artır. Lakin şüalanmanın bu dozada qısdalğalı sərhəddin optiki sıxlığı eyni ilə qalır. 3 saat sonra 250 və 226 nm maksimumları hipsoxrom olaraq qısdalğalı spektral sərhəddə doğru yerini dəyişir və udma maksimumunun optiki sıxlığı artır: $D=3.2$ (bundan əvvəlki optiki sıxlıq $D=3.05$) olur. Şüalanmanın 7 saat davam etməsi udma zolağının eninin azalmasına və incəquru-luşlu strukturların əmələ gəlməsinə səbəb olur. Tədqiq edilən komponentdə şüalanmanın dozası artdıqca udma maksimumlarının sürüşməsi hipsoxrom xarakterlidir. I qr.AK-dan fərqli olaraq IIqr.AK komponentinin şüalandırılması uzun müddət davam etmişdir (30 dəq., 1-7 saat). Nümunə birinci ilk 30dəq.UB-şüa ilə şüalandırıldıqdan sonra şüasız halda qeydə alınan udma maksimumlarının (206, 226 və 273 nm) optiki sıxlığı azalır, 253 nm-də yeni udma maksimumu müşahidə edilir. 1 saat şüa landırıldıq- dan

sonra 206 və 224nm-də (30dəq.) qeydə alınan maksimumların optiki sıxlığı, uyğun olaraq, $D=2.2$ -dən $D=1.8$ -ə və $D=2.3$ -dən $D=1.95$ -ə düşür. Bu dozada 206 nm udma maksimumunu yerini dəyişmədiyi halda, 224 nm-də qeydə alınan və naftalin karbohidrogenlərinə aid olan maksimum qısadalğalı spektral sahəyə doğru sürüşür (şək. 5.5).



Şəkil 5.5 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

Lakin bundan fərqli olaraq, 253 nm-də müşahidə edilən udma zolağı maksimumunun 251nm-ə doğru sürüşməsi və optiki sıxlığının artması baş verir. Bundan sonrakı şüalanmalarda (3saata kimi) II qr.AK komponentində müşahidə edilən əsas maksimumların intensivlikləri nisbəti dəyişir və hər iki udma zolağının qısadalğalı spektral sahəyə doğru hipsoxrom sürüşməsi davam edir. Artıq 5 saat şüalanmadan sonra udma maksimumları qeydə alınmır. Qeyd etmək lazımdır ki, şüalanma dozası artdıqca 253 nm-də qeydə alınan udma zolağının maksimumu sürüşərək 247 nm olur və optik sıxlığı 0.3172-dən 0.8613-ə kimi artır.

III qr.AK komponenti 1saat şüalandırıldıqdan sonra şüasız halda 227 nm-də müşahidə edilən, naftalin karbohidrogenlərinə

məxsus udma zolağının optiki sıxlığı $D = 2.5195$ -dən $D = 2.1158$ -ə düşdüyü halda (bu udma zolağı 226 nm -ə sürüşür), şüasız nümunədə qeydə alınan 206 nm udma zolağının optiki sıxlığı böyüyür (şək. 5.5). 254 nm (şüasız) udma maksimumu yüksəkenerjili spektral sahəyə doğru yerini dəyişir və yeni udma zolağı əmələ gəlməyə başlayır. Nümunənin 3 saat UB-şüa ilə sonrakı şüa-landirilməsi ciddi struktur dəyişikliyinə səbəb olur: 227 nm -də (şüasız) qeydə alınan maksimumun optiki sıxlığı kəskin düşür və 200 nm ətrafında $D = 2.6389$ olan intensiv, enli udma zolağı (bu zolaq da, ağır Suraxanı xam neftinin I və IV qr.AK komponentlərində olduğu kimi, yükün molekul daxili daşınması ilə əlaqədar olub, elektron sıxlığının bir molekul hüdudunda elektronodonor qruplardan elektronokseptor qruplara doğru yerini dəyişməsi ilə əlaqədardır) əmələ gəlir və bu zolaq $190\text{-}240 \text{ nm}$ spektral sahəni əhatə edir, o mürəkkəb struktura malikdir, çox ehtimal ki, oksidləşmədən sonra yeni strukturun yaranması ilə əlaqədardır. Sonrakı UB-şüalanmadan (7 saat) sonra spektrdə 248 nm -də maksimum qeydə alınır.

IVqr.AK komponentində $190\text{-}400 \text{ nm}$ spektral sahədə mürəkkəb struktura malik enli udma zolaqları qeydə alınır: şüasız halda əsas udma maksimumları 215 , 257 və 295 nm -də müşahidə edilir. Bu nümunəni şüalandırıldıqdan sonra (1, 2, 3, 5 və 7saat) əvvəlcə 1saat müddətində, udma maksimumunun ümumi optiki sıxlığı artır və 2-ci 257 nm udma maksimumu 254 nm -ə kimi sürüşdüyü halda, 215 nm öz yerində qalır. Sonrakı şüalanmalar zamanı bütün hallarda spektrin ümumi optiki sıxlığı azalır və 257 nm udma maksimumunun sürüşməsi $243\text{-}244 \text{ nm}$ -ə kimi davam edir.

Bu neftin komponentlərinin tərkibində şüalanmadan sonra əmələ gələn yeni udma maksimumları da (243 , 244 , 247 , 248 , 250 nm), ağır Suraxanı neftində olduğu kimi, xinon birləşmələrinə məxsusdur.

Həm Suraxanı və həm də yağlı Balaxanı quyu neftlərində UB- şüanın təsiri altında baş verən oksidləşmə proseslərini daha ətraflı öyrənmək üçün UB- metodu ilə yanaşı lüminessensiya, İQ- və NMR- metodlarından istifadə etməklə eyni şəraitdə, paralel tədqiqatlar aparmışıq.

Müasir, yüksəkhəssaslıqlı lüminessensiya metodu ilə aparılan tədqiqatlarda nümunələr 190-1100 nm spektral sahədə neft komponentləri ayrı-ayrı aromatik karbohidrogenlərə məxsus maksimumlarda həyəcanlaşdırılaraq yazılmışdır (lüminessensiya spektrləri müxtəlif müddətlərdə UB-şüa ilə əlavə olaraq həyəcanlaşdırılmışdır, filtr: UBS-5), alınan nəticələr cədv. 5.7-də verilir [355].

Yüngül Suraxanı xam neftinin I qr.AK komponentini 15 dəq.-dən başlayaraq UB-şüa ilə həyəcanlandırdıqdan sonra həm lüminessensiya, həm də lüminessent həyəcanlanma əyrilərinin 240-410 nm spektral sahədə intensivlikləri azalır və >700 nm-də 1 saatdan başlayaraq lüminessensiya intensivliyi böyüyür və zəif lüminessensiya mərkəzləri qeydə alınır.

Yağlı Balaxanı neftinin lüminessensiya spektrində maksimumların intensivliyində və yerində baş verən dəyişikliklər və yeni əmələ gələn lüminessensiya mərkəzləri cədvəl 4.2-də göstərilmişdir (tədqiq edilən nümunələr fotostabillik dərəcəsindən asılı olaraq müxtəlif müddətlərdə şüalandırılmışdır, belə ki, I-IV qr.AK-da PAK həlqələrinin sayı artdıqca onlar özlərini daha stabil aparır).

Yağlı Balaxanı neftinin də, yüngül Suraxanı neftində olduğu kimi, şüalanmadan sonra (1saat) həm lüminessent həyəcanlanma, həm də lüminessensiya maksimumlarının intensivliyi kəskin azalır (məsələn, I qr.AK-da 10 dəfəyə kimi).

I qr.AK komponentini naftalin karbohidrogenlərinə məxsus olan $\lambda_{\text{həy.mak.}} = 242$ nm dalğa uzunluğunda həyəcanlandırdıqda müəyyən struktura malik olan lüminessensiya zolaqlarının $\lambda_{\text{lüm. mak.}} = 337$ və 348 nm əvəzinə 363 nm-də struktursuz lüminessensiya əyrisi qeydə alınır. Sonuncu maksimuma uyğun gələn lüminessent həyəcanlanma spektrini yazdıqda əsas həyəcanlanma maksimumlarının (242 və 289 nm) yüksəkenerjili spektral sahəyə doğru sürüşdüyünü (236 və 286 nm-də qeydə alınır) müşahidə edirik.

Cədvəl 5.7

**Yüngül Suraxanı xam neftinin AQK-nın
fotoluminessensiyalarının UB- şüa ilə şüalandırıldıqdan əvvəl və
sonra tədqiqindən alınan nəticələr**

Nümunə	$\lambda_{\text{həy.mak.},\text{nm}}$	Şüasız $\lambda_{\text{həy.mak.},\text{nm}}$	UB-şüa ilə şüalandırıldıqdan sonra, $\lambda_{\text{həy.mak.},\text{nm}}$				
			15 dəq.	30 dəq.	1 saat	2 saat	3 saat
1	2	3	4	5	6	7	8
Iqr.AK	242	339, 350, 668	337,347, 670		356		
	255	339	300, 325 337, 587	347	361		
	316	344, 365 412	344, 669 413,730	299, 338	355,630 410,731	358,631 408,732	358,630 731
	366	329	295,305, 330	344, 630 412,731	-		
	212		305, 325 356,371	326, 338	-		
IIqr.AK	242	318, 357, 375, 505, 615	305, 329 337,354 371,382	305, 326, 356, 362 355, 486			
	254	318, 330, 353, 485, 656	420	305,329 337,356 544,364			
	272	325, 544, 615, 656					
	316	348, 363, 630	305,330 354,486				
	366	363, 380, 410, 679	380	291,344 (zəif) 340- 580nm- də			
IIIqr.AK	218	364	-	əyri,497 522			
	250	364, 375, 496, 714	299,344 363	419,554			
	262	375,521, 727 310, 325, 345, 377,	377,521				
	278	400, 418, 555, 618, 750 378, 410, 418, 630, 410, 461, 725	377, 554 400, 418	430,730 461 (izi)	458 730 464 (zəif)	425-455 457,630	458,730, 464(zəif)
	316		424,725				

Cədvəl 5.8

Yağlı Balaxanı xam neftinin I qr.AK-nin UB-şüalanmadan əvvəl və sonra lüminessensiya maksimumları

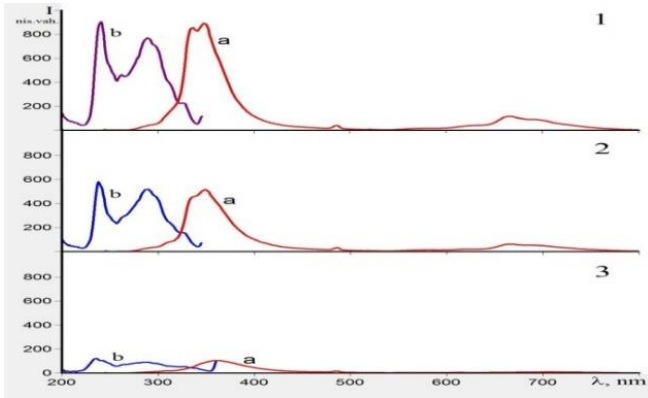
I qr. AK komponenti			
Şüasız		1 saat	
$\lambda_{\text{həy.maks.}}, \text{nm}$	$\lambda_{\text{lüm.maks.}}, \text{nm}$	$\lambda_{\text{həy.maks.}}, \text{nm}$	$\lambda_{\text{lüm.maks.}}, \text{nm}$
262, 274	329, 521, 579, 613, 651	200 226 237, 287	348 340 348
366	411, 730	366	411, 364, 630, 731
254, 262, 295, 300, 329, 350, 364, 385	411	235, 287, 325	364
340	366, 382, 405	340	382, 680
242, 250, 262, 299, 325, 340	382	243, 262, 300, 328, 382	382
295	332, 342, 590, 658	295	330, 343
240, 262, 289	338	232, 279	343
270	294, 310, 330, 350, 578, 649	270	292, 330, 340, 577, 650
273	294	230, 273	292
240, 255, 262, 287	310	232, 279, 287	340
255	330, 343, 356, 507, 579, 626, 648	255	294, 329, 345, 357, 507, 572
239, 254, 262, 288	330	238, 288, 233, 274, 255	357 294, 372, 509, 574
242, 262, 290, 298	356	237, 262, 287	372
242	337, 348, 486, 665	242	351, 486, 692
242, 262, 288, 289	337, 348	237, 287	351

Bu fakt naftalin karbohidrogeninin oksidləşməsinin nəticəsində 363 nm dalğa uzunluğunda lüminessensiya verən yeni oksibirləşmənin əmələ gəldiyini göstərir (şək.5.6).

Onu da qeyd etmək lazımdır ki, 200 nm-dən başlayaraq spektral əyrinin yüksəkenerjili spektral sahə istiqamətində qalxması da oksibirləşmələrin əmələ gəlməsini sübut edir. Bu mad-

dəni fenantren karbohidrogenlərinə məxsus olan $\lambda_{\text{mak.}} = 255 \text{ nm}$ dalğa uzunluğunda həyəcanlandırdıqda lüminessensiya maksimumlarının intensivliyi, demək olar ki, 8 dəfə azalır və 237 nm-də yeni həyəcanlanma maksimumu müşahidə edilir.

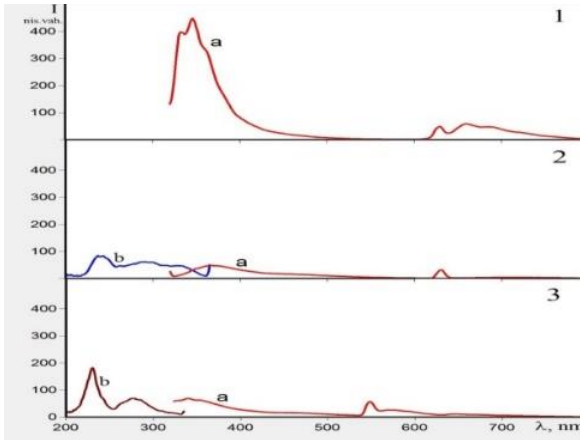
Maddəni xrizen karbohidrogenlərinə uyğun $\lambda_{\text{mak.}} = 270 \text{ nm}$ -də şüalandırdıqda lüminessensiya əyrisinin strukturu ciddi dəyişikliyə uğrayır və eyni zamanda, əsas lüminessensiya maksimumlarının intensivlikləri nisbəti dəyişir (qısdalğalı lüminessensiya maksimumu daha intensiv olur). Bu özünü lüminessent həyəcanlanma əyrisində daha çox göstərir:



Şəkil 5.6 Yağlı Balaxanı xam neftinin I qr.AK-in lüminessensiya spektrləri: 1-şüalanmadan əvvəl a) $\lambda_{\text{høy.mak.}} = 242 \text{ nm}$, b) $\lambda_{\text{lüm.mak.}} = 348 \text{ nm}$; 2-15 dəqiqə şüalanmadan sonra a) $\lambda_{\text{høy.mak.}} = 242 \text{ nm}$, b) $\lambda_{\text{lüm.mak.}} = 348 \text{ nm}$; 3-1 saat şüalanmadan sonra a) $\lambda_{\text{høy.mak.}} = 242 \text{ nm}$, b) $\lambda_{\text{lüm.mak.}} = 384 \text{ nm}$ $\lambda_{\text{lüm.mak.}} = 292 \text{ nm}$: I $\lambda_{\text{høy.mak.}} 230 \text{ nm} < I \lambda_{\text{høy.mak.}} 273 \text{ nm}$ $\lambda_{\text{lüm.mak.}} = 340 \text{ nm}$: I $\lambda_{\text{høy.mak.}} 232 \text{ nm} < I \lambda_{\text{høy.mak.}} 279 \text{ nm}$

I qr.AK-ın PAK-nın (naftalin, fenantren, antrasen) onlara məxsus dalğa uzunluqları maksimumlarında UB-şüa ilə həyəcanlandırılması zamanı şüasız hala nisbətən həm lüminessent həyəcanlanma, həm də lüminessensiya maksimumlarının intensivlikləri azalır. Bu zaman göstərilən PAK-ın oksidləşməsi baş verir və uyğun oksibirləşmələr (xinonlar, endoperoksidlər) əmələ gəlir.

I qr.AK-dan fərqli olaraq, yağlı Balaxanı xam neftinin IIqr.AK fraksiyasını benzol və naftalin karbohidrogenlərinə məxsus, uyğun olaraq, $\lambda_{\text{høy.mak.}} = 204$ və 226 nm-də həyəcanlandırıldıqda maksimumu $\lambda_{\text{lüm.mak.}} = 335$ nm olan zəif lüminessensiya piki alınır (şək.5.7). Lakin üçhəlqəli PAK və onların alkiləvəz olunmuş karbohidrogenlərinə uyğun gələn maksimumlarda maddənin lüminessent həyəcanlandırılması zamanı intensivliyi 0-900 nis.vah. arasında dəyişən güclü lüminessent işıqlanma mərkəzləri müşahidə edilir. Əlavə 1saat şüalandırıldıqdan sonra bu maddədə fenantren, antrasen karbohidrogenləri və onların alkiləvəz olunmuş törəmələrinə aid əsas lüminessent işıqlanma mərkəzlərinin intensivliyi 8-12 dəfə azalır və $\lambda_{\text{høy.maks}} = 295$ nm (1,2-benzantrasen+3,4-benzfenantren), 366 nm (antrasen) və 316 nm (alkiləvəz olunmuş PAK) olduqda lüminessensiya spektrində, uyğun olaraq, 590 nm, 630 nm və 731 nm-də lüminessensiya maksimumlarının intensivliyi artmış olur.

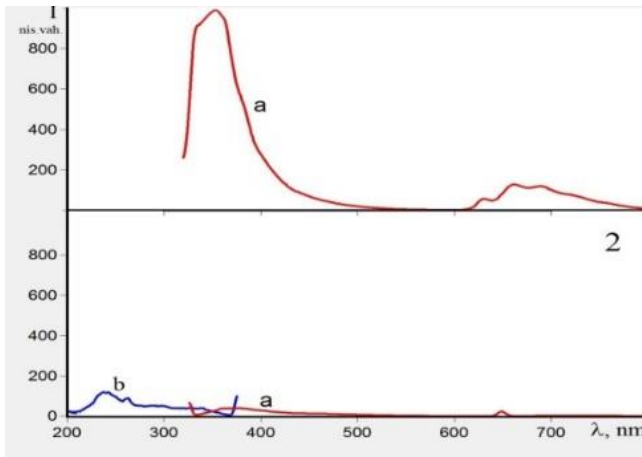


Şəkil 5.7 Yağlı Balaxanı xam neftin II qr.AK-in lüminessensiya spektrləri: 1-şüalanmadan əvvəl a) $\lambda_{\text{lüm.høy.}} = 313$ nm; 2- 15 dəqiqə şüalanmadan sonra a) $\lambda_{\text{lüm.høy.}} = 316$ nm, b) $\lambda_{\text{lüm.mak}} = 369$ nm; 3- 1 saat şüalanmadan sonra a) $\lambda_{\text{lüm.høy.}} = 313$ nm, b) $\lambda_{\text{lüm.mak}} = 340$ nm

6 saat şüalandırıldıqdan sonra II qr.AK komponentində 288, 328, 341, 349, 575, 648 nm-də intensivlikləri 0-100 nis.vah. arasında dəyişən yeni lüminessensiya mərkəzləri yaranır (şüasız halda lüminessensiya maksimumlarının intensivlikləri dəyişməz qalır və bu mərkəzlər qeydə alınmır). 260-483 nm spektral sahədə lüminessensiya maksimumlarının intensivliyi azalmaqla bərabər, bir sıra yeni əmələ gələn maksimum- lar müşahidə edilmişdir: 289, 327, 339, 359, 377 nm. $\lambda_{\text{lüm.mak.}}=527$ nm olan yeni lüminessent işıqlanma mərkəsi yaranır və lüminessensiya işığı intensivləşir. Maddə 7 saat UB-şüa ilə şüalandırıldıqdan sonra antrasen və 1,2-benzantrasen+3,4-benzfenantren karbohidrogenlərinə məxsus həyəcanlanma mərkəzləri yox olur və 212, 220, 230 nm və 264 nm-də yeni həyəcanlanma mərkəzləri yaranır. $\lambda_{\text{həy.mak.}} = 266$ nm-də (benzflüorenlər) olduqda lüminessensiya maksimumunun intensivliyi 12 dəfə azalır və 262, 290, 359, 530, 569 nm-də yeni lüminessensiya mərkəzləri əmələ gəlir.

7 saatdan sonra IIIqr.AK-nın həyəcanlanma və lüminessensiya spektrlərinin strukturunda ciddi dəyişikliklər baş verir. Həyəcanlanma əyrisinin ümumi intensivliyi 400 nis.vah. olub, əsas maksimal intensivliyə $\lambda_{\text{həy.mak.}} = 312$ nm uyğun gəldiyi halda, şüalanmadan sonra ümumi spektral sahə yüksəkenerjili spektral sahəyə doğru yerini dəyişir və şüalandırılmamış həyəcanlanma spektrinin maksimumlarından (250, 268, 312, 327, 348, 364 nm) fərqli olaraq, yeni lüminessent həyəcanlanma mərkəzləri (212, 232, 262 nm) yaranır (cəđ. 5.8).

Lakin lüminessensiya mərkəzlərinin intensivliyi maddə şüalandırıldıqdan sonra, demək olar ki, 10 dəfə azalır. Həm də bu azalma özünü 260-340nm spektral sahədə daha çox göstərir. Şüalanmadan sonra III qr.AK-da yeni işıqlanma mərkəzləri (361, 377, 523, 563nm) yaranır ki, bu oksidləşmə prosesinin nəticəsində yeni strukturların əmələ gəlməsinə dəlalət edir. Maddənin şüalanmadan sonra yeni həyəcanlanma mərkəzləri, həm də, 630nm və > 700nm-də əmələ gəlir (şək.5.8).

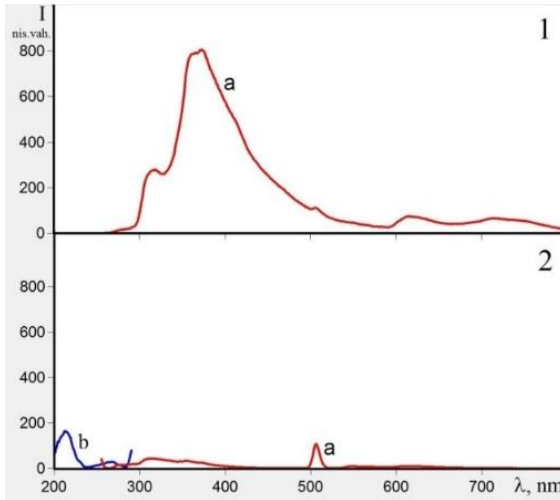


Şəkil 5.8. Yağlı Balaxanı neftinin III qr.AK-nin lüminis-sensiya(a) və lüminessent həyəcanlanma (b) spektrləri: 1-şüalanmadan əvvəl $\lambda_{\text{həy.mak}}=312\text{nm}$; 2- 1saat şüalanmadan sonra (a) $\lambda_{\text{həy.mak}}=312\text{ nm}$, b) $\lambda_{\text{lüm.mak.}}=377\text{ nm}$

UB- şüa ilə həyəcanlandırılmış IV qr.AK komponentində 210-214 nm-də müxtəlif həyəcanlanma mərkəzləri yaranır ki, göstərilən maddəni bu mərkəzlərdə həyəcanlandırdıqda biz yeni yaranan işıqlanma maksimumlarını müəyyənləşdirə bilirik: bu lüminessensiya maksimumları 288, 326, 430, 459, 569 nm-də qeydə alınır (şək.5.9).

Bu zaman naftalin karbohidrogenlərinə aid ($\lambda_{\text{həy.mak.}}=230\text{ nm}$) lüminessensiya maksimumlarının intensivliyi 3 dəfə azalmış olur, lüminessensiya spektri yüksəkenerjili spektral sahəyə doğru sürüşür, spektrdə əsas maksimumlar $\lambda_{\text{lüm.mak.}}=332\text{ və }342\text{ nm}$ -də olmaqla, 460, 492 və 658 nm-də yeni işıqlanma mərkəzləri yaranır. IVqr.AK kompo- nentini fenantren karbohidrogenlərinə məxsus $\lambda_{\text{həy.mak.}}=255\text{nm}$ monoxromatik dalğa uzunluğunda şüalandırdıqda şüasız halda $\lambda_{\text{lüm.mak.}}=356\text{ və }373\text{ nm}$ -də qeydə alınan intensiv işıqlanma mərkəzlərinin intensivliyi, demək

olar ki, 20 dəfə azalır və 8 saatdan sonra yalnız zəif 313 və 354 nm lüminessensiya maksimumları müşahidə edilir. Şüasız halda 505 nm-də qeydə alınan lüminessensiya mərkəzi 505.97 nm-ə sürüşür və onun intensivliyi əsas maksimumların intensivliyinə nisbətən dəfələrlə artmış olur. Şüalanmadan sonra 546 nm-də zəif, yeni işıqlanma mərkəzi qeydə alınır. Benzflüorenlərə aid lüminessensiya maksimumlarının $\lambda_{\text{lüm.mak.}} = 318$ və 373 nm intensivliyi, demək olar ki, 18 dəfə azalır, spektr yüksəkenerjili spektral sahəyə doğru sürüşür, yeni işıqlanma mərkəzləri ($\lambda_{\text{lüm.mak.}} = 521.94, 563.97$ və 611 nm) qeydə alınır.



Şəkil 5.9. Yağlı Balaxanı neftinin IV qr.AK-nin lüminessensiya(a) və lüminessent həyacanlanma (b) spektrləri: 1-şüalanmadan əvvəl a) $\lambda_{\text{lüm.həy.}}=255$ nm; 2- 1 saat şüalanmadan sonra a) $\lambda_{\text{həy.mak.}}=255$ nm, b) $\lambda_{\text{lüm.mak.}}=291$ nm və 5.9. Yağlı Balaxanı xam neftinin II–IV qr.AK-ın UB- şüalanmadan əvvəl və sonra lüminessensiyası

IIqr.AK						IIIqr. AK				IVqr.AK			
Şüasız		1 saat		7 saat		Şüasız		7 saat		Şüasız		8 saat	
1		2		3		1				1		2	
$\lambda_{\text{həy.}}$ maks	$\lambda_{\text{tüm.}}$ maks	$\lambda_{\text{həy.}}$ maks	$\lambda_{\text{tüm.}}$ maks	$\lambda_{\text{həy.}}$ maks	$\lambda_{\text{tüm.}}$ maks	$\lambda_{\text{həy.}}$ maks	$\lambda_{\text{tüm.}}$ maks	$\lambda_{\text{həy.}}$ maks	$\lambda_{\text{tüm.}}$ maks	$\lambda_{\text{həy.}}$ maks	$\lambda_{\text{tüm.}}$ maks	$\lambda_{\text{həy.}}$ maks	$\lambda_{\text{tüm.}}$ maks
204	335	224 274	290	206	288 576	204	343	204	358	210	317 360	214	288, 302,326 336,430 459, 569
226	333 (zəif)	231 279	337	212 221	289	226	343 (zəif)	248	368 496	226	318,356 621,656	214 266	288
255	280, 330 342, 364 613, 649	242 300 340	371	212	290 577	246	330 357 374	212 262	496	255	318, 360 373, 505 616,716	231 277	332 336
266	280,328 341, 354 507, 580 654	255	371 508 565	219 268	290	255	330 356 374	236 262	425	266	316, 375 547, 619	212 266	430
275	282, 310 330, 340 581, 617 655	266	292 338 325 541 577	233 278	339	266	331 347 356 374 654	236 262 286	368	275	318, 375 547, 618	214	569
295	310,332 343, 590 658	295	359 590	219 268 269	577	275	332	262	360 377 521	295	318, 368 373, 425 589,624	214,224,228 230, 263,284	291, 324 333, 429 457, 567
315	333, 346 364, 629 660	235 289	359	377	325 360 648	295	333 343 658	235 240 262 286	360	316	367, 381 401, 449 629	230	332, 342 460, 492 658
325	344, 650	316	369 630	234 262 295	390	315	350 383 631 662 688	237 240 262	377	340	385, 367 405, 449 680	230, 262	332
350	382(izi) 710 729-zəif	237 238 291 335	369	230 275 325	648	340	361 383 401 681	262	521	425	460 (izi)	212, 262, 270	295
366	Yox	340	379 678	264	265 290 359 530 569 290	366	413 282 731 751	325	377 649	435	466 (izi)	230, 270	460
375		242 262 295 300		378	220 268	375	416 731 751	199 zəif 242 262 282		377	464	502	230

Beləliklə, şüalandırılmamış halda bir-birini örtən çoxlu miqdarda lüminessent həyəcanlanma və lüminessensiya mərkəzlərindən ibarət olan IV qr.AK komponentini 8 saat UB-şüa ilə həyəcanlandırdıqdan sonra onun strukturunda ciddi dəyişikliklər baş verir. Həyəcanlanma əyrisinin uzundalğalı sərhəddinin ($\lambda \geq 230$ nm) intensivliyi, demək olar ki, 4-5 dəfə azalır. Bu spektral sahə bi- və tritsiklik aromatik karbohidrogenlər və onların alkiləvəz olunmuş törəmələrinə məxsusdur. $\lambda_{\text{həy.mak.}} = 213.96$ nm-də yeni həyəcanlanma mərkəzi yaranır, onun intensivliyi 160 nis.vah.-dir. Eyni zamanda lüminessensiya əyrisində də yeni işıqlanma mərkəzləri – 291, 324, 332, 430, 457, 567 (bu maksimumlar lüminessent həyəcanlanma mərkəzindən asılı olaraq bir qədər sürüşə bilər) yaranır.

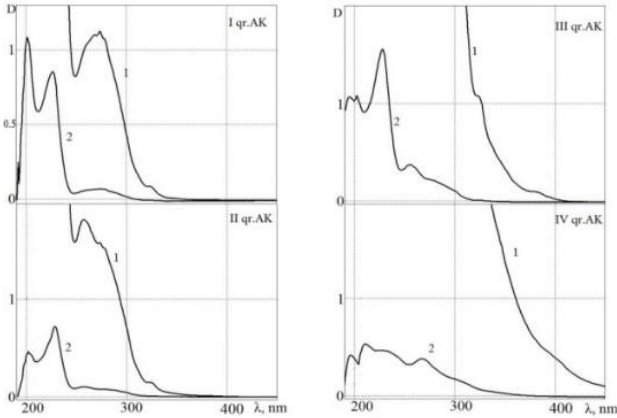
5.5. Ağır Balaxanı xam nefti və komponentlərinin fiziki-kimyəvi xassələri, struktur-qrup tərkibi və oksigenin iştirakı ilə bu maddələrdə gedən fotokimyəvi proseslər

Ağır Balaxanı neftinin I–IV AK komponentlərinin UB-spektrləri strukturlarına, formalarına, udma maksimumlarının nisbətlərinə görə bir-birindən kəskin fərqlənirlər (şək.5.10). Bu neftin III və IV qr.AK komponentlərinin udma spektrlərində mono-, bi-, tritsiklik AK-na məxsus udma zolaqları müşahidə edilmiş, onların miqdarı hesablanmış və cədvəl 5.10-da verilmişdir.

I qr.AK komponentində əsas maksimumlar benzol (202 nm) və naftalin (226 nm), II qr.AK-da isə benzol (207 nm), naftalin (226 nm), antrasen (273 nm) karbohidrogenlərinə uyğundur. Lakin I qr.AK-da $D_{\text{ben.}}:D_{\text{naf.}} = 1.6:1.4$ olduğu halda, II qr.AK komponentində $D_{\text{ben.}}:D_{\text{naf.}} = 1.96:2.7$ -dir. III qr AK komponentinin udma spektrinin forması I və II qr.AK komponentlərinin udma spektrlərinin formasından kəskin fərqlənir. 1-ci əsas maksimum 202 nm-də ($D=3.05$) qeydə alınır və bu maksimum IV

qr.AK komponentinin benzol karbohidrogeninin udma maksimumuna 205 nm ($D=0.4044$) nisbətən yüksəkenerjili spektral sahəyə doğru 3 nm sürüşmüşdür. IIIqr.AK komponentinin 2-ci əsas maksimumu naftalin-lərə ($D_{227}=1.5578$), digər maksimumu isə fenantren karbohidrogenlərinə ($D_{255}=0.3702$) aiddir. Bu neftin II, III və IV qr.AK komponentlərində, həm də, antrasen karbohidrogenləri qeydə alınmışdır.

Tədqiq etdiyimiz Suraxanı və Balaxanı neftlərinin UB-spektroskopiya üzrə hesablanmış struktur-qrup tərkiblərini müqayisə etsək yüngül Suraxanı neftində bütün qruplar üzrə benzol və naftalin karbohidrogenlərinin miqdarının Balaxanı neftindəkindən çox olduğunu, fenantrenlərin isə praktiki olaraq olmadığını görürük.



Şək.5.21. Ağır Balaxanı xam neftinin UB udma spektrləri: I qr.AK 1- $c_1=0.02$, 2- $c_2=0.01$; II qr.AK 1- $c_1=0.17$, 2- $c_2=0.01$; III qr.AK 1- $c_1=0.03$, 2- $c_2=0.01$; IV qr.AK 1- $c_1=0.03$, 2- $c_2=0.001$

Cədvəl 5.10

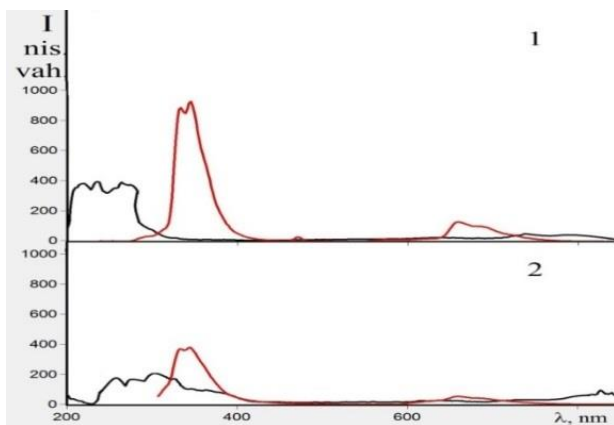
UB-spektral metodla ağır Balaxanı neftindən ayrılan AQQ-da olan AK-ın hesablanmış miqdarı və digər metodlarla müqayisəsi

Benzol və PAK-lar	Ağır Balaxanı neftinin adsorbsiya üsulu ilə ayrılmış komponentləri			
	Iqr.AK	IIqr.AK	IIIqr.AK	IVqr.AK
% küt.				
Benzollar	17.4(1.64)	16.2 (1.96)	14.2(1.0789)	11.3(0.4044)
Naftalinlər	16.6(1.47)	20.2 (2.73)	17.2(1.5578)	13.2(0.4656)
Fenantrenlər	-	7.3(1.8136)	8.1 (0.3702)	10.2(0.3576)
Antrasenlər	1.1	2.1(0.091)	4.2(0.2216)	6.7(0.3312)
Tetratsiklik AK	-	-	Izi	Izi
Cəmi				
UB-spek-troskopiya	35.2	43.8	44.7	42.3
NMR-spek-troskopiya	34	42	44	41
İQ-spektros-kopiya	34.1	42.5	44.4	41.7

Ağır Balaxanı xam neftinin aromatik qruplarına fotoşüallarla təsir etdikdə baş verən fotokimyəvi çevrilmələr öyrənilmişdir. Müxtəlif zamanlarda (30 dəq., 1-7saat) I–IV qr.AK komponentlərinə UB- şüallarla təsir etdikdə maddələrin udma spektrlərində aşağıdakı dəyişikliklər baş verir:

1. Əsas maksimumların (200, 202 və 226 nm– I qr.AK, 208, 224 və 227 nm –II qr.AK, 227 və 194 nm– III qr AK və 203, 230 və 258 nm – IV qr.AK) intensivlikləri azalır;

2. I qr.AK-nın UB- spektrində 30dəq. şüalanmadan sonra maksimumu 251 nm-də ($D=0.2759$) olan yeni udma zolağı meydana gəlir və 5saat şüalanmadan sonra bu maksimum 247 nm-ə ($D=0.4452$) hipsoxrom olaraq sürüşür və 7 saat şüalanmadan sonra qeydə alınmır (şək. 5.11).

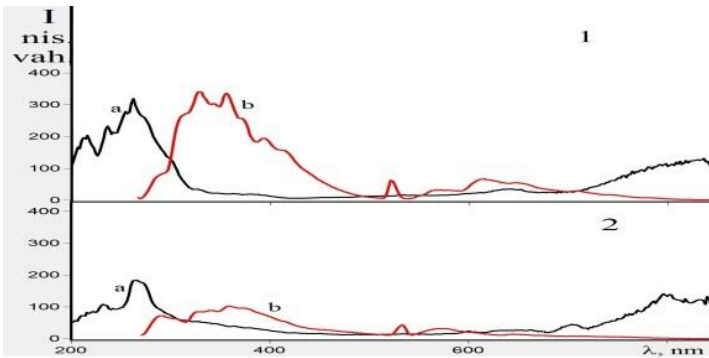


Şəkil 5.11. Ağır Balaxanı xam neftinin I qr. AK-nın lüminessent həyəcanlanma (a) və lüminessensiya (b) spektrləri: 1 – şüalanmadan əvvəl; 2 – 7 saat şüalanmadan sonra

Bu prosədə naftalin karbohidrogenlərinə aid olan və maksimumu şüasız halda 226 nm-də müşahidə edilən udma zolağı da hipsoxrom olaraq 220 nm-ə kimi yerini dəyişir və 5 saat şüalanmadan sonra benzol karbohidrogeninə uyğun ($\lambda_{\text{üm.mak.}} = 203$ nm) və hipsoxrom sürüşən udma zolağı ilə örtülür. 7 saat şüalanmadan sonra 200–350 nm spektral sahədə udma maksimumları qeydə alınmır, lakin, 209 nm-dən etibarən yüksəkenerjili spektral sahəyə doğru udma əyrisinin optiki sıxlığının böyüməsi müşahidə edilir;

3. II qr.AK komponentində, I qr.AK-dan fərqli olaraq, qeydə alınan 258 nm ($D=0.3947$) udma maksimumu 1 saatdan sonra 251 nm ($D=0.9519$) kimi sürüşür və göründüyü kimi, optiki sıxlığı artır. Sonrakı şüalanmalarda (3, 5 və 7 saat) udma maksimumunun 242 nm-ə kimi ($D=0.4870$) (7 saat) kimi sürüşməsinə baxmayaraq, onun optiki sıxlığı əvvəlkilərə nisbətən azalmış olur. Bu komponentdə də naftalin karbohidrogenlərinə məxsus udma zolağı maksimumunun optiki sıxlığı azalır və o benzol karbohidrogenlərinə aid udma zolağı maksimumu –203 ($D=2.8188$) nm ilə örtülür. Lakin bu komponentdə, I qr.AK-dan

fərqli olaraq, udma əyrisinin yüksəkener jili spektral sahəyə doğru yerini dəyişməklə qalxması müşahidə edilmir (şək. 5.12).



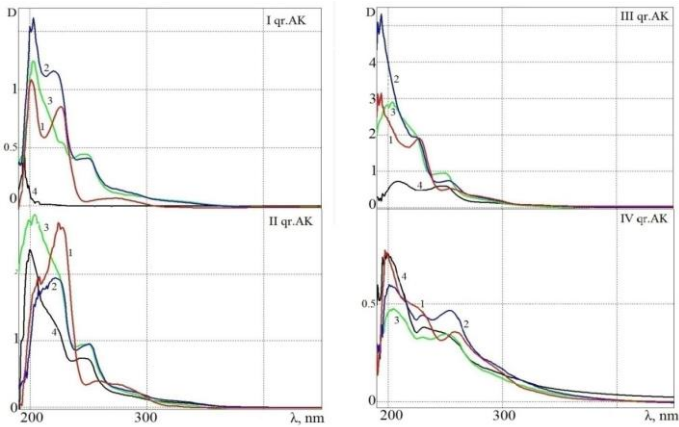
Şək.5.12. Ağır Balaxanı xam neftinin I qr.AK-nın lüminessent həyəcanlanma (a) və lüminissensiya (b) spektrləri: 1– şüalanmadan əvvəl; 2– 7 saat şüalanmadan sonra.

4. III qr.AK komponentində şüalanma prosesi I və II qr.AK komponentindəkinə nisbətən bir qədər fərqlənir. Burada naftalin və fenantren karbohidrogenlərinə aid udma zolaqlarının maksimumlarının intensivliyinin və sürüşməsinin dəyişməsi zəifdir. 1 saat UB-şüa ilə şüalandırılmış maddədə benzol karbohidrogenlərinə aid udma zolağı maksimumunun (194 nm) optiki sıxlığı $D=2.7573$ -dən $D =5.3094$ -ə kimi artır;

5. IV qr.AK komponentinin udma spektri 190-380 nm spektral sahəni əhatə edir və burada bir-birini örtən, lakin benzol –203 nm ($D=0.7334$), naftalin 230 nm ($D=0.5955$), fenantren 258 nm ($D=0.5416$), 1,2-benzantrasen+3,4-benzfenantren (295 nm) karbohidrogenlərinə aid udma maksimumları qeydə alınır və bu maksimumlar optiki sıxlıqlarına görə bir-birindən kəskin fərqlənirlər. Ağır Balaxanı neftinin bu komponenti də digər komponentlərə uyğun olaraq 7 saata kimi şüalandırılmış və udma maksimumlarının intensivliklərinin zaman keçdikcə azalması müşahidə edilmişdir. Göstərilən komponentdə də, I qr.AK-da olduğu kimi, udma əyrisinin intensivliyinin 220 nm-dən baş-

layaraq yüksəkenerjili spektral sahəyə doğru böyüməsi müşahidə edilir.

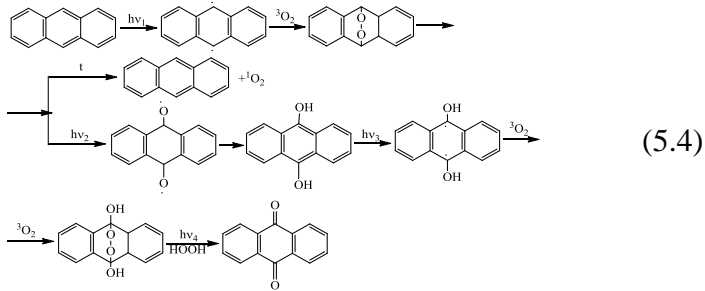
Ağır Balaxanı xam neftində həm ağır Suraxanı, həm də yağlı Balaxanı xam neft- lərindən fərqli olaraq, yükün molekul-daxili daşınması bütün aromatik qrup komponentlərində eyni effektivliklə baş verir. Lakin bu neftin I, II və IV qr. AK komponentlərindən fərqli olaraq, IIIqr. AK komponentində ən yüksəkenerjili udma zolağının udma maksimumu 194 nm-də olub, digər komponentlərin uyğun udma zolaqlarına nisbətən daha çox individualdır. Göstərilən neftin bütün komponentlərində fotooksidləşmədən sonra 200 nm dalğa uzunluğu ətrafında udma zolaqlarının optiki sıxlıqlarının böyüməsi bi və tritsiklik PAK-ın oksidləşərək, oksibirləşmələri əmələ gətirməsinin hesabına baş verir ki, bu zaman bir molekul hüdudunda, yuxarıda göstərdiyimiz xam neftlərin komponentlərində olduğu kimi, elektron buludunun elektronodonor qruplardan elektronoakseptor qruplara doğru yerini dəyişməsi baş verir.



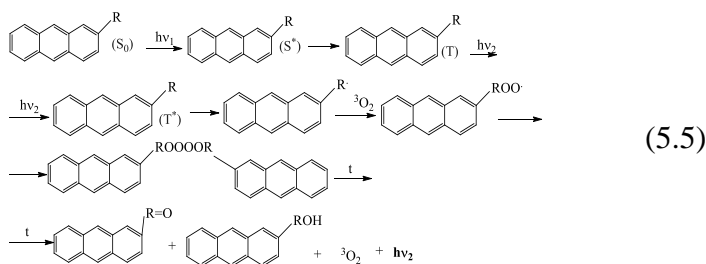
Şəkil 5.13. Ağır Balaxanı xam neftinin komponentlərinin şüalanmadan əvvəl və sonra UB– udma spektrləri: 1- şüalanmadan əvvəl, 2- 1 saat şüalanmadan sonra, 3- 3 saat şüalanmadan sonra, 4- 7 saat şüalanmadan sonra

Beləliklə, UB- spektroskopiya metodu ilə aparılan tədqiqatların nəticəsində ağır Balaxanı neftinin tərkibinə daxil olan nftalin, fenantren və antrasenlərin hipsoxrom olaraq sürüşməsi və intensivliklərinin azalması aşkar edilmişdir, bu da oksidləşmə prosesinin bu birləşmələrdə getməsini sübut edir (bu hetereatomlu AK-a xas olan xarakterik xüsusiyyətdir) (şək.5.13). Bu nefti 30 dəq. müddətində şüalandırdıqdan sonra nftalin karbohidrogenlərinə aid maksimumunu 226 nm intensivliyi azalır, o hipsoxrom olaraq yüksəkenerjili spektral sahəyə doğru sürüşür. Oksidləşmədən sonra ağır Balaxanı xam neftinin tərkibində, ağır Suraxanı və yağlı Balaxanı neftləri və on-ların komponentlərində olduğu kimi, fenantren- karbohidrogenlərinin oksidləşməsi (reak.4.2) nəticəsində, xinon birləşmələri (242, 247, 251 və 252 nm) və antrasen karbohidrogenlərinin oksidləşməsinin nəticəsində isə endoperoksidlər (bunu benzol həlqəsinə uyğun gələn udma maksimumunun optiki sıxlığının artması eksperimental olaraq təsdiq edir) əmələ gəlir.

Həm ağır Suraxanı neftində, həm də yağlı və ağır Balaxanı neftlərində antrasen karbohidrogenlərinin fotooksidləşmə prosesinin 5.2 və 5.3 reaksiyaları üzrə getdiyini ehtimal etmək olar:



Antrasenin alkil törəməsinin oksidləşmə reaksiyası aşağıdakı kimidir:



Alınan nəticələrin dəqiqliyinin təsdiqlənməsi məqsədilə tədqiqatlar, həm də, daha yüksək həssaslıqlı fotolüminessensiya üsulu ilə aparılmışdır ki, bu zaman ağır Balaxanı neftin şüalandırılması 7 saat davam etdirilmiş və təcrübələr UB- üsulu ilə aparılan tədqiqatlara paralel olaraq, eyni şəraitdə yerinə yetirilmişdir. II və III qr.AK komponentləri UB- şüa ilə 7 saat müddətində şüalandırıldıqdan sonra lüminessent həyəcanlanma maksimumlarının intensivlikləri nisbəti dəyişir: 216 nm maksimumunun intensivliyi artır, 262 nm maksimumunun intensivliyi isə azalır (II qr.AK). II qr.AK komponentinin lüminessensiya spektri şüalanmamış halda 250-500 nm dalğa uzunluğu intervalında bir-birini örtən lüminessensiya maksimumlarından və 521, 615 nm-də qeydə alınan zəif lüminessensiya zolaqlarından ibarətdir. Şüalanma müddəti artdıqca lüminessensiya maksimumlarının intensivlikləri nisbəti dəyişir, 289 nm lüminessensiya maksimumunun intensivliyi və individuallığı artır, digər lüminessensiya maksimumları isə aradan çıxır. Fotolüminessensiya spektrində 435 nm-də yeni maksimum qeydə alınır, 571 nm-in intensivliyi artır və o 7 saat şüalanmadan sonra hipsoxrom olaraq ~ 2 nm yerini dəyişmiş olur. III qr.AK komponentində 214 nm-də lüminessent həyəcanlanma maksimumlarının intensivliyi dəyişmədiyi halda, 254 nm maksimumunun intensivliyi iki dəfə azalmış olur. Aşağıda cədvəl 5.11-də UB- şüalanmadan əvvəl və sonra ağır Balaxanı nefti komponentlərinin lüminessensiya maksimumlarının dalğa uzunluqları verilmişdir.

Bu qrup AK-da şüalanma müddəti artdıqca lüminessensiya spektrinin uzundal-ğalı sərhəddinin intensivliyi, o cümlədən,

antrasen karbohidrogenlərinə aid olan $\lambda_{\text{lüm.mak.}} = 411$ nm azalmış olur ki, bu da oksidləşmə prosesinin, nəinki, mono, bitsiklik, həm də, tritsiklik AK-da getdiyini göstərir. III qr.AK-da dialkiləvəz olunmuş fenantrenlərə aid $\lambda_{\text{lüm.mak.}} = 357, 373, 393, 523, 615, 640$ nm maksimumları əsas mak-si mumlar kimi qeydə alınmışdır (cədv. 5.11). Fenantren molekullarına aid olan birinci üç maksimum aromatik nüvədə üç tip əvəzedilməsi olan lüminessensiyaedici fenantren molekullarına aiddir. Şüalanma müddəti artdıqca bu maksimumların intensivliyinin azalması fenantren molekullarının da oksidləşmə prosesində iştirak etdiyini sübut edir ki, bu zaman xionlar əmələ gəlir.

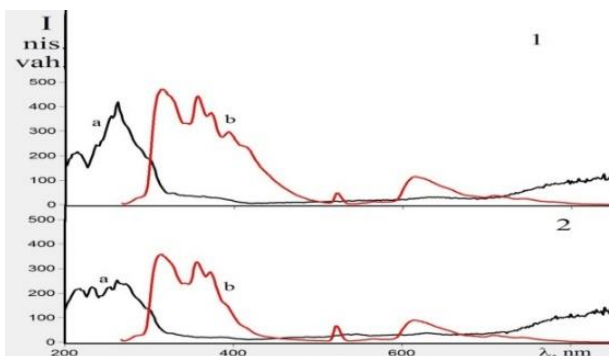
Ağır Balaxanı neftinin IV qr.AK komponentinin lüminessent həyəcanlanma spektri bir-birini örtən çoxlu sayda maksimumlardan ibarət olub, 190–600 nm inter- valını əhatə edən əyridən ibarətdir. Fotolüminessensiya spektrində naftalin və fenantren karbohidrogenlərinə məxsus olan $\lambda_{\text{lüm.mak.}} = 317, 369$ (intensiv) və 521, 617, 719 nm maksimumları müşahidə olunur. Cədvəl 5.11-dən görüldüyü kimi, 7 saat şüalanmadan sonra lüminessent həyəcanlanma maksimumlarının intensivliyi, demək olar ki, ~ 9 dəfə azalmış və yeni maksimumlar (216, 254 nm) əmələ gəlmişdir. >700 nm spektral sahədə lüminessent həyəcanlanma əyrisinin intensivliyi artır. Eyni zamanda şüalanmadan sonra göstərilən lüminessensiya maksimumları yox olur və zəif intensivlikli yeni maksimumlar (285, 435, 460, 563 nm) yaranır (şək. 5.14).

Fotoşüalanmadan sonra hər iki lüminessent həyəcanlanma maksimumunun intensivliyi, demək olar ki, iki dəfə azalmış olur (şək. 5.15). Onu da qeyd etmək lazımdır ki, apardığımız tədqiqatlarda həm Suraxanı, həm də Balaxanı neftləri üçün fotolüminessensiya metodu ilə aldığımız nəticələrin dəqiqliyinə şübhə qalmaması üçün hər bir lüminessensiya maksimumuna uyğun gələn dalğa uzunluğunda lüminessent həyəcanlanma spektrləri yazılmış və alınan nəticələr UB- spektroskopiyada alınan nəticələrlə müqayisə edilmişdir.

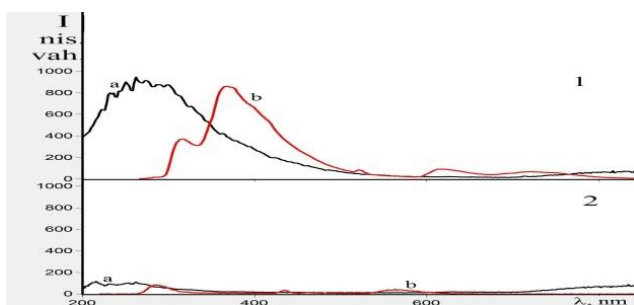
Cədvəl 5.11

Ağır Balaxanı nefti komponentlərinin fotoşüalanmadan əvvəl və sonra fotolüminessensiya maksimumları

IIIqr.AK				IVqr.AK			
Şüasız		7 saat		Şüasız		7 saat	
λ həy.maks.	λ lümin.maks.	λ həy.maks.	λ lümin.maks.	λ həy.maks.	λ lümin.maks.	λ həy.maks.	λ lümin.maks.
204	293,309 331,569	203	307,329	203	312,362	216	286,435 569
214	316,332 338,572	214	316,332 338,570 611	222	316,360 623	232	357,462
228	316,331 344,657	218	312,328 341,436	230	358,460 623,658	248	376
255	316,356 372,388 411,507 615,743	228	312,331 343	250	361,521	254	376,506
295	315,331 340,522	232	331,344 465,657	258	365,518 630	262	284,522 564
-	-	254	316,357 373,385 505,620	262	367 496	-	-
-	-	262	315,357 373,393 522,616	274	369,399 580,626	-	-
-	-	295	331,340 616	297	317,373 545,620 732	-	-
-	-	313	315,357 373,295 522,614	313	365,375 295,420 594,624	-	-
-	-	316	332,345	366	416	-	-



Şəkil 5.15 Ağır Balaxanı xam neftinin III qr.AK-in lüminessent həyəcanlanma (a) və lüminissensiya (b) spektrləri: 1– şüalanmadan əvvəl; 2– 7 saat şüalanmadan sonra



Şəkil 5.14. Balaxanı ağır xam neftin II qrup aromatik komponentinin lüminessent həyəcanlanma (a) və lüminissensiya (b) spektrləri: 1– şüalanmadan əvvəl; 2– 7 saat şüalanmadan sonra

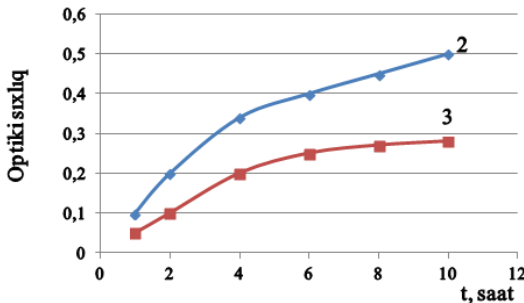
Fotolüminessensiya metodları ilə alınan nəticələr UB-spektroskopiya metodu ilə alınan nəticələri təsdiq edərək ağır Balaxanı neftində oksidləşmə proseslərinin mono-, bi- və tritsiklik AK və onların alkiləvəz olunmuş birləşmələrində getdiyini göstərir. Beləliklə, Suraxanı və Balaxanı neftləri komponentlərində fotoşüalanma prosesində udma və lüminessent həyəcanlanma maksimumlarının intensivliklərinin azalması PAK komponentlərinin fotokimyəvi çevrilmələri ilə əlaqədardır. Bu neft-

lərdə sərbəst radi- kalların - R^\bullet , H^\bullet , RO^\bullet və s. əmələ gəlməsi EPR-metodu ilə təsdiq edilmişdir [356]. Tədqiq edilən neft komponentlərində həyəcanlanmış halların yaranması sayəsində göstərilən maksimumların uzundalğalı spektral sahəyə doğru batoxrom sürüşməsi günəş enerjisindən daha effektiv surətdə istifadə etməyə səbəb olur. Göründüyü kimi, fotoşüaların təsiri altında tədqiq edilən neftlərin komponentlərinin karbohidrogen hissəsi ciddi dəyişikliyə uğrayır ki, bu da oksigentərkibli maddələrin əmələ gəlməsinə və tsiklik strukturların dəyişməsinə səbəb olur.

5.6. Suraxanı xam neftlərinin aromatik karbohidrogenlərində gedən fotooksidləşmə proseslərinin dinamikası IQ – və NMR – spektroskopik metodları ilə tədqiqi

Suraxanı və Balaxanı xam neftlərində UB-şüanın təsiri altında gedən oksidləşmə proseslərinin nəticəsində əmələ gələn məhsulların analizi İQ- spektroskopiyaya metodu ilə araşdırılmışdır. Bu neftlərin komponentlərində oksidləşmə prosesi karbonil qrupunun op tiki sıxlığınının zamandan asılılığı tədqiq edilməklə öyrənilmişdir (şək.5.16, 5.17, 5.18).

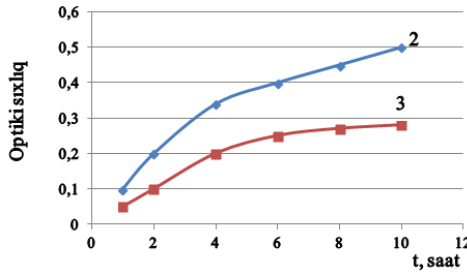
Şək.5.17 və 5.18 -dən göründüyü kimi, yüngül və ağır Suraxanı xam neftlərində baş verən oksidləşmə prosesləri eyni qanunauyğunluğa tabe olsa da, bu proseslərin getmə müddətləri birbirindən fərqlənir.



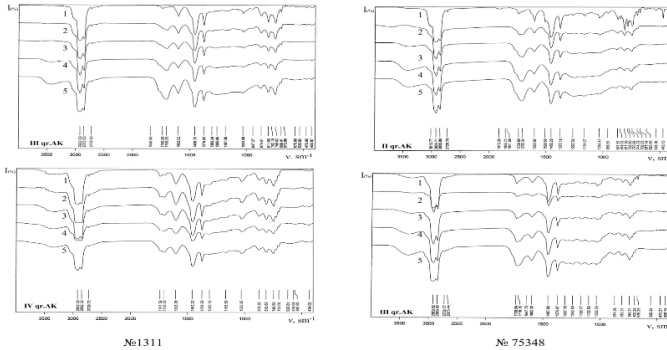
Şəkil 5.16. Yüngül Suraxanı xam neftinin II və III qr.AK -nın optiki sıxlığınınin şüalanma müddətindən asılılığı əyriləri

Məsələn, III qr.AK komponentlərinin fotooksidləşmə proseslərinin kinetik əyri- lərinin müqayisəsindən göründüyü kimi, hər iki Suraxanı quyu neftlərində proses iki mərhələdə gedir: 1-ci mərhələdə oksidləşmə prosesi düzxətli olaraq (yüngül Suraxanı neftində 4 saata, ağır Suraxanı neftdə isə 2.5 saata kimi) sürətlə baş verdiyi halda, 2-ci mərhələdə proses zəifləyir, yəni optiki sıxlıq №75348 quyu neftdə $0.32 \div 0.42$, ağır neftdə isə $0.15 \div 0.2$ intervalında dəyişir.

Beləliklə, Suraxanı (quyu 1311 və 75348) neftlərinin III qr.AK komponentlərinin müqayisəsindən göründüyü kimi, ağır neftdə fotooksidləşmə prosesi yüngül neftdəkinə nisbətən, demək olar ki, iki dəfə zəif gedir (şək.5.17).



Şəkil 5.17. Ağır Suraxanı xam neftinin III və IV qr.AK -nın optiki sıxlıqlarının şüalanma müddətindən asılılıq əyriləri



Şəkil 5.18. Suraxanı neftinin müxtəlif müddətlərdə UB– şüa ilə həyacanlandırılmış AK komponentlərinin İQ– spektrləri:
 1– şüalanmadan əvvəl; 2– 1 saat şüalanmadan sonra;
 3– 2 saat şüalanmadan sonra; 4– 3 saat şüalanmadan sonra;
 5– 4 saat şüalanmadan sonra

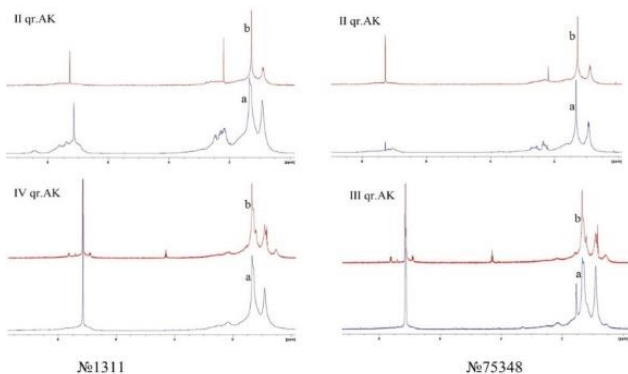
75348 sayılı Suraxanı quyu nefti və ondan ayrılmış komponentlərdə baş verən fotokimyəvi çevrilmələr, həm də, NMR-metodunun köməyiylə tədqiq edilmişdir (cədv. 5.12).

Cədvəl 5.12

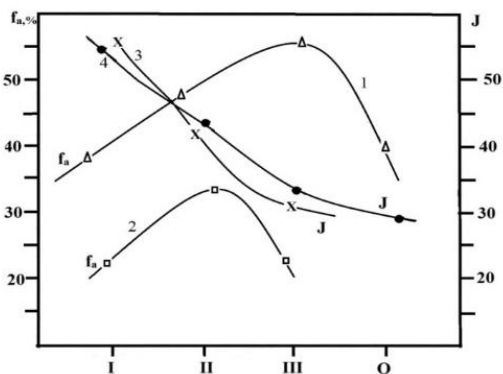
Yüngül Suraxanı xam neftinin AQK-nın struktur parametrləri

Karbonhidrogenlər	Hidrogen atomlarının struktur qruplar üzrə paylanması, %					Aromatiklik dərəcəsi	İzoparafin indeksi
	H _{Ar.}	H _a	H _{naft.}	H _{paraf.}	H _γ	f _a	J
Şüalanmadan əvvəl							
Iqr.AK	21.8	28.4	10.5	26.4	19.8	0.53	0.50
IIqr.AK	17.9	26.5	9.3	28.4	17.9	0.49	0.87
IIIqr.AK	18.7	28.4	6.3	29.7	15.6	0.50	0.83
Şüalandırmadan sonra							
Iqr.AK	15.8	10.2	20.3	37.9	24.1	0.35	0.53
IIqr.AK	9.8	16.9	19.0	31.6	22.7	0.34	0.48
IIIqr.AK	5.6	8.4	17.7	46.6	21.7	0.25	0.31

Cədvəl 5.12-dən görüldüyü kimi, nümunələr UB– şüaların təsirinə məruz qaldıqdan sonra parametrlərin qiymətlərində nəzərə çarpacaq dəyişikliklər baş verir. Belə ki, I qr.AK-ın aromatiklik dərəcəsinə (f_a) 18%, II qr.AK-ın aromatiklik dərəcəsinə isə 15% azalma qeydə alınmışdır. Ən çox azalma III qr.AK-da müşahidə olunmuşdur, bu halda nümunənin aromatiklik dərəcəsi şüalandırmadan sonra 25% aşağı düşmüşdür. Analoji hadisə alkil zəncirlərin şaxələnmə əmsallarında da baş vermişdir. Ancaq bu halda azalma xətti asılılıq şəklində qeydə alınmışdır (şək.5.19 və 5.20). Alınan nəticələr digər spektral metodlarla alınan nəticələri təsdiq edir.



Şəkil 5.19. Suraxanı quyu neftlərinin NMR–spektrləri: a) şüasız; b) 7 saat şüalanmadan sonra neftdə fotooksidləşmə prosesi yüngül neftdəkinə nisbətən, demək olar ki, iki dəfə zəif gedir



Şəkil 5.20 Yüngül Suraxanı neftinin AQK-dan asılı olaraq aromatiklik dərəcəsi (f_a) və izoparafın indeksi (J): 1, 3– şüalanmadan əvvəl; 2, 4– şüalanmadan sonra

Ağır Suraxanı xam neftinin AQK-nın struktur parametrləri NMR spektroskopiyasının köməyiylə hesablanmış və nəticələr cəđ. 5.13-də verilmişdir.

Ağır Suraxanı xam neftinin AQK-nın struktur parametrləri

Karbohidrogenlər	Hidrogen atomlarının struktur qruplar üzrə paylanması, %					Aromatiklik dərəcəsi	İzoparafın indeksi
	H _{Ar.}	H _α	H _{naft.}	H _{paraf.}	H _γ	f _a	J
Şüalanmadan əvvəl							
Iqr.AK	9.3	16.1	13.0	39.3	22.3	0.33	0.40
IIqr.AK	15.0	26.4	10.6	28.6	19.4	0.40	0.45
IIIqr.AK	16.0	24.6	11.2	28.6	19.6	0.45	0.46
IVqr.AK	13.6	16.0	9.9	36.1	24.4	0.37	0.45
Şüalanmadan sonra							
Iqr.AK	7.5	14.1	17.1	34.3	17.1	0.28	0.31
IIqr.AK	12.1	20.0	14.2	23.6	20.0	0.34	0.36
IIIqr.AK	13.2	17.5	12.3	35.1	21.9	0.41	0.42
IVqr.AK	9.7	14.5	12.0	40.6	23.2	0.32	0.38

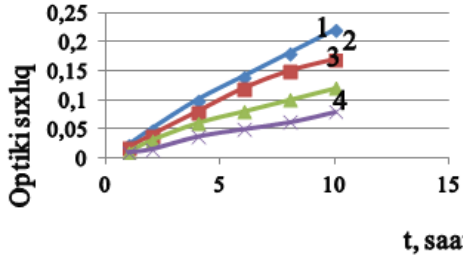
Araşdırmalar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, I→II→III qr.AK-in sırasında aromatiklik dərəcəsi artaraq III qr.AK-da maksimumdan keçir (f_a=45%). IV qr.AK bu qanunauyğunluğa tabe olmur. Digər parametrlərin qiymətləndirəndə də oxşar qanunauyğunluq müşahidə olunur. Buna misal olaraq, hidrogen atomlarının aromatik strukturlarda paylanmasını (H_{ar}) və parafin zəncirlərin şaxələnmə dərəcəsini (J) göstərmək olar. H atomlarının parafin strukturlarındakı payı karbohidrogenlərin yuxarıdakı sırasında, gözlənilməli kimi, minimumdan keçir.

Şüalandırmadan sonra bəzi parametrlərin (H_{ar.}, H_α, H_{paraf.}) qiymətlərində azalma müşahidə olunur. Başqa sözlə, hidrogen atomlarının nisbi paylanmasındakı dəyişikliklər UB- şüaların təsiri nəticəsində komponentlərdə gedən fotokimyəvi çevrilmələrlə izah oluna bilər.

5.7. Balaxanı xam neftlərinin aromatik karbohidrogenlərində gedən fotooksidləşmə proseslərinin İQ – və NMR– spektroskopik metodları ilə tədqiqi

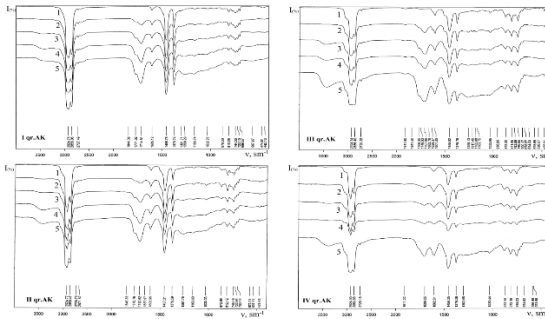
Yağlı Balaxanı xam neftinin aromatik qruplarına fotoşüallarla təsir etdikdə, ağır Balaxanı xam neftinin AK-dan fərqli olaraq, İQ– spektrlərdə (I qr.AK nəzərə alınmamaqla) OH qrupunun deformasiya ($1035, 1186 \text{ sm}^{-1}$) və valent (3435 sm^{-1}) rəqslərinə aid olan udma zolaqları yaranır: II–IV qr.AK-da qeydə alınan və OH qrupuna uyğun gələn udma zolaqlarının intensivliyi III qr.AK-kı OH qrupna aid udma zolağının intensivliyə nisbətən azdır. Bu fakt fotooksidləşmə prosesindən sonra yağlı Balaxanı neftinin III qr.AK komponentində digər AK qrupların nisbətən daha çox aldehid, keton, spirtin əmələ gəldiyini göstərir. Belə ki, aldehidləri ketonlardan fərqləndirən karbonil qrupuna bağlı C-H rabitəsinin valent rəqsinin $2695-2830 \text{ sm}^{-1}$ orta və güclü intensiv udma zolağının olmasıdır. Buda şüalanma məhsullarının içərisində ketonlarla bərabər aldehidlərin olduğunu sübut edir. Şəkil 5.21 -dən görüldüyü kimi, yağlı Balaxanı neftinin hər bir AK komponentində ilk andan başlayaraq oksidləşmə prosesi gedir. Lakin bu proses I qr.AK komponentində digər qruplara nisbətən daha kəskin şəkildə gedir. II qr.AK-da oksidləşmə 2 saata kimi kəskin olduğu halda, proses 3 saata kimi bir qədər zəifləyir. IV qr. AK komponentində < 2 saat və 2-4 saat arasında oksidləşmə proseslərinin getməsi və ləngiməsi müşahidə olunur.

C=O qrupuna xas olan 1730 sm^{-1} udma zolağının optiki sıxlığının kəskin artması yan zəncirdəki alkil qruplarının oksidləşərək aldehid və keton əmələ gətirməsi ilə əlaqədardır. Alkil qruplarındakı fotooksidləşmə prosesi radikal–zəncirvari mexanizm üzrə baş verir.

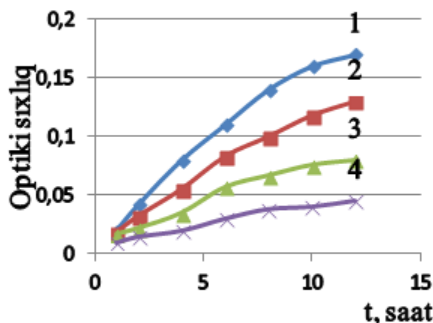


Şək.5.22. Yağlı Balaxanı xam neftinin AQK-nın fotooksidləşməsinin kinetik ayrılırları: 1- I qr.AK, 2- II qr.AK, 3- III qr.AK, 4- IV qr.AK

Şək.5.22 və 5.23 -dən görüldüyü kimi, Suraxanı neftlərindən fərqli olaraq, Balaxanı xam neftlərində oksidləşmə prosesi başlanğıcda hər iki neftdə ləngimə ilə gedir. Yağlı Balaxanı xam neftinin III qr.AK komponentində bu 4 saata, ağır Balaxanı neftinin III qr AK komponentində isə 2 saata kimi davam edir. 10 saata kimi davam edən fotooksidləşmə zamanı $D=0.12$ (yağlı neft) və $D=0.07$ (ağır neft) qiymətlərini alır ki, bu da oksidləşmə prosesinin ağır Balaxanı neftinin III qr. AK komponentində yağlı Balaxanı neftinin III qr.AK komponentindəkinə nisbətən zəif getdiyini göstərir.



Şəkil 5.21. Yağlı Balaxanı neftinin müxtəlif müddətlərdə UB –şüa ilə həyacanlandırılmış I-IV qr.AK komponentlərinin İQ–spektrləri:
 1– şüalanmadan əvvəl; 2– 1 saat şüalanmadan sonra; 3– 2 saat şüalanmadan sonra; 4– 3 saat şüalanmadan sonra; 5– 4 saat şüalanmadan sonra



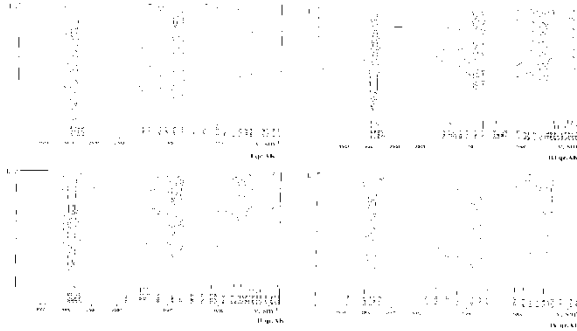
Şəkil 5.23. Ağır Balaxanı xam neftinin AQK-nın fotooksidləşməsinin kinetik əyriyələri: 1- I qr.AK, 2- II qr.AK, 3- III qr.AK, 4- IV qr.AK

Balaxanı neftlərində oksidləşmə prosesləri aşağıdakı ardıcılıqla gedir I qr.AK >II qr.AK >III Yağlı və ağır Balaxanı neftlərinin I qr.AK komponentlərinin oksidləşmə prosesləri bir-birindən fərqlənir: yağlı Balaxanı neftində prosesin başlanğıcında bir qədər ləngimə olduğu halda, ağır neftdə oksidləşmə prosesi 4.5saata kimi artır, prosesdə ləngimələr 6 və 10.5 saatda müşahidə edilir, 10.5 saatdan sonra oksidləşmə prosesi kəskin artır. Bu özünü III qr.AK-da da göstərir. Lakin yağlı neftdə olduğu kimi ağır Balaxanı neftində də qrupların sayı artdıqca oksidləşmə prosesi zəifləyir.

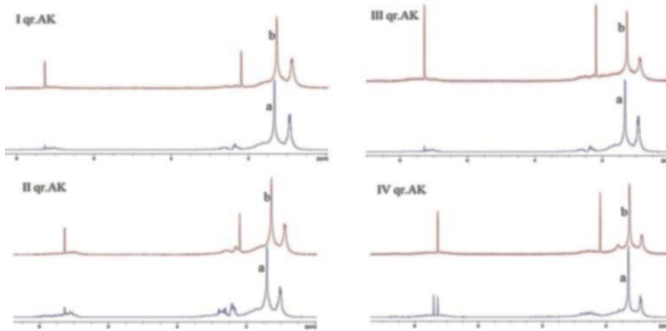
Ağır Balaxanı neftinin digər AK qruplarında da fotooksidləşmə prosesi yağlı Balaxanı neftinin AK qruplarındakına nisbətən zəifdir (şək.5.23). Biz tədqiq etdiyimiz neftlərdə eyni şəraitdə gedən oksidləşmə prosesini müqayisə etsək, bu prosesin Balaxanı neftlərində Suraxanı neftlərinə nisbətən zəif getdiyini görürük, belə ki, 10 saat müddətində yağlı Balaxanı və ağır neftlərində optiki sıxlıqlar 0.12 və 0.08 olduğu halda, Suraxanı neftlərində, uyğun olaraq, 0.3 və 0.2 olur.

İQ-spektrlərin analizi ağır Balaxanı xam neftindən ayrılmış AQK-da AK-ın miqdarının yağlı Balaxanı neftindəkinə nisbətən çox olduğunu göstərir. Yağlı Balaxanı xam neftindən alınmış aromatik qruplarda fotooksidləşmə prosesi, Suraxanı neftində olduğu kimi, ağır Balaxanı neftinə nisbətən sürətlə gedir (şək.5.24).

Müəyyən edilmişdir ki, həm Suraxanı, həm də qr.AK >IV qr.AK.



Şəkil 5.24. Ağır Balaxanı xam neftinin müxtəlif müddətlərdə UB –şüa ilə həyəcanlandırılmış I-IV AK komponentlərinin ^1H -spektrləri: 1- şüalanmadan əvvəl; 2- 30 dəqiqə şüalanmadan sonra; 3- 1 saat şüalanmadan sonra; 4- 2 saat şüalanmadan sonra; 5- 3 saat şüalanmadan sonra; 6- 4 saat şüalanmadan sonra; 7- 5 saat şüalanmadan sonra



Şəkil 5.25. Yağlı Balaxanı xam nefti aromatik komponentlərinin ^1H -spektrləri: a) şüasız; b) 7 saat şüalanmadan sonra

Balaxanı neftlərində oksidləşmə prosesi, həm də, ^1H NMR metodu ilə tədqiq edilmişdir (şək.5.25). Yağlı Balaxanı xam neftinin adsorbəsiya üsulu ilə ayrılmış AQK-nın tədqiqindən alınan nəticələr cədv. 5.14 – də verilmişdir [357, 358].

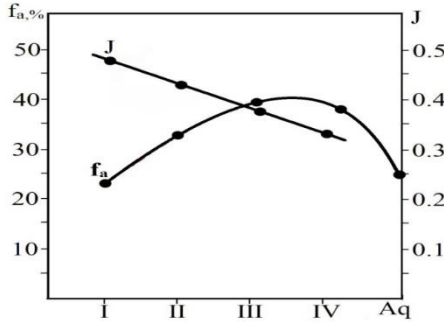
Yağlı Balaxanı xam neftinə AQK-nın struktur parametrləri

Karbohidrogenlər	Hidrogen atomlarının struktur qruplar üzrə paylanması, %					Aromatiklik dərəcəsi	İzoparafın indeksi
	$H_{Ar.}$	H_{α}	$H_{naft.}$	$H_{paraf.}$	H_{γ}	f_a	J
Şüalandırmadan əvvəl							
Iqr.AK	4.9	8.9	15.4	41.7	29.1	0.22	0.53
IIqr.AK	11.4	20.3	14.6	32.5	21.2	0.33	0.50
IIIqr.AK	12.4	23.0	14.2	32.1	18.3	0.39	0.53
IVqr.AK	12.0	22.5	13.2	34.9	17.4	0.37	0.51
Şüalandırmadan sonra							
Iqr.AK	3.3	7.7	17.1	43.0	28.9	0.17	0.50
IIqr.AK	6.6	16.9	15.6	37.0	23.9	0.26	0.48
IIIqr.AK	10.1	20.2	18.4	31.1	20.2	0.35	0.56
IVqr.AK	9.2	18.0	16.7	38.5	17.6	0.32	0.44

Cədvəl 5.14 – dən görüldüyü kimi bu neftdə hidrogen atomlarının çox hissəsi doymuş strukturlarda cəmləşib ($H_{naft.}$, $H_{paraf.}$, H_{γ} , H_{α}). I–IV qr.AK komponentlərində hidrogenin aromatik strukturlardakı ($H_{Ar.}$) payı isə təqribən 5-12 % ətrafında dəyişir. Nümunələrin aromatiklik dərəcəsinə (f_a) qrafiki şəkildə təsvir etsək görərik ki, f_a -nın maksimal qiyməti I–IV qr.AK sırasında III qr.AK-ın payına düşür. Başqa sözlə, aromatiklik dərəcəsi III qr.AK-da maksimumdan keçir (39%). Yüngül AK komponentlərindən ağır karbohidrogenlərə keçdikdə hidrogen atomlarının parafin-naften strukturlarındakı nisbi payı nəzərə çarpacaq dərəcədə azalır (şək. 5.25 və 5.26). Yağlı Balaxanı neftində parafin zəncirlərinin şaxələnmə dərəcəsi artır, izoparafın indeksi isə əksinə, yuxarıda göstərilən AK sırasında azalır.

Yuxarıda adları çəkilən karbohidrogen qruplarının struktur parametrləri müqayisəli şəkildə şüalandırmadan sonra da tədqiq

edilmişdir (cəd. 5.14). Araşdırmalar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, komponentlərin aromatiklik dərəcəsi UB-şüaların təsirindən sonra müəyyən qədər azalır (~ 5-7%). Eyni zamanda parafin-naften strukturlarındakı hidrogen atomlarının nisbi payı sinxron olaraq artır (~ 4-5%).



Şəkil 5.26. Yağlı Balaxanı xam neftində aromaik qruplardan(Aq) asılı olaraq aromatiklik dərəcəsi (f_a)və izoparaffin indeksi (J)

Yağlı Balaxanı xam nefti ilə paralel olaraq ağır Balaxanı xam neftindən ayrılmış aromatik qrup karbohidrogenlərinin struktur parametrləri ultrabənövşəyi şüaların təsirindən əvvəl və sonra tədqiq edilmişdir. Aparılmış hesablamaların nəticələri cəd. 5.15 -də verilmişdir. Qeyd etmək lazımdır ki, NMR spektroskopiyanın köməyi ilə aparılan tədqiqatlar şüalanma prosesindən müxtəlif neft komponentlərinin ən mühüm struktur xarakteristikalarında baş verən dəyişmələri təyin etməyə imkan verir (şək.5.27 və 5.28).

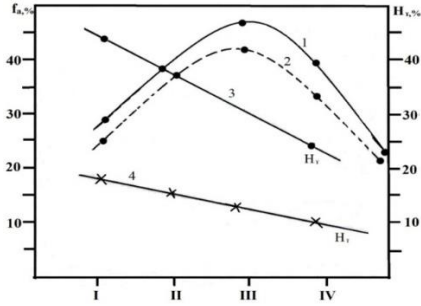
Hidrogen atomlarının müxtəlif struktur qruplar üzrə (aromatik, naften, parafin və s.) paylanmasına nəzər salsaq aydın şəkildə görünür ki, karbohidrogen qruplarının I →II →III sırasında aromatiklik dərəcəsinin qiyməti eksponensial xarakter daşıyır, yəni artaraq III qr.AK komponentində maksimumdan keçir ($f_a = 0.44$).

Cədvəl 5.15-də göstərilən sırada digər parametrlərin qiymətlərində şüalandırma prosesindən sonra müəyyən qədər kənarçıxmalar olsa da, ümumi tendensiya məqbul sayıla bilər, başqa sözlə yüngül aromatik qruplardan ağır qruplara keçdikdə bəzi struktur qruplarda hidrogenin nisbi payının azalması (H_{Ar} , H_{α}) digər qruplarda ($H_{paraf.}$, H_{γ}) sinxron artmaya gətirib çıxarır. Şüalandırma prosesindən sonra hidrogenin struktur qruplar üzrə paylanmasında baş verən dəyişikliklər ultrabənövşəyi şüaların təsiri nəticəsində AQK-da gedən fotofiziki proseslə izah oluna bilər.

Cədvəl 5.15.

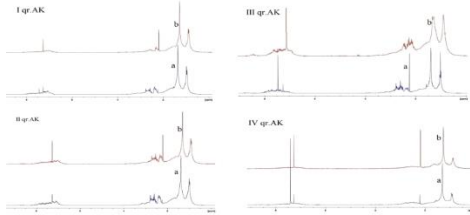
Ağır Balaxanı xam neftinin qrup karbohidrogenlərinin struktur parametrləri

Karbohidrogenlər	Hidrogen atomlarının struktur qruplar üzrə paylanması, %					Aromatiklik dərəcəsi	İzoparafın indeksi
	$H_{Ar.}$	H_{α}	$H_{naft.}$	$H_{paraf.}$	H_{γ}	f_a	J
Şüalandırmadan əvvəl							
Parafin-naften	0.4	1.7	16.7	47.7	33.5	Izi	0.68
Iqr.AK	9.8	17.2	13.9	36.1	23.0	0.34	0.63
IIqr.AK	12.3	23.8	13.9	29.9	20.1	0.40	0.59
IIIqr.AK	14.6	26.7	12.5	27.9	18.3	0.44	0.83
IVqr.AK	13.5	19.8	13.9	35.9	16.9	0.41	0.87
Qətran	6.7	13.0	15.0	42.7	22.6	0.27	0.79
Şüalandırmadan sonra							
Iqr.AK	7.4	13.6	15.6	37.9	25.5	0.28	0.64
IIqr.AK	11.2	22.4	14.5	31.1	20.8	0.37	0.59
IIIqr.AK	14.2	23.9	12.2	28.4	21.3	0.43	0.84
IVqr.AK	10.8	17.3	16.5	39.0	16.4	0.35	0.74



Şəkil 5.27 Ağır Balaxanı xam neftində aromaik qruplardan (Aq) asılı olaraq aromatiklik dərəcəsi (f_a) və izoparafın indeksi (J):
1,3– şüalanmadan əvvəl; 2,4– şüalanmadan sonra.

Onu da qeyd etmək lazımdır ki, həm ağır Suraxanı neftində, həm də Balaxanı neftlərində antrasen karbohidrogenləri mövcud olduğu üçün onlarda fotooksidləşmə proseslərinin getdiyini ehtimal etmək olar.

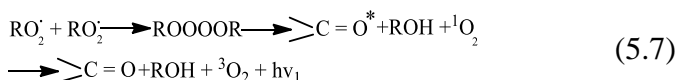


Şəkil 5.28 Ağır Balaxanı xam nefti aromaik komponentlərinin NMR-spektrləri: a) şüasız; b) 7 saat şüalanmadan sonra
5.8 Fotoşüalanmanın neftin aromaik karbohidrogenlərinin termolüminesensiyasına təsiri

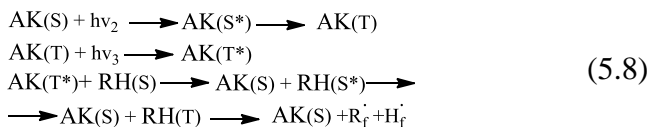
Məlumdur ki, neftin tərkibində zəif hidrogen rabitəsinə malik olan birləşmələrin və molekulyar oksigenin iştirakı ilə zəif energetik təsirin nəticəsində aşağıdakı sxem üzrə H^\bullet , R^\bullet , HO_2^\bullet və RO_2^\bullet radikalları əmələ gəlir:



Oksigenin konsentrasiyası çox olduqda peroksid radikallarının qatılığı alkil radikalının R^\bullet qatılığından bir qədər çox olur və onlarda rekombinasiya prosesi baş verir, tetraoksidlər əmələ gəlir [251, 252]. Alınan tetraoksidlər arasıkəsilmədən qızdırıldıqda parçalanır və nəticədə işıqlanma müşahidə olunur ki, bu da termokimyəvi-lüminissensiya əyrisi kimi qeydə alınır:

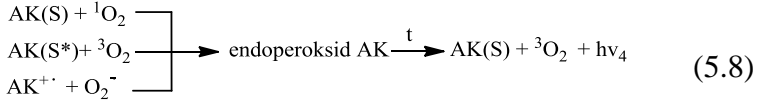


Neftdəki AK-lar TKL prosesində həm aktivator, həm də karbohidrogenləri ikifo-tonlu mexanizm üzrə parçalayaraq radikalalar əmələ gətirməklə fotosensibilizator kimi iştirak edirlər:



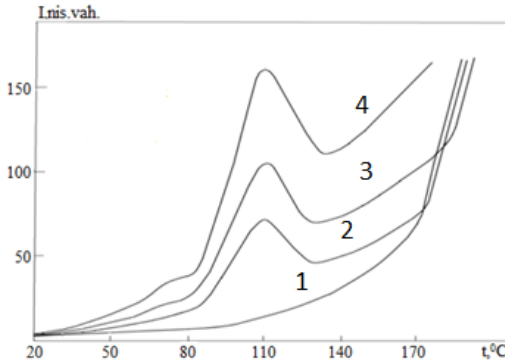
Burada, S, S^* , T və T^* – uyğun olaraq, AK-ın əsas sinqlet, triplet və həyəcanlanmış sinqlet və triplet halları, R_f^\bullet və H_f^\bullet isə fotoşüalanma prosesində əmələ gələn radikalardır.

Oksigen mühitində nümunəyə fotoşüalarla təsir etdikdə, TL əyrisində yeni piklər yaranır. Fotoşüaların təsiri (4.6) reaksiyası üzrə əmələ gələn fotooksidlər parçalanaraq işıq kvantlarının ayrılmasına səbəb olur. Bu, fototermokimyəvi (FTKL) lüminissensiyadır. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, AK-lar oksigen mühitində birkvantly mexanizmlə oksidləşərək tsiklik peroksidlər əmələ gətirir. Xətti qurluşlu AK-lar (asenlər) molekulyar mexanizmlə oksidləşərək endoperoksidlər əmələ gətirirlər:



Bu reaksiya dönəndir, işıq enerjisi kimyəvi enerji şəklində akkumlyasiya olunur. Sistem qızdırıldıqda akumlyasiya enerjisi işıq şəklində ayrılır. Fenlər isə tsiklik peroksidlər əmələ gətirir, onların parçalanması nəticəsində işıqlanma müşahidə edilmir və bu proses dönməyəndir.

Qaynama temperaturu 100-500⁰C intervalında dəyişən Suraxanı neftinin əlli dərəcəli fraksiyalarının TKL tədqiq edilmişdir. Bu neftin daha aşağıqaynama temperaturu fraksiyalarında olduğu kimi, 400-450⁰C fraksiyasında da xüsusi şüalanma olmadan (ancaq laboratoriya işığı olduğu halda), şəkl. 5.29-dan görüldüyü kimi, 20-200⁰C temperatur intervalında TKL maksimumu müşahidə edilmir. Lakin adı çəkilən neftin karbohidrogen qalığına (>500⁰C) işıqlanmanın təsirindən 75 və 110⁰C intensiv maksimumlar qeydə alınır (şəkl.5.29, əyri 2-4).



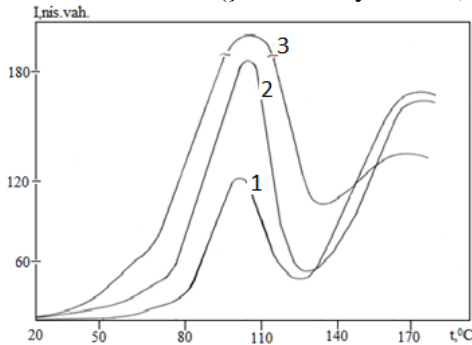
Şəkil 5.29 Suraxanı xam neftinin (400- 450⁰C)- laboratoriya işığı ilə şüalanma, əyri 1- və (> 500⁰C) qalıqlarının TKL əyriyələri:

- 2- laboratoriya işığı ilə şüalanma (3dəq.),
 3- gündüz işığı ilə şüalanma (3 dəq.); 4- civə lampası ilə işıqlanma (10san.).

Suraxanı nefti qalığının TKL maksimumlarının intensivliyinin laboratoriya işığından asılı olması bu işığın təsiri altında R_f^{\bullet} radikal-
larının, həmçinin, AK endoperoksidlərinin əmələ gəlməsi fikrini ya-
ratdı. Şüalanmanın rolunu aydınlaş- dırmaq üçün əlavə olaraq civə
lampası və günəş işığı ilə şüalandırılmış Suraxanı nefti nümunələri-
nin FTKL tədqiq edilmişdir (şək.5.29, 1–4 əyriləri). Müəyyən edil-
mişdir ki, 75 və 110⁰C TKL maksimumlarının intensivliyi, bir qayda
olaraq, laboratoriya işıqlanması olan hala nisbətən artır.

Nəzərə alsaq ki, göstərilən mənbədən düşən işıq əsasən təd-
qiq edilən neft nümunələrinin ancaq AK-nı həyəcanlandırır, onda
belə hesab etmək olar ki, TKL maksimumlarının intensivliyinin
artması yalnız fotooksidləşmə prosesinin və işıq enerjisinin akku-
mulyasiyası ilə əlaqədar olan reaksiyaların hesabına baş verir.

Göstərilən tədqiqatlar Suraxanı nefti ilə müqayisə olunmaq
məqsədilə Naftalan neftində də aparılmışdır. Əvvəllər göstərilmişdir
ki, NN-nin distillat fraksiyaları digər quyu neftlərinin analogi fraksi-
yalarından fərqli olaraq sərbəst radikallara və onların rekombinasiya-
sı ilə əlaqədar olan nisbətən aşağıtemperaturlu TKL malik- dir. Sura-
xanı neftinin karbohidrogen qalığı (>500⁰C) maksimumları 65,
105⁰C (əlavə 175⁰C -də də TKL piki qeydə alınır) olmaqla intensiv
TKL maksimumlarına malikdir (şək.5.30, əyrilər1-3).

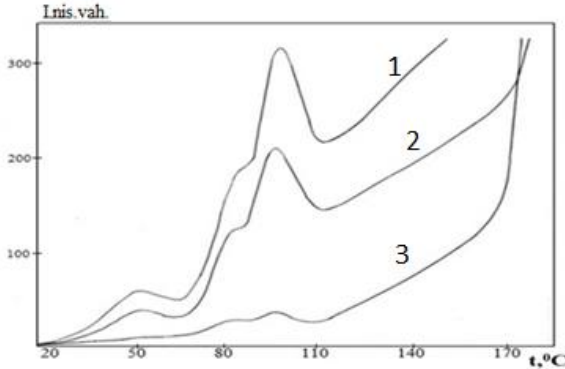


Şəkil 5.30 Naftalan neftinin karbohidrogen qalığının (>500⁰C)
TKL əyriləri: 1– laboratoriya işığından təsirdən sonra (3 dəq.);
2– gündüz işığından sonra (3 dəq.); 3– civə lampası ilə
ışıqlandırılmadan (10 san.) sonra.

Axırıncı pik, həmçinin, NN-nin qaynama temperaturu 200–500°C intervalında olan fotoşüalandırılmış distillat fraksiyalarında da müşahidə edilmişdir. Bu göstərilən faktı verilmiş neftin bioloji aktivliyi (BA) ilə əlaqələndirməyə imkan verir.

Suraxanı neftinin karbohidrogen qalığında günəş şüası ilə 3 dəqiqə müddətində şüalandırılmadan sonra daha aşağı temperaturlu maksimumların intensivliyinin artması NN-nin karbohidrogen qalığında da müşahidə edilir. (şək.5.29, əyri 3). Naftalan neftinin karbohidrogen qalığını civə lampası ilə 10 san. şüalandırdıqdan sonra TKL maksimumlarının intensivliyi kifayət qədər böyüyür. 175°C -dəki TKL maksimumunun intensivliyi azalır ki, bu da fotoşüalandırılmış NN-nin BA-nın aşağı temperaturlu 65 və 105°C TKL maksimumları ilə əlaqədar olduğunu ehtimal etmək imkanını verir.

Suraxanı nefti ilə müqayisə edilmək məqsədilə götürülən digər neft ağır Abşeron neftidir. Göstərilən neftin karbohidrogen qalığının (>500°C) TKL-nın tədqiqi zamanı laboratoriya şəraitində işıqlanma halında üç zəif maksimum müşahidə edilmişdir: 55, 90 və 103°C (şək. 5.31, əyri 1-3).



Şəkil 5.31. Abşeron neftinin karbohidrogen qalığının (>500°C fr.) TKL əyriləri: 1– laboratoriya işığının təsirindən sonra (3 dəq.); 2– gündüz işığından sonra (3 dəq.); 3– civə lampası ilə işıqlandırıldıqdan (10 san.) sonra

Abşeron neftinin ağır karbohidrogen qalığında maksimumların aşağıtemperaturlu spektral sahəyə doğru sürüşməsinə [359], Suraxanı və Naftalan neftlərindən fərqli olaraq, ehtimal ki, maksimumların 105 və 110⁰C parçalanmasını bu neftin karbohidrogenlərinin daha yüksək molekul kütləsinə malik olması ilə əlaqələndirmək olar. Cıvə lampası və gündüz işığı ilə şüalandırıldıqdan sonra göstərilən maksimumların intensivliyi artır. Maksimumun intensivliyinin artması daha çox 103⁰C temperaturda baş verir. Abşeron nefti qalığı üçün laboratoriya işıqlanması şəraitində müşahidə edilən TKL maksimumları, həm də, Suraxanı nefti qalığında qeydə alınır. Bu tədqiq edilən neft qalıqlarının təcrübə üçün hazırlanması zamanı onların laboratoriya işıqlanması şəraitində işıq enerjisini udduğunu göstərir ki, bu da TKL maksimumlarının meydana çıxması üçün kifayətdir.

Yuxarıda göstərilənlərin təsdiq edilməsi üçün laboratoriyaya işıqlanmasından təcrid edilmiş xüsusi təcrübələr qoyulmuşdur. Bunun üçün Abşeron nefti qalığını şüalanmadan əvvəl və sonra TKL-i iki dəfə ardıcıl yazılmışdır: qızdırıldıqdan sonra nümunə küvetdən çıxarılmadan soyudulmuş və oksigen mühitində saxlanılmışdır. Birinci halda üç TKL maksimumu müşahidə edildiyi halda, ikinci halda iki TKL maksimumu qeydə alınmışdır. Bu təcrübələr nisbətən aşağı temperaturlu TKL maksimumunun (55⁰C) formalaşmasında oksigenlə termiki təsir zamanı generasiya olunan peroksid radikallarının əsas rol oynaması fikrini təsdiq edir.

Suraxanı, Abşeron və Naftalan neftlərinin ağır qalıqlarının TKL-nin tədqiqi üzrə aparılan təcrübələr (şüalanmadan əvvəl və sonra) temperatur maksimumlarına və intensivliklər nisbətinə görə bu neftlərin TKL-də bir çox oxşarlığın olduğunu göstərir [359]. Bu karbohidrogen qalıqları hibrid quruluşludur, onların əsas hissəsi tərkib və quruluşları yaxın zəif rabitəli C–H əlaqəsi olan komponentlərdən ibarətdir. Nəzərə alsaq ki, qatransızlaşdırılma və asfaltsızlaşdırılma proseslərindən sonra neft karbohidrogenlərinin tərkibi və strukturu daha yaxındır, onlar, həmçinin, bioloji aktiv maddə kimi istifadə oluna bilər. Aparılan təcrübələr

tədqiq edilən neftlərin bütün karbohidrogen qalıqlarının termokimyəvi lüminessensiyasının eyni mexanizmə malik olduğunu göstərir.

Neft karbohidrogenlərinə fotoşüalanmanın təsirinin tədqiqi öyrənilən neftlərin bir çox distillat fraksiyalarından fərqli olaraq, onların TKL maksimumlarının nisbətən aşağı temperaturlu spektral sahədə olduğunu göstərir. Elektron udmasına aid spektral sahədə həyəcanlandırılma zamanı generasiya olunan peroksid radikallarının rekombinasiyası nəticəsində alınan AK endoperoksidlərinin parçalanması nəticəsində görünən spektral sahəyə uyğun gələn işıq kvantı ayrılır. Beləliklə, bu bir çox neft karbohidrogenlərindən istifadə etməklə akkumulyasiya olunan işıq, o cümlədən, günəş enerjisi əsasında alternativ işıq mənbələrini yaratmağa imkan verir.

5.9. Mayefazalı oksidləşmə reaksiyalarında ağır neft qalıqlarının rolunun termokimyəvi lüminessensiya ilə tədqiqi

Məlumdur ki, daha aşağı temperaturlu TKL və bu zaman gedən oksidləşmə reaksiyası səmərəli atomar hidrogen donorunu saxlayan birləşmələrdə müşahidə edilir. Bu neft və neft məhsullarının tərkibinə daxil olub, mütəhərrik atomunu saxlayan bəzi AK-in mayefazalı oksidləşmə reaksiyalarında iştirak edərək, nisbətən aşağı temperaturlu TKL-in yaranmasına səbəb olduğunu göstərir. Müxtəlif yataq neftləri fraksiyalarının tərkibinə daxil olan AK-in tərkibinin və strukturunun analizi qaynama temperaturu böyüdükcə zəif hidrogen rabitəli komponentlərin miqdarının, həmçinin, daha az enerjili (40-420 kC/mol) C-C rabitəli fraqmentlərin artdığını göstərir [351].

Neftin daha yüksək qaynama temperaturlu fraksiyalarının karbohidrogenlərinin TKL böyük maraq kəsb edir. Bu karbohidrogenlər qaynama temperaturu $\sim >500^{\circ}\text{C}$ olan fraksiyaların tərkibinə daxildir və onların əsas hissəsini QAM təşkil edir. QAM effektiv oksidləşmə inhibitorlarıdır. Bu səbəbdən neft qalıqlarının tərkibinə daxil olan karbohidrogenlərin TKL-nın öyrənilməsi üçün onları ГOCT 11858-66 üzrə QAM-dan təmizləmək lazımdır.

İlk dəfə olaraq, Suraxanı və Balaxanı neftlərinin karbohidrogenlərinin öyrənilməsi üzrə TKL metodu ilə apardığımız tədqiqatlar vasitəsilə (neft yatağından asılı olmayaraq) göstərilən neftlərin otaq temperaturundan başlayaraq TKL fotonlarını səmərəli generasiya etməsi sübut edilmişdir.

Bu işdə qarşıya qoyduğumuz tədqiqatın məqsədi TKL metodu ilə maye fazalı oksidləşmə proseslərində neft əsaslı inisiatorlardan istifadə etməklə bəzi birləşmələrin oksidləşməsi reaksiyalarının temperaturunu aşağı salmaq olmuşdur. Çünki, hal-hazırda müxtəlif sənaye sahələrində, kənd təsərrüfatında, biologiyada, tibbdə və s. mayefazalı oksidləşmə yolu ilə çoxlu sayda maddələr alırlar. Onların yumşaq şəraitdə, az enerji sərf etməklə alınması aktual problemlərdən biridir.

Karbohidrogenlərin (RH) və onların törəmələrinin mayefazalı oksidləşmə reaksiyalarının mexanizmi yaxşı öyrənilmişdir: bu reaksiya zəncirvari radikal mexanizmi üzrə gedir və kifayət qədər yüksək temperaturda çoxmərhələli olur. Mülayim (orta) temperaturlarda isə reaksiyanın başlanğıc mərhələsində ROOH hidroperoksidinin yaranması baş verir.

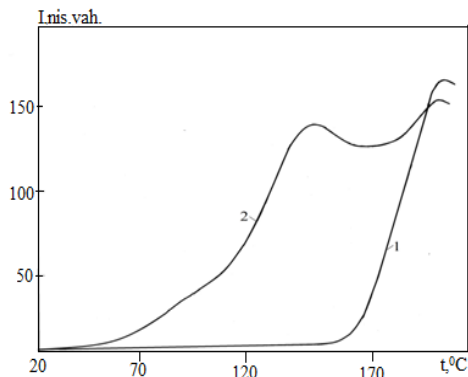
Üzvi birləşmələrin zəncirvari oksidləşmə reaksiyalarının xarakteri və onun temperatur intervalı C–H və C–C rabitələrinin əlaqə enerjisindən asılıdır. Məlumdur ki, bir çox təbii və bioloji aktiv birləşmələrin tərkibində bəzi C–H rabitələrinin enerjisi böyük deyil və mülayim temperaturlarda mayefazalı oksidləşmə prosesində onların asanlıqla qırılması və müxtəlif oksigentərkiibli birləşmələrin əmələ gəlməsi baş verir. Belə C–H rabitələrinə atomar hidrogen donoru olan zəif hidrogen əlaqəli bir çox üzvi birləşmələr malikdirlər. Belə birləşmələrə xüsusilə izoparafinləri, alkilnaftənləri, karkas və kondensasiya olunmuş naftenaromatik karbohidrogenləri, asetalları, efirləri, spirtləri, aldehidləri, ketonları, karbon turşularını və s. aid etmək olar. Bu birləşmələr molekulyar oksigen mühitində cüzi energetik təsirə məruz qaldıqda onların molekulunda R–H rabitəsi qırılaraq R• radikallarını generasiya edir

Qırılan rabitələrin və generasiya olunan tetraoksidlərin zəif rabitələrinin enerji fərqi hesabına enerji ayrılır və bu fərq təxminən 420 kC/mol bərabərdir. Belə enerji karbonil birləşmələrinin molekullarının və oksigenin həyəcanlanması üçün kifayətdir. Həyəcanlanmış molekulların bir hissəsi elektron keçidinin enerjisini şüa, yəni kimyəvi lüminessensiya ilə itirir ki, bu yalnız aralıq peroksid radikallarının generasiyasının deyil, həm də ekzotermik reaksiyaların elementar aktlarında elektron-həyəcanlanmış halların əmələ gəldiyini göstərir. Belə ki, kimyəvi enerjinin işıq enerjisinə çevrilməsi baş verir. Molekulyar strukturlarda sərbəst radikalların əmələ gəlməsinin ilkin mərhələsi ionlaşdırıcı radiasiyanın, UB- şüanın, istiliyin və s.-nin arastkəsilmədən təsiri hesabına baş verir.

Bir çox üzvi birləşmələri molekulyar oksigenin iştirakı ilə 200⁰C temperatura kimi qızdırdıqda KL müşahidə edilmişdir. Lakin zəncirvari reaksiya ilə əlaqədar olan oksidləşmə proseslərinin otaq temperaturundan başlayaraq kifayət qədər yüngül şəraitlərdə aparılması böyük maraq doğurur. Təəssüf olsun ki, belə birləşmələr və onların xammal mənbələri olduqca azdır.

Böyük xammal mənbələrinə malik olan neft və neft məhsullarının tərkibinə fiziki-kimyəvi xassələri böyük həddə dəyişən çoxlu sayda komponentlərin daxil olmasını nəzərə alaraq, bu komponentlərin arasından nisbətən aşağı temperaturu mayefazalı oksidləşmə reaksiyalarının inisiatorlarının axtarılıb tapılması məqsədilə təcrübələr aparılmışdır.

Tədqiqat obyektini kimi daha yüngül (170-270⁰C – vazelin yağı) və ağır (400-450 ⁰C – Suraxanı nefti) fraksiyalarından və >500⁰C Abşeron nefti qalığından istifadə edilmişdir. Aşağıda vazelin yağının TKL əyrisi verilmişdir (şək. 5.32).



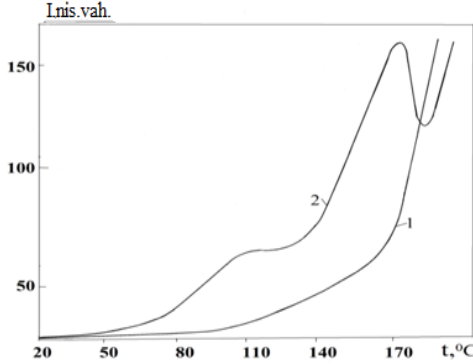
Şəkil 5.32. Vazelin yağına (170–270⁰C) Abşeron nefti qalığının > 500⁰C fraksiyası əlavə edilməzdən əvvəl (1) və sonra (2) TKL əyriləri

Geniş temperatur intervalında (20–150⁰C) bu yağın TKL əyrisində maksimumlar qeydə alınmır. Maksimumlar yalnız 165⁰C temperaturdan başlayaraq qeydə alınır və 218⁰C temperatura kimi intensivliyi kəskin artır, 218⁰C-də TKL maksimumu müşahidə edilir.

Başqa neft məhsullarına nisbətən vazelin yağının TKL maksimumunun yarımının kiçik olması bu maddədə yalnız birli və ikili karbon atomlarının C–H rabitələrinin olmasını göstərir. Bundan başqa, birli karbon atomunun C–H rabitəsinin qırılması ilə əlaqədar olan TKL maksimumları daha yüksək temperaturlarda meydana çıxır.

Neft qalıqları karbohidrogenləri ən azenerjili C–H rabitələrinə malik olduğu üçün, aşağı temperaturu mayefazalı oksidləşmə reaksiyalarının effektiv inisiatorları kimi xidmət edə bilər.

Bu fikri təsdiq etmək üçün vazelin yağına 0.2 % küt. Abşeron neftinin karbohidrogen qalığını əlavə etməklə TKL öyrənilmişdir (şək.5.32, əyri 2). Bu halda 90⁰C və 165⁰C temperaturlarda TKL maksimumları müşahidə edilir, daha aşağı temperaturu maksimumun formalaşması 20⁰C-dən başlayır. Oksidləşmə nəticəsində əmələ gəlmiş tetraoksidlərin parçalanması zamanı alınan işıqlanma TKL maksimumlarını yaradır.



Şəkil 5.33 Suraxanı neftinin (400–450⁰C) fraksiyasına Abşeron nefti qalığının > 500⁰C fraksiyası əlavə edilməzdən əvvəl (1) və sonra (2) TKL ayriləri

Həmçinin, Suraxanı neftinin 400-450⁰ C fraksiyasına inisiator kimi >500⁰C Abşeron nefti qalığı əlavə edilməklə TKL öyrənilmişdir (şək. 5.33). Bu fraksiyanın TKL ayrısında temperaturu >185⁰ C olan bir maksimum müşahidə edilir.

Lakin Abşeron neftinin karbohidrogen qalığı əlavə edildikdən sonra 20-180⁰C temperatur sahəsindəki TKL-in intensivliyi kifayət qədər artır, 105 və 170⁰C-də iki maksimum qeydə alınır.

Yuxarıda göstərilmiş neft fraksiyalarına başqa yataq neftləri (Naftalan, Balaxanı, Suraxanı) qalıqlarının karbohidrogenləri əlavə edilməklə də TKL tədqiq edilmişdir. Aşkar edilmişdir ki, bu karbohidrogenlər neft yatağından və neftlərin fiziki-kimyəvi xassələrindən asılı olmayaraq, bir qayda olaraq, götürülən fraksiyaların TKL intensivliyini artırır. Bu eksperimental faktlar, gördüyü kimi, istifadə etdiyimiz bütün neft qalıqları komponentlərinin tərkiblərinin yaxın, həm də zəif C–H və C–C rabitəli hibrid quruluşlu olması ilə xarakterizə olunur. Belə birləşmələr molekulyar oksigenin iştirakı ilə zəif O–O rabitəli peroksidləri əmələ gətirir.

Neft məhsullarına cüzi miqdarda başqa neft məhsulunu əlavə etməklə TKL temperaturunun aşağı salınması və intensivliyinin artırılması, nəinki, praktiki, həm də böyük nəzəri əhəmiyyətə malikdir. Aşağı temperaturu maye fazalı oksidləşmə reaksiyalarının effektiv inisiatorları kimi ağır neft qalıqlarından ayrılmış karbohidrogenlərdən istifadə edilməsi, neftin bioloji aktivliyi ilə əlaqədar olan TKL intensivliyinin artırılmasına, termooksidləşmə proseslərinin temperaturunun aşağı salınma effektivliyinin məqsədyönlü şəkildə tənzimlənməsinə imkan verən üsulların işlənib hazırlanması üçün böyük imkanlar yaradır.

Beləliklə, müxtəlif neftlərin peroksid radikallarının generasiyası ilə əlaqədar olan yüksək temperaturu ($>185^{\circ}\text{C}$) TKL maksimumlarına malik aşağı və yüksəkqaynama temperaturu distillat fraksiyalarının TKL-nın öyrənilməsi üzrə alınan təcrübi nəticələr göstərir ki, onlara müxtəlif yataqların neft qalıqlarından ($>500^{\circ}\text{C}$) ayrılmış və radikalların generasiyasının inisiatorları olan karbohidrogenləri az miqdarda 10,2 % küt. əlavə edilməsi 20°C -dən başlayaraq TKL temperaturunun aşağı düşməsinə səbəb olur. Bu böyük xammal mənbəyinə malik olan neft qalıqları karbohidrogenlərinin yumşaq şəraitlərdə oksidləşmə reaksiyalarının effektiv inisiatorlarının olmasını göstərir.

5.10. Balaxanı xam nefti aromatik qrup karbohidrogenlərinin foto- və termoluminessensiyası və onların oksidləşmə proseslərinin mərhələləri

ANQ-nın spesifik xüsusiyyətləri (distillat fraksiyalarından fərqli olaraq daha mürəkkəb tərkibə və struktura malik olub, fiziki-kimyəvi xarakteristikalarının geniş diapozonda dəyişməsi və s) onlardan görünən luminessensiyaya malik olan lüminforlar, işıq enerjisinin akkumulyatorları, üzvi birləşmələrin parça-

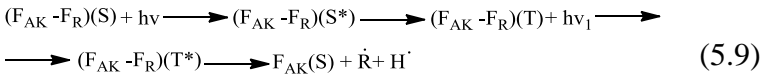
lanma sensibilizatorları, işıq stabilizatorları, kapilyar defektoskopiya penetrantları, polimerlər üçün lüminessent boyalar, fotoxrom materiallar və s. kimi istifadə edilməsinin yeni imkanlarını açır.

Spektral-lüminessent xassələrin mexanizmlərinin izah edilməsi üçün tərkibi yalnız AK-dan ibarət olan neft sistemləri böyük rol oynayır. Bu zaman tərkibində üç və daha çox həlqəli AK-ı saxlayan və görünən lüminessensiyaya malik olan AK-lar böyük praktiki məna kəsb edir.

Apardığımız tədqiqatların nəticəsində ilkin neft məhsullarında neftin AK-in, praktiki olaraq, əsasən alkiləvəz olunmuş karbohidrogenlərdən ibarət olduğu təyin edilmişdir. Burada əvəz olunmamış AK-lar az miqdardadır. Qeyd etmək lazımdır ki, lüminessensiyanın rənginin dəyişməsində əvəzedicilər böyük rol oynayır. Ağır Balaxanı xam neftinin I–IV qr.AK əsasında olan lüminoforların əksəriyyəti mavi, firuzə və sarı rəngli lüminessensiya işığını verirlər. Lakin bir çox neft lüminoforları kimi, bu lüminoforlar da foto- və termiki çevrilmə proseslərinə məruz qalırlar, bu onların lüminessensiyasının intensivliyinin azalmasına gətirir. Bu səbəbdən biz ağır Balaxanı xam neftinin I–IV qr.AK qruplarının foto- və termiki oksidləşməsi proseslərini kimyəvi lüminessensiya - TKL və FTKL metodları ilə tədqiq etmişik. Göstərilən karbohidrogen qruplarının termiki oksidləşməsinin xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, onlarda əvəzediciyə məxsus α -karbon atomuna aid C–H rabitəsinin enerjisi aromatik nüvələrin miqdarı artdıqca azalır. Termiki oksidləşmədən fərqli olaraq, fotosüalandırılmış AK-da aromatik nüvələrin kondensasiya dərəcəsi artdıqca onların triplet halının enerjisi azalır, bu da alkil zəncirinə ötürülən enerjinin azalmasına və sistemin fotooksidləşmə dərəcəsinin zəifləməsinə səbəb olur. Bu xüsusiyyət yuxarıda göstərilən AK qruplarına edilən termiki və fototəsirlərlə əlaqədardır və bu zaman baş verən oksidləşmə onların kimyəvi lüminessensiyasının xarakterinə təsir edir.

Ağır Balaxanı neftinin I–IV qr.AK-nın civə lampası (PRK-2) ilə şüalandırılması zamanı UBİ-1 (buraxma oblastı: 240-400 nm) işıq filtrindən istifadə edilmişdir. Bu neftin I qr. AK görünən spektral sahədə lüminessensiya vermir, II qr.AK göy-mavi rəngli zəif lüminessensiya verdiyi halda, III və IV qr. AK-lar, uyğun olaraq, intensiv firuzə və sarı rəngli lüminessensiya işığına malikdirlər.

Yuxarıda § 5.4-də fotoşüalanmanın ağır neft qalıqlarının fotolüminessensiyasına təsir mexanizmi müzakirə edilmişdir. Lakin, tədqiq etdilərən sistemin yalnız alkiləvəzolunmuş AK-dan ibarət olduğunu nəzərə alsaq, onda molekul daxili enerji ötürülməsi baş verir, reaksiyanı belə yazmaq olar:



burada, F_{AK} – AK fraqmenti, F_R – alkil fraqmentidir.

Ağır Balaxanı xam neftinin I–IV qr.AK komponentlərinin TKL və FTKL-nın öyrənilməsi üzrə aparılan tədqiqatlar həm maksimumların sayının, həm də onların intensivliklərinin fərqli olduğunu göstərir (cə.d. 5.16).

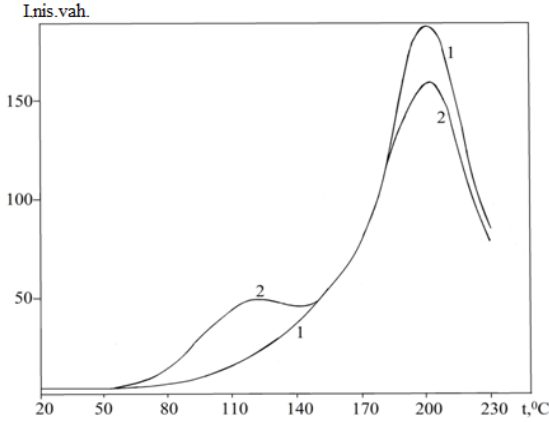
Cədvəl 5.16 -dan və şəkl. 5.34 və 5.35-dən görüldüyü kimi, bu qrupların TKL-nə foto təsirdən sonra onun intensivliyi azalır və yeni FTKL maksimumu (120 °C) əmələ gəlir. Bütün AK qrupları üzrə yalnız bir FTKL maksimumu müşahidə edildiyi halda, TKL maksimumların sayı birdən üçə kimi dəyişir. Bu qruplar, nəinki, TKL maksimumlarının sayına, həm də, onların intensivliklərinə görə bir-birindən fərqlənirlər. I və III qr. AK komponentlərinin TKL maksimumlarının sayının dəyişməsi səbəbinə aşağıda baxılacaqdır.

**Ağır Balaxanı xam neftinin I-IV aromatik qrup komponentlərinin
TKL və FTKL**

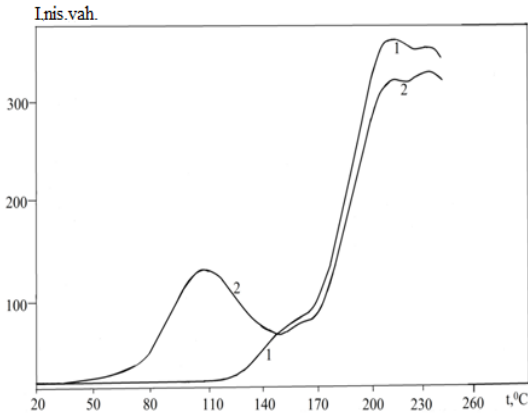
AK qrupları	KL maksimumlarının yeri, °C		TKL maksimumlarının intensivliyi	Fotoşüalanmadan sonra TKL maksimumların intensivliyinin dəyişməsi
	TKL	FTKL		
Iqr. AK		120	zəif	artma
	206	206	zəif	azalma
	218	218	zəif	azalma
	254	254	zəif	azalma
IIqr. AK		120	Orta	artma
	197	197	Orta	azalma
IIIqr. AK		120	Güclü	artma
	172	172	orta	azalma
	230	230	güclü	azalma
	251	251	güclü	azalma
IVqr.AK		120	Güclü	artma
	213	213	güclü	azalma
	256	256	güclü	azalma

Ağır Balaxanı neftinin I–IV qr. AK komponentləri üçün TKL və FTKL üzrə alınan nəticələrin analiz edilib neftin təkrar emal məhsulları üçün olan nəticələrlə müqayisəsi onların xüsusiyyətlərinin izah edilməsi üçün bir neçə faktın nəzərə alınmasının vacib olduğunu göstərir. Bunlardan biri bu maddələrin tərkibin dəki müxtəlif sinif üzvi birləşmələrlə, digəri isə termiki və fototermiki oksidləşmə prosesi zamanı molekulyar oksigenin iştirak etdiyi mərhələlərin miqdarı ilə əlaqədardır. KKAQ və APQ-nın tərkibində parafin-naften, aromatik, olefin karbohidrogenlərinin sayı FTKL maksimumlarının sayına uyğundur və hər

bir üzvi birləşmə sinfinin oksidləşməsinin özünəməxsus temperatur oblastı vardır. Bu, həm də, bütün qrup AK-lar üçün olan FTKL-rə aiddir.



Şəkil 5.34 Ağır Balaxanı xam neftinin II qr.AK komponentinin TKL (1) və FTKL (2) Ekspozisiya müddəti 10 san



Şəkil 5.35 Ağır Balaxanı xam neftinin III qr.AK komponentinin TKL (1) və FTKL (2). Ekspozisiya müddəti 10 san

Qrupların sayının və qaynama temperaturlarının dəyişməsinə baxmayaraq, geniş temperatur intervalında yalnız bir FTKL maksimumu (120°C) qeydə alınır. Bununla belə, üzvi birləşmələrin sayı ilə FTKL maksimumları arasında uyğunluğun olmasına baxmayaraq, TKL müşahidə edilmir. Eyni üzvi birləşmələrlə xarakterizə olunan dörd qrup AK da maksimumların sayı 1-3 kimi dəyişir. I–III, IV, II qrup AK-lar üçün TKL maksimumlarının sayının FTKL maksimumlarının sayına nisbəti, uyğun olaraq, 3, 2, 1-dir.

Neftin ikinci emal məhsulları və xüsusən də, onların əsasında alınan lüminoforlar üçün müşahidə edilən bir TKL maksimumu FTKL üçün olan maksimumların 3 sayından kifayət qədər azdır.

Ağır Balaxanı neftinin I–IV qr. AK üçün TKL və FTKL üzrə alınan nəticələrin neftin ikinci emal məhsullarından alınan uyğun nəticələrə oxşar olmamasının izah edilməsi üçün fotosüadan əvvəl və sonra termiki oksidləşmə prosesində oksidləşmə zamanı istifadə olunan həll olunmuş oksigenin sərf edilməsi mərhələlərini nəzərə almaq lazımdır. Neftin təkrar emal məhsullarında oksidləşmə prosesində həll olmuş oksigen əsasən 3 FTKL maksimumunun formalaşmasına, qalanı isə daha bir yüksəktemperaturlu TKL maksimumunun yaranmasına sərf olunur. Neftin ikinci emal məhsullarının yüksəktemperaturlu TKL maksimumlarının miqdarının nisbətən az olmasının ikinci səbəbi AK əvəzedicilərinin əsasən qısa alkil qruplarından ibarət olması və az miqdarda olefinlərin olmasındadır.

TKL maksimumlarının sayının dəyişməsi də böyük maraq doğurur, bu II qr. AK üçün daha az, I və III qr. AK-lar üçün daha çoxdur (cəđ. 5.16, şək.5.33 və 5.34). I–IV qr. AK-ın udma spektrlərinin öyrənilməsi (III Fəsil, §3.10) göstərir ki, II qrup AK komponentində TKL maksimumlarının sayının kəskin azalmasının səbəbi bu komponentdə fenantren karbohidrogenlərinin (257 nm) olmasıdır. Tritsiklik karbohidrogenlər sırasında triplet halında ən böyük yaşama müddətinə (3.1 san.) malik olan fenantren karbohidrogenləri laboratoriyada zəif işıqlanmanın təsiri altında fotokimyəvi proseslərin getməsinə səbəb olur.

Molekulyar oksigenin iştirakı ilə fenantrenin fotoksidləşməsinin nəticəsində tsiklik peroksidlər və xinonlar əmələ gəlir ki, bu fenantren karbohidrogenlərinin qatılığının azalmasına, həmçinin, TKL maksimumlarının sayının aşağı düşməsinə səbəb olur.

Ağır Balaxanı xam neftinin I–V qr. AK-nın udma spektrlərindən görüldüyü kimi, III, IV qr. AK-da fenantren karbohidrogenlərinə aid udma zolaqları II qr. AK-ya uyğun gələn udma zolaqlarına nisbətən daha intensivdir. Eyni zamanda, III və IV qr. AK-da əvəz olunmuş antrasen karbohidrogenlərinə məxsus udma zolaqları ($\lambda_{\text{mak.}} = 380, 400 \text{ nm}$) qeydə alınır. Bu zaman, çox ehtimal ki, enerji fenantren karbohidrogenlərindən antrasen karbohidrogenlərinə ötürülərək, onların həyacanlanmış halının yaşama müddətini azaldır. Bunun III və IV qr. AK-da II qr. AK-ya nisbətən TKL maksimumlarının sayının artmasının əsas səbəblərindən biri olduğu ehtimal olunur. II qr. AK-ya nisbətən I qr. AK-da bir neçə TKL maksimumunun müəyyən edilməsi, öyrənilən AK qruplarının TKL-lərinə təsir edən daha bir naməlum mexanizmin olduğunu göstərir.

Bu qrupların TKL intensivliklərinin dəyişməsi fotolüminissensiya intensivliyi ilə kimyəvi lüminissensiya arasında müəyyən korrelyasiyanın olması ilə xarakterizə olunur. Aşkar edilmişdir ki, IV qr. AK-da TKL və FTKL maksimumlarının intensivliyi təxminən III qr. AK-kı kimidir, bu onun parlaq fotolüminissensiyaya malik olması ilə uyğunlaşır [360, 361].

Beləliklə, hal-hazırkı işdə aparılan eksperimentlər sayəsində alınan nəticələr göstərir ki, böyük xammal mənbəyi və parlaq fotolüminissensiyaya malik olan ağır Balaxanı neftinin III və IV qr. AK-ı əsasında naqilsiz və istiliksiz “soyuq” işıq mənbələri hazırlamaq olar.

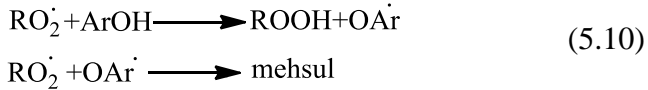
5.11. Balaxanı xam nefti qalıqları karbohidrogenlərinin fotooksidləşməsinə antioksidantların təsirinin kimyəvi lüminissensiya ilə tədqiqi

Məlumdur ki, üzvi birləşmələrin oksidləşməsi, o cümlədən, Günəş işığının təsiri altında baş verən fotooksidləşmə prosesləri bir çox hallarda arzu olunmaz və zərərliyə. Bu səbəbdən oksidləşmə prosesinin sürətinin azaldılması üçün antioksidantlardan istifadə edilir.

Neft karbohidrogenləri molekulyar oksigenlə uzunmüddətli təmasda olduqda həm onların fotolüminissensiyasının, həm də, bu karbohidrogenlərin udduğu işıq enerjisinin dənən akkumulasiyasının səmərəliliyi azalır. Bu xüsusilə fotooksidləşmə prosesi zamanı baş verdiyindən onların antioksidantlarla stabilləşdirilməsi məsələsi qarşıya çıxır. Göstərilən məsələnin həlli zamanı istifadə edilən TKL və FTKL üsulları antioksidantların səmərəliliyinin və onların qeyri-izotermiki qızdırılması zamanı temperatur asılılıqlarının ekspres təyini üçün ən həssas, sadə, yüksək dəqiqliyə malik və olduqca səmərəli metodlardır.

Neft komponentlərinin ayrı-ayrı karbohidrogenlərinə antioksidantların təsir mexanizminin öyrənilməsi üçün oksidləşmə prosesinin əsas mərhələlərinə nəzər yetirək (§5.4). PNK-nın (RH) oksidləşməsi zəncirvari mexanizmlə baş verir. Bu karbohidrogenlərin FTKL zamanı reaksiyalarda iştirak edən R[•] radikalı, həm də, fotosüalanma prosesində əmələ gəlir və reaksiyaların sxemi dəyişməz qalır. Lakin aromatik karbohidrogenlərin fotooksidləşməsinə antioksidantların təsir mexanizmi onların tərkibindən və strukturundan asılıdır. Strukturda mütəhərrik hidrogen atomlarının mövcud olması (əvəzolunmuş flüorenlər, tetralinlər, indanlar, asenaftenlər və s.), praktiki olaraq, radikal mexanizmi ilə gedən reaksiyalarının sxemini dəyişmir. Eyni zamanda sistemdəki üç- və daha yüksəkhəlqəli kondensasiya olunmuş AK-ın sərbəst radikalının iştirakı olmadan oksidləşməsi molekulyar mexanizm üzrə gedir.

Termo- və fotooksidləşmə zamanı RO_2^{\bullet} radikallarının əmələ gəlməsinin qarşısını maddəyə aromatik antioksidantlar əlavə etməklə ($ArOH$) almaq olar, bunlar aşağıdakı iki mexanizmlə təsir edir:



İnhibitorların antioksidant aktivliyinin ölçüsü kimi onların KL-nı söndürmə dərəcəsi götürülür.

Balaxanı xam nefti qalığı ($>500^{\circ}C$) karbohidrogenlərinə tsikloheksilfenol və 3-metilheksen-3-izopropil fenol əlavə edildikdən əvvəl və sonra TKL əyrisində zəif maksimumlar (60 və $90^{\circ}C$) qeydə alınmışdır. Təcrübə zamanı nümunələr qaranlıq mühitdə xüsusi olaraq hazırlandıqda bu maksimumlar aradan çıxır ki, bu da qeydə alınan maksimumların laboratoriya işıqlanmasının təsiri altında yarandığı fikrini deməyə əsas verir. Laboratoriya işıqlanması təsir edən nümunələrə 0.5% antioksidant əlavə etdikdən sonra yazılan TKL əyrisində 60 və $90^{\circ}C$ maksimumlarının intensivliyi kifayət qədər azalmış olur.

Zəif laboratoriya işıqlanması olduqda hər iki antioksidantın təsiri eynidir. FTKL intensivliyinin artırılması məqsədilə nümunələri civə lampasının işığı ilə 20 san. müddətində şüalandırıldıqda FTKL maksimumlarının 60 və $90^{\circ}C$ temperaturlarda intensivliyi kifayət qədər artır. Lakin nümunəyə antioksidantların əlavə edilməsi FTKL maksimumlarının intensivliyinin olduqca aşağı düşməsinə səbəb olur. Lakin şüalanmanın dozasını artırmaqla intensivliyin düşməsinə kompensasiya etmək və göstərilən sistemlərin işığa qarşı yüksək stabilliyini təmin etmək olar.

Apardığımız eksperimentlərin nəticəsində aşkar edilmişdir ki, yağlı Balaxanı nefti qalığı ($>500^{\circ}C$) karbohidrogenlərini gün-

düz işığı ilə 180 san. işıqlandırdıqda dönən akkumulyasiyanın kifayət qədər yüksək effektivliyini əldə etmək olur. Qeyd edək ki, günəş enerjisi akkumulyasiyasının analoji effektivliyi başqa neft yataqları qalıqlarının AK üçün də müşahidə edilmişdir.

Beləliklə, Balaxanı xam nefti misalında ANQ-nın aromatik karbohidrogenlərinin fotooksidləşmə prosesi tədqiq edilmiş və onun əsasında ikinci emal məhsullarından KKAQ və APQ-dən alınan lüminoforlara nisbətən daha stabil NL-nın alınması üçün antioksidantların təsir mexanizmi öyrənilmişdir.

Bu fəsilə Suraxanı və Balaxanı xam neftləri və onların adsorbsiya yolu ilə ayrılmış komponentlərində fotosüalanmadan sonra baş verən fotokimyəvi çevrilmələr, onların mexanizmləri UB-, İQ-, NMR- spektroskopiyaya və lüminessensiya metodları ilə tədqiq edilmiş, fotooksidləşmə prosesinin zamandan asılı olaraq kinetika öyrənilmiş və bu proseslərin mexanizmləri verilmişdir. Tədqiq edilən neft komponentlərinin spektral xarakteristikalarında baş verən dəyişikliklər araşdırılmış, uyğun gələn parametrlərin (aromatiklik dərəcəsi, şaxələnmə dərəcəsi və s.) qiymətləri hesablanmışdır. Göstərilən neftlərin karbohidrogen qalıqlarının həyəcənlanmadan sonra TKL və FTKL-nın intensivliklərinin artmasının fotooksidləşmə prosesi və işıq enerjisinin akkumulyasiyası ilə əlaqədar olması müəyyənləşdirilmişdir. Aşkar edilmişdir ki, xam neftlərin ağır AOK-ın (III və IV) və onların ANQ-nın əsasında daha stabil NL-nı almaq və soyuq işıq mənbələrini işləyib hazırlamaq mümkündür. Maye fazalı oksidləşmə inisiatorlarından istifadə etməklə oksidləşmə yolu ilə az enerji sərf etməklə yumşaq şəraitdə bəzi məqsədyönlü maddələrin alınmasının mümkün olması göstərilmişdir.

5.12. Xam neftlərin foto- və termofotooksidləşməsinin nəticəsində onların tərkibində gedən kimyəvi çevrilmə proseslərinin araşdırılması sahəsində alınan ən mühüm nəticələr və neftlərin tətbiq sahələrinin araşdırılması

İlk dəfə olaraq, maye adsorbsiyalı xromatoqrafiya üsulu ilə karbohidrogen qrup tərkiblərinə ayrılmış Suraxanı və Balaxanı yataq neftlərinin fiziki-kimyəvi, spektral-lüminessent və termiki xassələri, strukturları müasir, yüksəkhəssaslıqlı cihazların köməyi ilə tədqiq edilmiş və onların əsasən mono-, di- və trialkiləvəzölunmuş aromatik karbohidrogenlərdən ibarət olduğu müəyyən edilmişdir. Aşkar edilmişdir ki, aromatik qrup karbohidrogen komponentləri üçün ən çox ehtimal olunan quruluş alifatik əvəzləyiciləri C₁₂-dən çox olmayan kondensləşmiş bi- və tritsiklik naften-aromatik strukturlar sayıla bilər.

Aparılan spektral tədqiqatlar yağlı və ağır Balaxanı quyu neftlərinin udma spektrlərinin “qırmızı” sərhədinin 700 nm-ə kimi davam etdiyini göstərir. Hər iki neftin AQK-nın qrupların sıra sayı artdıqca aromatiklik əmsalı və şaxələnmə dərəcəsi böyüyür. Balaxanı neftinin izoquruluşlu AK-nın miqdarı Suraxanı neftindəkindən çoxdur. Balaxanı yağlı neftində PK (82,1%) üstünlük təşkil etdiyi halda, Suraxanı yüngül neftində NK-lar daha çoxdur (56,2%). Göstərilən neftlərdə, həmçinin, tsikloheksan, tsiklopentan və onların homoloqları, dekalın, xolestan, stiqmas-tan, hopan birləşmələri də aşkar edilmişdir.

Müəyyən edilmişdir ki, tədqiq etdiyimiz neftlər və onların aromatik komponentləri tərəfindən udulan işıq kvantlarının enerjisi kaskad şəklində aşağı molekullu AK-dan yüksək molekullu AK-a ötürülür və vizual olaraq sonuncunun lüminessensiya işığı müşahidə edilir. Bu neftlər dəyişkən lüminessensiya xüsusiyyətinə malikdirlər ki, bu da onların tətbiq sahələrini genişləndirir.

Suraxanı və Balaxanı xam neftlərinin aromatik qrup karbohidrogenlərinə ultrabənövşəyi şüalarla təsir etdikdə hər iki neftdə oksidləşmə prosesi aşağıdakı ardıcılıqla gedir: I qr.AK > II qr.AK > III qr.AK > IV qr.AK. Şüaların fotokimyəvi təsiri nəticəsində bu qrup karbohidrogenlərdə hidrogen atomlarının paylanma balansını tənzimləmək mümkündür. Bu eksperimental fakt praktiki əhəmiyyət kəsb edir və texnoloji sxemlərdə istifadə oluna bilər.

Fotooksidləşmədən sonra xam neftlərin spektral xarakteristikalarında ciddi dəyişikliklər baş verdiyi aşkar edilmişdir: şüalanma müddəti artdıqca AK-ın oksidləşməsi nəticəsində udma spektrləri hipsoxrom və batoxrom olaraq sürüşür, yeni udma maksimumları əmələ gəlir və ən yüksəkenerjili udma zolağının (benzol karbohidrogeninə uyğun) optiki sıxlığı artır. Yeni əmələ gələn birləşmələr (xionlar, endoperoksidlər və s.) üçün reaksiyaların mexanizmləri verilmiş və karbonil qruplarının optiki sıxlığının zamandan asılılığına əsasən oksidləşmə prosesinin dinami- kası öyrənilmişdir.

Fotoşüalanmış Suraxanı və Balaxanı xam neftlərinin karbohidrogen qalıqlarının TKL və FTKL maksimumlarının intensivliklərinin artmasının fotooksidləşmə və işıq enerjisinin akkumuliyası ilə əlaqədar olduğu müəyyən edilmişdir. Xam neftlərin ağır qruplarının aromatik karbohidrogenləri əsasında alınan NL-1 neftin ikinci emal məhsullarından alınan NL nisbətən daha stabildir və zəhərliliyi azdır. Yüngül AQK-dan mayefazalı oksidləşmə proseslərində az enerji sərf etməklə yumşaq şəraitdə bəzi məqsədyönlü maddələrin alınmasında fotosensibilizator kimi istifadə etmək olar.

Suraxanı və Balaxanı xam neftləri və onlardan ayrılmış AQK-dan müxtəlif sənaye sahələrində (neft kimya, əzcaçılıq və s.) xammal kimi tətbiq olunan karbohidrogenlərin alınması üçün istifadə etmək məqsədəuyğundur.

Ağır Suraxanı və Balaxanı xam neftlərindən ayrılan III və IV qr.AK və ağır neft qalıqları (ANQ) rəngli-lüminessent, kapilyar defektoskopiya sahəsində tətbiq olunan NL-nın alınmasında istifadə oluna bilər (NL-nın tətbiqinə dair sınaq aktı mövcuddur).

5.13. Asfaltenlərdə oksidləşmə prosesləri

Məlumdur ki, elektron paramaqnit rezonansını (EPR), əsasən, asfaltenlərin kondensasiya olunmuş aromatik strukturundakı sərbəst karbon rabitələri yaradır. Temperaturun artması (380°C-dən yuxarı), ultrabənövşəyi şüanın təsiri və mexaniki emal prosesinin nəticəsində maddədəki sərbəst radikalların sayı artır, yəni oksidləşmə prosesi sürətlənir. İşıq enerjisinin təsiri altında qətran və asfaltenlərdən sərbəst radikalların əmələ gəlməsinin sxemi aşağıdakı kimidir:

Əmələ gələn sərbəst radikallar molekulyar oksigenlə qarşılıqlı təsirdə olduqda peroksid radikalları, hidroperoksidlər və sonra yüksəkmolekullu mürəkkəb birləşmələr yaranır.

Parafin sırası karbohidrogenlər sərbəst radikalların sayının azalmasına gətirir. Oksidləşmiş bitumun molekulyar çəkisi artdıqca və oksidləşməsi dərinləşdikcə EPR signalının intensivliyi artır ki, bu asfaltenlərin miqdarının və sərbəst radikalların sayının artması ilə izah olunur. Qeyd etmək lazımdır ki, krekinq-bitumlarda sərbəst radikalların sayı həmin markadan olan oksidləşdirilən bitumdakı sərbəst radikalların sayından çoxdur. Əgər oksidləşmiş “БН-II” markalı bitumda sərbəst radikalların sayını (miqdarını) 100 götürsək, “БН-III” və «БН-IV» onun sayı, uyğun olaraq, 170 və 180, uyğun markaların krekinq-bitumlarında isə 175 və 200-dür.

FƏSİL VI

FOTOOKSIDLƏŞMƏ PROSESLƏRİNİN QARŞISININ ALINMASI ÜÇÜN APARILAN TƏDQIQATLAR

6.1. Politsiklik aromatik karbohidrogenlərlə çirklənmiş mühitlərin təmizlənməsi

PAK-la çirklənmiş mühitlərin (torpaq, su və s.) bu zəhərli maddələrdən təmizlənməsi üçün müxtəlif metodlar işlənib hazırlanmışdır ki, bunlardan biri də [362] işinin müəllifləri tərəfindən aparılan eksperimental tədqiqatlara əsaslanır. Bu işdə yeddi politsiklik aromatik karbohidrogenin (flüoren, antrasen, fenantren, piren, fluoranten, benzo(a) piren, benzo (ghi) perilen) ozonlaşdırılması və təkmil -ləşdirilmiş oksidləşmə (AOP) proseslərinin kinetikasi öyrənilmiş və ozonlaşdırma prosesinin neytral mühitlər üçün xüsusilə effektiv olduğu müəyyən edilmişdir.

Təkmilləşdirilmiş H_2O_2 / UB oksidləşmə prosesi tətbiq edilməklə üç PAK-in (benzo [a] piren, xrizen, flüoren) strukturunun pozulması tədqiq edilmişdir: reaksiyaların sürətinə pH-ın, hidrogen peroksidin ilkin konsentrasiyasının və reaksiya prosesində radikallarla reaksiyaya girən maddələrin təsirləri öyrənilmişdir [363]. Hidrogen peroksidin optimal konsentrasiyası olduqda (təqribən 0,01 M) neytral və turş mühitlərdə oksidləşmənin daha sürətlə getdiyi müəyyən edilmiş və benzo [a] piren və xrizen olduğu halda oksidləşmə prosesinin radikal mexanizmlə getdiyi aşkar edilmişdir (fluoren halında prosesin mexanizmi aşkar edilməmişdir). Lakin [364] işində fluorenin birbaşa fotolizlə oksidləşməsi və reaksiyanın radikal xarakterli olduğu, fenantrenin birbaşa ozonlaşdırma və fotolizlə oksidləşdiyi, asenaftenin isə, əsasən, birbaşa ozonlaşdırmaqla oksidləşdiyi müəyyən edilmişdir.

[365] işində üzvi matrisaların politsiklik aromatik karbohidrogenlər və onların törəmələrinin fotodeqrataasiya sürətinə təsiri tədqiq edilmişdir. Müəlliflər aerozollarla əlaqədar olan müxtəlif üzvi birləşmə siniflərinin iştirakı ilə toluolda həll edilmiş benz

[a] antrasen, benz [a] piren və s. PAK birləşmələrinin fotolizi üçün maye fazalı fotoreaktordan istifadə edilir. Müəyyən edilmişdir ki, PAK-dan təmizlənmə sürəti əlavə edilən həllolmuş maddələrdən asılıdır. Bu tədqiqatın nəticəsində PAK-ın fotodeqratasiyası üçün metoksifenolların, aromatik ketonların, xinonların, furanların və əvəz olunmuş benzaldehydlərin effektiv promotorlar olduğu aşkar edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, karbon turşuları və karbohidratların bu prosesə kifayət qədər təsirləri yoxdur. Bu tədqiqatda bir neçə rəqib mexanizmdən istifadə edilmişdir: sərbəst radikal reaksiyaları, fotohəyəcanlanmış molekulların həlledicidən hidrogen atomlarını qopartması kimi başlanan proseslər, triplet haldan olan reaksiyalar və singlet oksigenin iştirakı ilə olan reaksiyalar. Bir sıra tədqiqatlarda lazımi ekoloji səthlərə adsorbsiya olunmuş həcmli PAK təbəqələrinin fotodeqratasiyası ilə üzvi həlledicilərdə həll edilmiş analoji PAK-ın fotokimyası müqayisə olunmuşdur. Silikagel üzərinə adsorbsiya olunmuş perilen şüalandırılaraq 320-580 nm dalğa uzunluğu intervalında bərk hissəciklər modeli kimi tədqiq edilmişdir. Bu halda müşahidə edilən əsas məhsullar 1,12-perilendion və 3,10-perilendiondur. Alınan nəticələr fotodeqratasiya prosesində paralel olaraq iki mexanizmin iştirak etdiyini ehtimal etməyə imkan verir: bunlardan biri fotohəyəcanlanmış perilen vasitəsilə enerjinin ötürülməsi (singlet oksigenin 1O_2 iştirakı ilə) prosesi, digəri isə perilenin kation-radikalının iştirakı ilə olan prosesdir. Sonuncu mexanizm həll olunmuş məhlullarda müşahidə olunmadığı üçün, o yalnız adsorbsiya olunmuş perilen üçün unikaldir. Uyğun nəticələr, həmçinin, benzo [e] piren üçün də alınmışdır: dion, diol və hidroksi fotoməhsulları heksan məhlulunda deyil, təbəqədə alınmışdır. Bu nəticələr PAK-ın fotodeqratasiya mexanizminin ətraf matrisaya qarşı həssaslığını təsdiq edir. PAK-ın kation-radikallarının fotodeqratasiyada iştirakı aktivləşdirilmiş silisium dioksid səthindəki pirenin fotodeqratasiyası zamanı (300 nm) müşahidə edilmişdir. Bu prosesdə əsas fotoməhsullar olaraq 1,6- və 1,8- dihidroksipiren alınır.

Stabil üzvi çirkləndirici birləşmələrin parçalanmasında və qiymətli üzvi kimyəvi maddələrin seçici olaraq çevrilməsində havanın molekulyar oksigeninin və TiO_2 -nin iştirakı ilə fotokatalitik oksidləşmə prosesləri on illərdir ki tədqiq edilir. Geniş tədqiqatların aparılmasına baxmayaraq, reaksiyalar mürəkkəb xarakterli olduğundan bu proseslərin mexanizmi, hələ də, tam öyrənilməmişdir

6.2. Fotooksidləşmə proseslərinin suyun təmizlənməsinə tətbiqi

Ozonun suyun təmizlənməsində tətbiqinin 1906-cı ildən etibarən Fransada başlanılması, içməli suyun təmizlənməsi üçün dezenfeksiya və oksidləşmə üçün istifadə edilən klassik metodlar, təkmilləşdirilmiş oksidləşmə prosesləri (UB-şüa + ozon, hidrogen peroksid və ya yüksək pH) və s.haqqında [366] işinin müəllifləri tərəfindən məlumatlar verilir.

Çirkab (kanalizasiya) sularının zərərli üzvi çirkləndiricilərdən təmizlənməsi üçün müxtəlif metodlar mövcuddur [367]. Lakin bir çox müəssisələrdə çirkab sularının təmizlənməsi üçün texnoloji sxemlərə koaqulyant və flokulyantlarla işlənilmə daxil edilir ki, bu da böyük miqdarda çöküntünün yaranmasına, duzun ümumi miqdarının artmasına səbəb olur. Bu zaman suyu əlavə təmizlənilmə pilləsindən keçirmədən ondan istifadə etmək olmur. Bu isə çirkab sularının təmizlənməsi üçün effektiv, rəşional texnoloji sxemlərin yaradılmasını tələb edir.

Qeyd etmək lazımdır ki, çirkab sularında mövcud olan toksiki, çətin oksidləşə bilən üzvi çirkləndiricilər sırasında müxtəlif sənaye sahələrində tətbiq olunan xlor-fenollar xüsusi yer tutur. Hal-hazırda çətin oksidləşə bilən üzvi çirkləndiricilərdən çirkab sularının təmizlənməsi üçün kombinə olunmuş oksidləşmə metodları (bu metodlar AOP – “Advanced Oxidation Processes” adlanır) tətbiq edilir. Bütün təkmilləşdirilmiş AOP oksidləşmə

prosesləri ümumi kimyəvi xüsusiyyətləri ilə xarakterizə olunurlar: oksidləşmə proseslərinin idarə edilməsində HO[•] radikalının yüksək reaksiyagirmə qabiliyyətindən mümkün olan qədər istifadə edilməklə suyun daha az miqdarda reaktiv çirkləndiricilərin minerallaşması hesabına tam təmizlənməsi [368]. Bu prosesdə əmələ gələn OH[•] radikalları ilə aktivləşdirilmiş oksigen molekulu yüksək reaksiyaqabiliyyətli hissəciklərlə mayefazalı zəncirvari mexanizm üzrə oksidləşmə reaksiyasına girir. Bu prosesdə hidrogen peroksidin parçalanmasında katalizator kimi əsas rolu dəmir birləşməsi oynayır.

[369] işində hidrogen peroksid Fe (II) ilə qarşılıqlı təsirdə olduqda nəticədə Fe (III)-ün fotoreduksiyası baş verir (436 nm, su mühiti). Müxtəlif şəraitlərdə aparılan “Fenton fotoreaksiyalarının” tədqiqinin sayəsində alınan nəticələr nəzərdə tutulan hipotezlə uyğunlaşır: Fe²⁺ və onun oksalat, sitrat və fosfat kompleksləri hidrogen peroksiddə effektiv bir şəkildə qarşılıqlı təsirdə olaraq su mühitində (pH 3-dən 8-ə kimi) HO[•] radikallarını əmələ gətirir. Fe (II) və H₂O₂ -nin iştirakı ilə olan bu tip reaksiyalar ətraf mühitdə oksidləşmənin əsas yoludur və çirкли suların təmizlənməsi üçün tətbiq oluna bilər. Bu işdə proses zamanı əmələ gələn keçid oksidantların təbiəti və səmərəliliyi qiymətləndirilir.

Suyu çirkləndirən iyirmi bir maddə [370] işinin müllifləri tərəfindən tədqiq edilmişdir. Bu maddələr UB-şüanın təsiri altında su suspensiyasında titan dioksid tozu ilə işlənmiş və nəticədə bütün hallarda üzvi materialın karbon dioksidə çevrildiyi müəyyən edilmişdir. Eksperimentlərdə şüa mənbəyi kimi civə lampasından, Günəş şüasından və qamma-şüalanmadan istifadə edilmiş və nəticələr bir-biri ilə müqayisə olunmuşdur və suyun təmizlənməsi üçün TiO₂ və Günəş işığından istifadə olunması təklif edilmişdir.

Yeraltı suların üzvi çirkləndiricilərdən təmizlənməsi üçün tətbiq edilən üsullardan biri [371] işində verilmişdir. Bu üsula görə UB/oksidləşmə prosesinin aparılması üçün UB-şüa ilə ya-

naşı ozon (O_3) və hidrogen peroksid (H_2O_2) kimi kimyəvi oksidləşdiricilərdən istifadə edilir. UB/oksidləşmə proseslərinin əksəriyyətində yüksək intensivlikli UB-şüa ilə hidrogen peroksidin birlikdə suyun üzvi birləşmələrdən təmizlənməsi üçün tətbiq edilməsinin nəticəsində karbon dioksid, su və uyğun minerallaşmış duzlar alınana kimi oksidləşmə prosesi gedir. UB-şüa ilə suyun birbaşa fotolizi zamanı şüa H_2O_2 ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq hidroksil radikallarını (HO^\bullet) əmələ gətirir. Bu radikallar yüksək reaksiyagirmə qabiliyyətinə görə yalnız flüordan geri qalır. Sonra hidroksil radikalları üzvi molekullara hücum edərək, ilkin üzvi birləşmənin strukturunun pozulmasına səbəb olur.

Digər tərəfdən, üzvi maddələrin strukturuna birbaşa təsir edən UB-şüa strukturda müəyyən rabitələri qıra və ya aktivləşdirər bildiyindən, bu molekul oksidləşməyə qarşı daha həssas olur. Kifayət qədər UB- enerji olduqda oksidləşmə prosesində yan məhsullar olaraq karbon iki oksid, su və uyğun gələn qeyri-üzvi duz alınır. Çirkli suyun tərkibindəki üzvi molekulun strukturundan asılı olaraq hidroksil radikalının reaksiya yolu birləşmə reaksiyalarından biri və ya ayrılma reaksiyaları və ya hər iki reaksiyanın eyni zamanda baş verməsi ola bilər ki, bu minerallaşmış son məhsulların yaranmasına səbəb olur.

Təbii su çirkləndiriciləri sırasında arsen və onun birləşmələri xüsusi yer tutur. Çay sularında onun miqdarı 0,2 mq/li-ə çata bilər [372]. Təbii və kanalizasiya sularında arsenin fotogenerasiya edilmiş yod məhlulunda təyini onun göstərilən məhlula damcı-damcı tökülməsinə əsaslanır ki, bu əlavə nümunə hazırlığı olmadan analiz aparmağa imkan verir [373], bu analizin vaxtınının xeyli azalmasına səbəb olur. Arsenin cərəyan gücünün dəyişməsinə əsaslanan metodla aşağı təyin edilmə həddi 0,01 mkq olduğu halda, uducu yuvada yodun generasiyasının dəyişmə müddətinin aşağı həddi 0,007 mkq-dır. Təqdim edilən metodla arsenin təyin edilmə həddi standart metodlarla təyin edilmə həddinə uyğun gəlir.

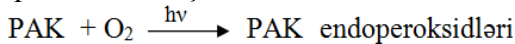
6.3. Oksidləşmə proseslərinin üzvi birləşmələrlə çirklənmiş torpaqların təmizlənməsi üçün tətbiq edilməsi

Kreozotla çirklənmiş torpaqda PAK-ın biodeqratasiyaya qarşı müqavimətini aradan qaldırmaq məqsədilə əlavə oksidləşmə qabiliyyətinin tədqiqi istiqamətində məqsədyönlü eksperimentlər aparılmışdır [374]. Burada model sistem kimi süni surətdə kreozot əlavə edilmiş qum və torfdan istifadə edilir. Müəyyən edilmişdir ki, ozonlaşdırma və fentonauyğun işlənilmə torpaqda PAK-ın parçalanmasının mümkün olan texnologiyalarından biridir. PAK-ın torpaqdan çıxarılması üçün olan Fenton işlənilməsi H_2O_2 /torpaq kütlə nisbətindən və əlavə edilən ikivalentli dəmir ionundan asılıdır. Aparılan tədqiqatların nəticəsində aşkar edilmişdir ki, kimyəvi oksidləşmənin quma tətbiq edilməsi sayəsində PAK-lar ondan yüksək səviyyədə çıxarılır və bu zaman daha az dozaya malik oksidləşdirici (ozon, hidrogen peroksid) tələb olunur. Bu prosesdə PAK rolu, həm də, torpağın matrisasından asılıdır. Müəyyən edilmişdir ki, kreozotla çirklənmiş torpağın PAK-dan təmizlənməsi üçün kimyəvi və bioloji təmizlənmə üsullarından birgə istifadə edilməsi, onlardan ayrı-ayrı istifadə edilməsinə nisbətən daha çox effektiv nəticə verir. Bioparçalanma ilə ozonlaşdırmanın birgə istifadə edilməsi sayəsində torfdan PAK effektiv bir şəkildə təmizləmək mümkün olmuşdur.

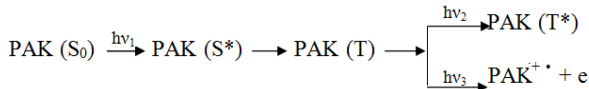
Son illərdə Az.MEA-nın Neft Kimya Prosesləri İnstitutu ilə Radiasiya Problemləri İnstitutunun neftlə çirklənmiş torpaqlarda foto- və radiasiyadeqratasiya prosesləri müasir, yüksəkhəssaslıqlı absorpsiyon (UB- və İQ) – və EPR-spektroskopiya, fotoluminessensiya, termoluminessensiya, VEMX, QXA, DSK və TGA üsullarla kompleks şəkildə tətbiq edilməklə ətraflı tədqiq edilmiş və kimyəvi çevrilmə proseslərinin mexanizmləri öyrənilmişdir [375, 376]. Müəyyən olunmuşdur ki, fotosüalandırılmış neftlə çirklənmiş torpaqdan ayrılmış neft maddəsində və onun komponentlərində oksigentərkibli birləşmələrin miqdarı zaman keçdikcə artır. Bu zaman, həm də, PAK endoperoksidləri, alkil peroksidlər və tetraoksidlər əmələ gəlir və sonra benzol həlqəsi kondensasiya olunmaqla doymuş kar-

bohidrogenlərin dehidrogenləşməsi baş verir. Tədqiqat obyektlərinin qızdırılması zamanı sərbəst radikalların və onların çevrilmələri ilə əlaqədar olan fotokimyəvi proseslərin nəticəsində fotooksidlər əmələ gəlir. Aşkar edilmişdir ki, çirkli torpaqlardan ayrılmış neft maddələrində fotokimyəvi çevrilmə prosesləri bir və ikikvantlı mexanizmlərlə baş verir. Belə ki, tədqiq edilən neft maddələri UB- şüa ilə şüalandırıldıqdan sonra fotokimyəvi çevrilmə prosesləri aşağıdakı mexanizmlə baş verir [377]:

Birkvantlı prosedə fotoçevrilmə mexanizmi:



İkikvantlı prosedə fotoçevrilmə mexanizmi:

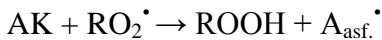


PAK ikikvantlı proseslərdə fotosensibilizator rolunu oynayır. UB- şüa ilə neft eksraktı və onun komponentlərinin yaxın UB- spektral sahədə (2-6 eV) şüalandırılması zamanı, yalnız, PAK molekulları həyəcanlanma səviyyəsinə keçid edə bilir və verilmiş maddənin tərkibində mövcud olan doymuş karbohidrogenlərdə C-C, C-H rabitələrinin qırılması üçün göstərilən enerji kifayət etmir. Lakin, aparılan tədqiqatların nəticəsində fotoşüalanmadan sonra neft maddəsinin tərkibində alkil radikallarının (R[•]) qeydə alınması fotooksidləşmə prosesində ikinci kvantın iştirak etdiyini göstərir, yəni triplet səviyyəyə keçid edən PAK (onun həyəcanlanmış sinqlet səviyyədə yaşama müddəti olduqca azdır, məsələn, naftalin üçün, 1-2 san.-dir) ikinci kvantu udaraq həyəcanlanmış triplet səviyyəyə keçir ki, bu enerji doymuş karbohidrogenləri parçalamağa kifayət edir (məsələn, bundan ötrü parafinlər üçün ≥ 9 eV, spirtlər üçün isə 10-11 eV enerjinin olması kifayətdir).

İkikvantlı proseslərin nəticəsində çirkli torpaqlardan ayrılmış neft məhsullarında naften-parafin karbohidrogenlərinin foto-parçalanması baş verir. EPR-spektroskopiya metodu ilə fotoşüalandırılmış neft maddəsi obyektlərində ROO[•]-radikalı və PAK⁺⁺ aşkar edilmişdir.

Aparılan tədqiqatların nəticəsində torpaqdan ayrılan neft və onun komponentlərində lüminessent həyəcanlanmanın bir-altıtsiklik aromatik karbohidrogenlərlə əlaqədar olduğu aşkar edilmişdir, burada PAK-lar arasında enerji ötürülməsi baş verir və nəticədə ən yüksəkhəlqəli PAK-a aid lüminessent işıqlanma müşahidə edilir.

Çirkli torpaqdan ayrılan neft və onun komponentlərinin fotolüminessensiyasının (monoxromatik şüanın təsiri altında) temperaturdan asılılığının ($10 \div 300^\circ\text{C}$) ekstremal xarakter daşdığı və neft maddəsində lüminessent işıqlanmanın $T > 200^\circ\text{C}$, bu neftin komponentlərində isə 250°C -dən başlayaraq sönməsi qeydə alınmışdır. Neft komponentləri halında 237°C -də spektirin görünən hissəsində flüoressensiyanın “parlaqlığı” maksimal olur ki, bu komponentlərin termiki oksidləşməsi ilə əlaqələndirilir. Bu hadisə neft maddəsinin özündə müşahidə olunmur. Bu halda bu hadisəni çirkli neft torpaqlarında və ondan ayrılmış neft komponentlərində olan qətran və asfaltenlərin inhibirləşdirici xassəsi ilə əlaqələndirmək olar. $A_{\text{asf.}}$ -inhibitorunun oksidləşmə proseslərində iştirak etməsi onun zəifləməsinə səbəb olur. Oksidləşmənin zəifləməsi aşağıdakı reaksiya ilə gedir ki, bu zaman aktiv peroksid radikalları qeyri-aktiv asfalten radikalı ilə əvəz olunur:



Aromatik karbohidrogenləri saxlayan inert mühitlərdə - müxtəlif strukturlu individual birləşmələrin (petroley efiri, benzol, dekan və başqa alifatik karbohidrogenlər) məhlullarında həm lüminessent sönmə, həm də , yanma (alovlanma) zamanı işığın təsiri altında, həmçinin, flüoressensiya etməyən dimer maddələrinin. əmələ gəlməsi təyin edilmişdir. Bu neft maddəsində neftin aromatik birləşmələrinin sırasında, həm də, fotodimerləşmiş karbohidrogen strukturların da olduğunu göstərir. Belə PAK-lar antrasen, monoalkilantrasenlər və digər antrasen törəmələridir. İşığın təsiri altında fotokimyəvi çevrilmələrin nəticə-

sində flüoresensiyaedici maddələrin qeyri-flüoresensiyaedici maddələrə çevrilməsinin sayəsində onların konsentrasiyasının azalması müəyyən edilmişdir ki, bu da lüminessensiya işığının zəifləyərək sönməsinə səbəb olur.

Fotoşüalanmış neft komponentlərinin termolüminessensiya spektrlərində 20–140°C temperatur intervalında müşahidə edilən zəif işıqlanma günəş şüası kvantlarının akkumulyasiyası ilə əlaqədardır. Bu göstərilən temperatur intervalında aromatik karbohidrogenlərin yan zəncirində C–H-rabitəsi qırılması və ilkin oksidləşmə məhsulları kimi peroksidlərin əmələ gəlməsi ilə izah olunur. Bu zaman aromatik karbohidrogen mülkulu öz ilkin skeletini saxlayır. Tədqiq edilən obyektə -O–O– peroksid rəbitəsinin qırılmasının sayəsində ketonlar, efirlər və spirtlər yaranır ki, bu İQ- spektroskopiyaya metodunun köməyi ilə təsdiq olunur.

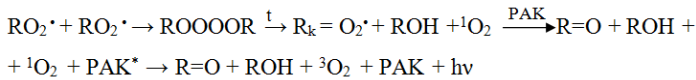
Göstərilən neft komponentlərində qeydə alınan yüksək temperaturlu (190–300°C) termolüminessensiya əyrisi olduqca genişdir. Bu maddədə birli-, ikili-, üçlü- və dördlü karbon atomlarına malik olan naften karbohidrogenlərinin olduğunu göstərir ki, onların varlığı İQ-spektroskopiyaya metodunun köməyi ilə təsdiq olunmuşdur. Bu birləşmələrdəki C–H-rəbitələrinin qırılma enerjisindən asılı olaraq tədqiqatın aparıldığı temperatur intervalında bir neçə kimyəvi lüminessensiya maksimumu (237°C, 245°C) müşahidə olunur. Qeyd etmək lazımdır ki, kondensasiyalı sistemlərdə qəfəs effektinə görə C–C-rəbitəsinin qırılmasının effektivliyi olduqca azdır, bu səbəbdən belə sistemlərdə C–H-rəbitəsinin enerjisinin C–C-rəbitəsinin enerjisindən böyük olmasına baxmayaraq, rəbitənin qırılması C–H əlaqəsində baş verir.

20–140°C temperatur intervalında müşahidə edilən nisbətən aşağı temperaturlu KL, əslində, fototermokimyəvi lüminessensiyadır. FTKL fotooksidlərlə: PAK endoperoksidləri, dioksetanlar, alkil peroksidləri və tetraoksidləri ilə xarakterizə olunur.

Oksigensiz mühidə tədqiq edilən neft nümunələrində 237°C, 256°C, 270°C, 280°C və 285°C –də müşahidə edilən termokimyəvi lüminessensiya (TSL) pikləri maddədə həll olmuş molekulyar oksigenin olduğunu göstərir. Bu faktı oksidsizləşdi-

rılmış nümunələrdə TSL-in olmaması sübut edir. Ən intensiv TSL piki oksigenlə barbatirə olunmuş neft nümunələrində müşahidə edilir. Aparılan eksperimentlər göstərir ki, TXL intensivliyinə, nəinki, neft komponentlərinin tərkibindəki oksigen, həm də, nümunənin həll olduğu mühitdəki oksigen təsir edir.

Neft komponentlərində müşahidə olunan maksimumların (237, 256, 270, 280 və 285°C) yaranması üçün onun tərkibində aşağıdakı proses gedir:



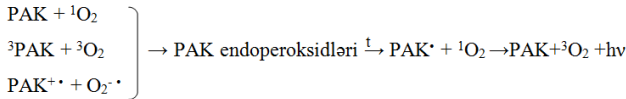
Görünən spektral sahədə kimyəvi lüminessensiyanın emittəri triplet halda olan ketondur. Adətən, bu proses görünən spektral sahədə şüalanma ilə nəticələnir.

Əgər neft maddələrinin tərkibində həll olmuş O_2 -nin və onun elektrona qarşı müsbət nüfuzluğunun olduğunu nəzərə alsaq, maddənin tərkibində oksigenin anion-radikalının O_2^- olması şübhəsizdir. Qeyd edək ki, mayefazalı oksidləşmə prosesində əmələ gələn sərbəst radikallar həssasdırlar və onların konsentrasiyası olduqca azdır. Məlumdur ki, sərbəst radikalları ayırmaq, onların strukturunu və çevrilməsini öyrənmək mümkün deyil. Lakin fotooksidləşmənin nəticəsində əmələ gələn məhsulların tərkibi haqqında dolayısı yolla məlumat almaq olar. Bunun sübutu neft maddələrinin tərkibində tsiklik peroksidlərin, PAK endoperoksidlərinin və tetraoksidlərin olmasının spektral yolla təsdiq edilməsidir.

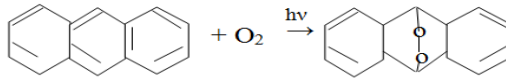
Qeyd edək ki, hətta, sensibilizatorun iştirakı ilə olan ikikvantlı fotooksidləşmə proseslərində belə UB-şüanın enerjisi nafen-parafin karbohidrogenlərini ionlaşdırmaq üçün kifayət etmir, bu enerji, yalnız, karbohidrogen molekulunu həyəcanlandırma və ondan hidrogen atomunu və alkil radikalını ayıra bilər.

Məlumdur ki, neft maddəsinin tərkibinə daxil olan PAK-lar molekulyar oksigenlə qarşılıqlı təsirdə olaraq tsiklik peroksidləri

əmələ gətirirlər ki, bunlar neftin qızdırılması zamanı işıq kvantlarını buraxırlar. Aşağıda fotoşüalanma zamanı PAK endoperoksidlərinin əmələ gəlməsinin mümkün olan variantları və onların termiki parşalanma mexanizmi göstərilmişdir:



Tədqiq edilən neft komponentlərində PAK endoperoksidlərinin əmələ gəlməsi UB-spektroskopiya metodunun köməyi ilə sübut edilmişdir. Belə ki, neft komponentləri UB-şüa ilə şüalandırıldıqdan sonra UB-spektrdə antrasenə aid udma zolağı maksimumunun optiki sıxlığı azalmış və 200 nm maksimumuna malik olan udma zolağının optiki sıxlığı artmışdır ki, sonuncu maksimum benzola (bu halda isə endoperoksida aiddir).



Ayrılmış neft komponentlərində $T > 20^\circ\text{C}$ -də fotokimyəvi proseslər monomolekulyar (dissosiativ) mexanizmlə baş verir.

Məhlullarda mayefazalı KL reaksiyalarının əksəriyyəti mürəkkəb proses olub, bir çox aralıq mərhələlərdən keçir. Kimyəvi lüminessenssiyanın kinetikasi olduqca mürəkkəb olduğundan, KL və həyəcanlanmanın çıxımı haqqında dəqiq qiymətin alınması çətindir.

Çirkli torpaqdan ayrılmış neft maddəsi və onun komponentlərində şüalanmadan əvvəl və sonra mövcud olan molekulyar maddələrin təyin edilməsi üçün İQ-spektroskopiya metodundan istifadə edilmişdir [221]. Şüalandırılmamış neft maddəsində CH_3 və CH_2 -qruplarına aid (2920, 2851, 1456, 1377, 718-721 sm^{-1}) udma maksimumları, $\text{C}=\text{C}$ - rabitəsinin udma zolağı (1643 sm^{-1}), aromatik ketobirləşməyə aid $\text{C}-\text{C}$ (1610 sm^{-1}) və $\text{C}=\text{O}$

(1715 sm^{-1}) udma zolaqları qeydə alınmışdır. Neft maddəsində yüksəxtsikilli birləşmələrin mövcud olmasını İQ-spektrdə müşahidə edilən 1643 sm^{-1} , 1648 sm^{-1} və 1697 sm^{-1} udma maksimumları göstərir. 1730 sm^{-1} udma zolağı doymuş aromatik karbon turşuları, aldehid və ketonların karbonil qruplarının valent rəqslərinə aiddir. 1750 sm^{-1} , 1771 sm^{-1} , 1821 sm^{-1} və 1868 sm^{-1} udma maksimumları neft maddəsində alifatik, tsiklik mürəkkəb efirlərin C=O qruplarına uyğun gələn valent rəqslərini göstərir. Ayrılmış neft və onun komponentlərinin 1 saata kimi şüalandırılmasının nəticəsində bu maddələrin tərkibində oksigentərkibli birləşmələrin (aromatik karbon turşuları, aldehidlər, ketonlar, spirtlər, efirlər) miqdarı artır və hidroxinonlar (3400 -3800 sm^{-1}) və fenollar (1180 sm^{-1}) əmələ gəlir.

Neft və onun komponentlərinin kimyəvi tərkibi çox mürəkkəb olduğundan, bu birləşmələrdə həm dönən, həm də dönməyən fotokimyəvi proseslər gedə bilər.

Lakin, çirкли torpaqlardan ekstraksiya edilmiş neft maddəsi və ondan ayrılan komponentlər qammaşüaların təsirinə məruz qaldıqda, fotoşüalanmadan fərqli olaraq, bu maddələrdə PAK-ın, nəinki, həyəcanlanması, həm də ionlaşması baş verir.

Qeyd etmək lazımdır ki, neytrallıq prinsipinə görə şüalanmadan sonra generasiya olunan PAK kation-radikallarının konsentrasiyası bu zaman yaranan anion radikalların konsentrasiyasına bərabər olmalıdır. Neftlə çirklənmiş torpaqlarda radiasiya şüalarının təsirindən anion və anion-radikallarının əmələ gəlməsi PAK və naften–parafin karbohidrogenlərindən kation-radikallarının yaranması hesabına baş verir. γ - Şüalanma zamanı anion və anion-radikallarının sayı fotoşüalanma zamanı olduğu saydan xeyli çoxdur.

Aparılan tədqiqatların nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, PAK qarışığında $D \geq 300$ kqr dozada şüa udulduqda radiasiya-kimyəvi proseslərin nəticəsində PAK-lər parçalanaraq polimer və qazşəkilli məhsulların yaranmasına səbəb olurlar. Yüksək molekullu maddələrin tərkibində C_{25} – C_{37} karbohidrogenləri üstünlük təşkil edir.

Neftlə çirklənmiş torpaq halında , demək olar ki, bütün PAK-lar üçün şüalanma prosesində konsentrasiyanın dəyişməsi böyük deyil və qeyri-müntəzəmdir (bu radiasiya-kimyəvi çıxımın $G \sim 0$ olduğunu göstərir). Çünki heterogen sistemlərdə aşqarların mümkün olan aqreqasiyasının və mikrostrukturun təsiri hesabına enerjinin ötürülmə effektivliyi az olduğundan “müdafiə effekti” mövcuddur (bu cür effektlərin başqa sistemlərdə mövcud olması yaxşı məlumdur, hətta, ondan, məsələn, dərman maddələrinin radiasiya sterilləşməsi prosesində aktiv komponentlərin müdafiə edilməsi üçün istifadə olunur). Beləliklə, aparılan eksperiment şəraitində tədqiq edilən PAK-ın əksəriyyətində radiasiya-kimyəvi konversiya nəzərə çarpmayacaq dərəcədədir. Lakin, bu naftalin, antrasen və fenantrenə aid deyil. Naftalin maddəsinə 400 kqr-ə kimi dozada şüa ilə təsir etdikdə ilkin maddənin konsentrasiyası yavaş-yavaş azalır, sonrakı şüalanma isə azacıq dəyişikliyə səbəb olur. Naftalinin ya ion mexanizmi üzrə daha yüksək kondensasiyalı maddələrə çevrilməsi, ya da şüalanma zamanı qarışıqın digər komponentlərinin (qeyri-aromatik) sayəsində yaranan hidrogen atomu və radikalı ilə qarşılıqlı təsirdə olması mümkündür. Qismən oksidləşmənin olması da ehtimal olunur ki, bu İQ-spektroskopiya metodu-nun köməyi ilə təsdiq edilmişdir. Əksinə antrasen və fenantren üçün əvvəlcə 400 kqr dozaya kimi konsentrasiya artır, sonra isə 500 kqr-də konsentrasiya nəzərə çarpacaq dərəcədə düşür. Konsentrasiyanın artmasını daha “yüngül” maddələrdən daha stabil antrasen və fenantren birləşmələrinin əmələ gəlməsi ilə izah etmək olar.

Tədqiq edilən neftdən ayrılan komponentlərdə radiasiya-kimyəvi dəyişikliklər daha da yaxşı ifadə olunur. Bunu PAK-ın paylanması böyük birincisliyini təmin edən sistemin faza halı ilə əlaqələndirmək olar (olduqca özülü olan maddə və ya şüşəyoxşar kütlə). Konsentrasiyanın dəyişməsi baxımından antrasen, fenantren və xrizen özünü daha aydın şəkildə ifadə edir (bu maddələrin konsentrasiyası dozadan asılı olaraq monoton olaraq azalır). Bu hər şeydən əvvəl, karbohidrogen fraksiyasında mövcud olan doymuş neft karbohidrogenlərinin radiolizi zamanı

əmələ gələn radikallarla və hidrogen atomu ilə antrasen və fenantrenin reaksiyaları ilə əlaqədardır (hətta, bəzi ion proseslərinin mümkün olması da ehtimal olunur). Naftalin, flüorenten və piren birləşmələrinin 200 kQr kimi doza ilə radiolizi prosesində konsentrasiya əvvəlcə kifayət qədər böyüyür, sonra isə tədricən azalır. Hesab etmək olar ki, konsentrasiyanın artması zamanı daha yüngül karbohidrogenlərin kondensasiyasının ion reaksiyaları sayəsində naftalin, flüoranten və piren birləşmələrinin əmələ gəlməsi baş verir, sonra isə bu birləşmələr sistemdəki ion və radikalların akseptorları rolunu oynayırlar ki, nəticədə göstərilən PAK birləşmələrinin konsentrasiyası azalmış olur. Fraksiyanın digər komponentləri üçün çevrilmələr qeyri-müntəzəmdir.

Qeyd etmək lazımdır ki, yuxarıda göstərilən dəyişikliklər neft ekstraktında daha zəif gedir.

PAK-ın doymuş karbohidrogenlərlə qarışığının radiolizi zamanı PAK-in neftin müxtəlif komponentlərinin müsbət yüklü ionları və elektronları ilə qarşılıqlı təsirinə bu komponentlərin ion-elektron cütlərinin rekombinasiyası mane olur (onların dezaktivləşmə ehtimalı artır). Əmələ gələn PAK ionlarının neytrallaşması neft komponentlərinin molekullarının həyəcanlaşma enerjilərinin akseptorlaşması ilə yanaşı, həyəcanlanmış PAK molekullarının yaranmasına səbəb olur. Bu molekullar əsas hala şüalanma ilə və ya şüalanmasız proseslərin hesabına keçidlər edərək yüksək dezaktivləşmə sürətinə malikdirlər, eksimer və eksiplekslərin yaranması isə elektron həyəcanlanma enerjisinin yox olmasına gətirir. Bütün bunlar neft ekstraktını ionlaşdırıcı şüanın təsirinə qarşı daha da davamlı edir.

Beləliklə, aparılan tədqiqatların nəticəsində müəyyən edilmişdir ki: neftlə çirklənmiş torpaq komponentlərinin fotoşüalanması zamanı oksigentərkibli birləşmələrin – spirtlərin, ketonların, aldehidlərin, efirlərin miqdarı artır və hidroxinon və fenollar əmələ gəlir, burada doymuş karbohidrogenlərin sonradan kondensasiyaya uğramaqla dehidrogenləşməsi də baş verir; neft ekstraktı və onun fraksiyalarında tədqiq edilən neft maddələri tərəfindən qəbul edilən kvantların enerjisi aşağı molekullu PAK-

dan daha yüksəkmolekullu PAL-a ötürülür. Neft ekstraktı polixromatik işıqla şüalandırıldıqda bir- və ikikvantlı, monoxromatik işıqla şüalandırıldıqda isə, yalnız, birkvantlı fotokimyəvi proseslər gedir və otaq temperaturundan yuxarı temperaturlarda ayrılmış neft maddələrində fotokimyəvi proseslər monomolekulyar (dissosiativ) mexanizmlə baş verir; nativ neftdə aromatik nüvəyə malik polikondensləşmiş sərbəst radikallar (asfalten radikalı) mövcuddur ki, burada $g=2,003$; $H_{pp} = 5 - 6$ Hs- dir [378]. Neft torpağa düşdükdə siqnalın eni $H_{pp} = 9,7$ Hs ə kimi dəyişir. UB-şüa ilə şüalanma zamanı EPR-siqnalın intensivliyi azalır və eni 8,5 Hs olur, bu sistemdə əmələ gələn atomar hidrogenlə radikal-ların rekombinasiya etməsinin nəticəsində olur; tədqiq edilən neft maddəsinin 500 kQr dozaya kimi γ - radiolizi vinil və aromatik efirlərin, oksiefirlərin, spirtlər və karbon turşusu dimerlərinin, həmçinin, spirtlərin və karbonil birləşmələrinin yaranmasına gətirir; neft ekstraktından model sistemə keçdikdə PAK parçalanmasının radiasiya-kimyəvi çıxımının qiyməti azalır ki, bu PAK-ın müdafiə effektinin olması ilə əlaqədardır; alınan eksperimental nəticələrə əsasən UB- və γ - radioliz zamanı qarışıq maddələrdə (məsələn, ayrılmış neft ekstraktında) baş verən çevrilmə proseslərində PAK-in rolu açıqlanmış, proseslərin mexanizmi verilmiş və kinetikasi öyrənilmişdir.

6.4. Atmosferdə fotooksidləşmə

Son bir neçə on ildə ətraf mühit haqqında narahatçılıq xeyli artmışdır. Bu sahədə mövcud olan külli miqdarda məqalələr alimlərin ətraf mühitə təsir edən kimyəvi çevrilmə proseslərinin öyrənilməsinə xeyli səy göstərdiklərini göstərir.

Aerozol hissəcikləri ilə əlaqədar olan atmosfer reaksiyaları və ya politsiklik aromatik karbohidrogenlərin məhsulları haqqında məlumatlar yetərinə olmadığından bu istiqamətdə tədqiqatlar aparılır.

Antropoqen mənbələrdən ayrılan aromatik birləşmələrin atmosfer fotooksidləşməsi ilə əlaqədar olan oksidləşmə prosesləri-

nin kinetika və mexanizmi şəhər və regionların atmosfer kimyasında vacib əhəmiyyətə malikdir. Aromatik birləşmələr hidrosil radikalları ilə asanlıqla qarşılıqlı təsirə girir ki, bu ozonun və aerosolların əmələ gəlməsinə səbəb olur. Lakin illərlə atmosferdə formalaşmış stabil birləşmə növlərini birmənalı təyin etmək mümkün olmamışdır. Beləliklə, 60-70% karbonun qarşılıqlı təsirini nəzərə almaq lazımdır.

Hal-hazırda troposferdə ayrılan və əmələ gələn yüksək səviyyəli oksigentərkibli birləşmələrə ciddi maraq göstərilir. Bir çox hallarda bu birləşmələrin əsas mənbəyi OH radikalları ilə olan reaksiyalardır (ən azı, gündüz vaxtı). OH radikalı kifayət qədər yüksək elektrik dipol momentinə malik olduğundan, göründüyü kimi, o möhkəm hidrogen rabitəsini yaradır. OH radikalının müxtəlif oksigen tərkibli uçuucu üzvi birləşmələrlə reaksiyaları tədqiq edilmiş və bu reaksiyaların mövcud məlumatlara görə mürəkkəb mexanizm üzrə getdiyi göstərilmişdir: ilkin mərhələdə hidrogen rabitələri kimi qarşılıqlı təsirlərdən qaynaqlanan reagent kompleksləri əmələ gəlir. Bu qarşılıqlı təsir, həmçinin, keçid hallarında da ola və tədqiq edilən reaksiyaların şaxələnməsində vacib rol oynaya bilər. Oksigentərkibli birləşmələrin kinetikasının izahında kvant kimyasının mühüm rol oynadığı göstərilir [379].

Atmosferin təmiz, bircins qazdan ibarət olmadığı artıq uzun illərdir ki, məlumdur [380]. Havada asılıqan vəziyyətdə olan hissəciklərlə (aerosol hissəcikləri, dumanlıq damcıları və buz hissəcikləri) yerin səthi qarşılıqlı təsirdə olur. Hal-hazırda atmosfer aerosollarında həm maye, həm də bərk hissəciklərin olduğu müəyyən edilmişdir. Bu hissəciklər atmosferin aşağı hissəsində bir dəqiqədən bir neçə günə kimi, stratosfer aerosolları üçün isə bir ilə kimi havada asılı vəziyyətdə qala bilər. Bunlar özlərinin qeyri-ənənəvi fiziki və kimyəvi xassələrinə görə bir çox ekoloji proseslərə ciddi təsir göstərirlər.

Fe (III) –oksalat komplekslərinin bulud, duman və aerosol suyunda geniş yayıldığı ehtimal olunur [381]. Onlar fotoreaktivdir və troposferin su fazasında oksigenin aktiv formalarına

(HO[•], H₂O₂ və HO₂) təsir edə bilirlər. Fotolizdə iştirak edən fer-rooksalatın mexanizminin tədricən öyrənilməsinə baxmayaraq, bu foto -kimyəvi sistemin həll olmuş üzvi birləşmələrinin qocalması haqqında kinetik və mexaniki məlumatlar azdır. [382] işində fenol birləşmələrinin modeli, biokütlənin sıxılmasının nəticəsində alınan quayakolun (QUA) atmosfer suyunun tipik pH şəraitində Fe (III) – oksalatla fotooksidləşməsi tədqiq edilmiş, Fe (III) və oksalatın konsentrasiyalarının, pH-ın QUA-nın fotooksidləşməsinə təsiri öyrənilmişdir. Alınan nəticələr oksalatın qararıqda QUA Fe(III) oksidləşməsinə inhibirləşdiyini göstərməsinə baxmayaraq, dəmirlə kataliz edilən QUA fotooksidləşmə prosesi fotoaktiv Fe (III) – oksalat kompleksləri əmələ gəlmişdən sonra oksalatın iştirakı ilə olduqca güclənə bilər. QUA tez bir zamanda uçma qabiliyyəti az olan, açıq həlqəli funksionallaşmış məhsulların, bir sıra polimerlərin yaranması ilə oksidləşir. İşdə yüksək həssaslıqlı kütləspektrometriyasının köməyi ilə göstərilən fotooksidləşmə prosesinin mexanizmi müəyyən edilmişdir. Müəlliflər ferrioksalatın fotokimyasının atmosferin su fazasında həll olmuş üzvi birləşmələrin çevrilməsində vacib rol oynaya biləcəyi fikrini irəli sürmüşlər.

Atmosferdə molekul və aeroxolların üzərində kimyəvi fotoçevrilmə prosesləri mürəkkəb və dəyişən bir mühitdə gedir. Belə bir şəraitin kimyəvi sistemin reaksiya qabiliyyətinə təsirinə öyrənilməsi üçün [382] müəllifləri tərəfindən ətraf mühitin modelləşdirilməsi kamerasından istifadə edilmiş və troposferdəki su hissəciklərindəki və qaz fazasındakı fotoreaktiv pyruvik turşusunun çoxfazlı fotolizi tədqiq edilmişdir. Tozlandırılmış pyruvik turşusu şüalandırıldıqdan sonra o tez bir zamanda sirkə turşusuna və karbon dioksidə çevrilir. Bu turşunun fotolizindən əmələ gələn yüksəkmolekullu birləşmələrin radikal mexanizmlə yarıdığı göstərilmişdir ki, onlar oksigen olduqda məhv olurlar. Bu isə atmosferdə, ümumiyyətlə, kimyəvi reaksiyanın gedib-gebməməsi haqqında şübhə yaradırdı. Sonra hava mühitində pyruvik turşusunun çoxfazlı fotolizinin tədqiqi aerob mühitdə radikal polimerləşmənin oksigenin reaksiyaları ilə müəyyən də-

rəcədə rəqabət apara biləcəyini göstərdi. Şüalanma zamanı hissəciklərdə üzvi maddələrin miqdarının artması və özlülüyün böyüməsi hissəciklər daxilində əlavə polimerləşmənin getdiyini sübut edir.

Atmosferdə mövcud olan uçan üzvi birləşmələrlə (UÜB) aerozollar arasındakı qarşılıqlı təsirin molekulyar səviyyədə başa düşülməsi atmosfer kimyası modelinin yaxşılaşdırılması üçün həlledici rol oynayır. Bu qarşılıqlı təsir şəhər atmosferində tədqiq edilmiş və müəyyən edilmişdir ki, su molekulunun H atomu ilə aromatik həlqənin C atomu arasında yaranan hidrosil-hidrogen rabitəsinin hesabına toluol su damcısının səthinə stabil bir şəkildə adsorbsiya oluna bilər [383]. Bundan başqa, suyun səthindəki molekularda solvatsiya effektinin mövcud olması toluolun atmosferdə fotooksidləşməsinə - reaksiya qabiliyyətinə və oksidləşmə mexanizminə təsir edir.

Uçucu üzvi birləşmələrin molekulyar strukturu ikinci(təkrar) yaranan üzvi aerozolların (SOA) əmələ gəlməsinə birbaşa təsir edərək, onların oksidləşmə yolunu təyin edir. [384] işinin müəllifləri tərəfindən aparılan tədqiqatlarda NO_x tullantıları aşağı səviyyədə olduğu halda səkkiz-doqquz karbon atomuna malik olan 12 müxtəlif aromatik karbohidrogenlə fotooksidləşmə prosesində molekulyar strukturun SOA-nın əmələ gəlməsinə təsiri öyrənilmişdir. Aromatik birləşmələrin fotooksidləşməsinə əvəzedici alkilərin, onların yerinin, karbon zəncirinin uzunluğunun və şaxəli strukturun təsiri SOA-nın çıxımının, kimyəvi tərkibi və fiziki xassələrinin öyrənilməsi yolu ilə müəyyənləşdirilmişdir. Beş qrupa ayrılmış aromatik karbohidrogenlər orto (o-ksilol və o-etiltoluol) > birəvəzedicili (etilbenzol, propilbenzol və izopropilbenzol) > meta (m-ksilol və metiltoluol) > üçlü əvəzedicili (trimetilbenzollar) > para (n-ksilol və n-etiltoluol) çıxımları tərtibini göstərir. Aromatik karbohidrogenlərin fotooksidləşməsi prosesində alkil əvəzedicilərin miqdarı böyüdükcə SOA-nın çıxımını monoton olaraq azalmır. Orto-vəziyyət SOA-nın əmələ gəlməsinə kömək etdiyi halda, para vəziyyətin aromatik oksidləşməni və SOA-nın yaranmasını zəiflədir. SOA-nın müşahidə

edilən kimyəvi tərkibi və uçuculuq qabiliyyəti daha yüksək çıxımın sonrakı oksidləşmə ilə əlaqədar olduğunu təsdiq edir. SOA-nın kimyəvi tərkibinin tədqiqi karbon zəncirinin uzunluğu və şaxələnməmiş struktur böyüdükcə aromatik oksidləşmənin artdığını göstərir.

Aromatik karbohidrogenlərin [385] fotooksidləşməsinin nəticəsində SOA-nın əmələ gəlməsi NO-nun konsentrasiyasına qarşı olduqca həssasdır. Bu işdə m-ksilolun fotooksidləşməsi prosesində NO-nun SOA-nın yaranmasına müntəzəm olaraq təsiri tədqiq edilmişdir. İşdə göstərilən prosesdə SOA-nın artma sürətinin 1) NO_2/NO nisbətindən; 2) HC/NO nisbətindən; 3) NO-nun mütləq konsentrasiyasından; 4) peroksiradikalın reaksiyasının şaxələnmə sürətindən; 5) hidrosil radikalının konsentrasiyasından asılılığı öyrənilmişdir. Şəhər yerində NO-nun arası-kəsilməz mənbəyinin modelləşdirilməsi üçün m-ksilolun fotooksidləşdirilməsi proseslərində NO, NO_2 və HONO müntəzəm olaraq və hissə-hissə eksperimental sistemə verilir və baş verən fotooksidləşmə reaksiyalarında əmələ gələn radikallar və onların SOA-nın əmələ gəlməsinə təsiri öyrənilir. SOA-nın maksimal miqdarı NO-nun aşağı konsentrasiyalarında alınır.

[386] işində kvant kimyasının və kinetik hesablamaların köməyi ilə benzolun atmosferdə fotooksidləşməsi zamanı OH^\bullet radikalının iştirakı ilə əmələ gələn alkoksiradikallar tədqiq edilərək öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, ümumi qəbul edilmiş aralıq bitsiklik radikal birləşmələrindən əmələ gələn iki alkoksil radikalı (R_2 və R_3) əsasən tsiklin bağlanmasına səbəb olur. Bu zaman həlqənin bağlanması və həlqənin qırılması arasındakı nisbət $\sim 2:1$ -dir. Həlqənin bağlanması yolu ilə bərabər miqdarda qlioksal və 2,3-epoksibutandial əmələ gəlmiş halda, həlqənin qırılması qlioksal və butendialın yaranmasına səbəb olur. Ümumiyyətlə yeni mexanizmə əsasən qlioksalın çıxımının butendialın çıxımından üç dəfə böyük olduğu ehtimal olunur.

Atmosferdə mövcud olan dimetilfenollar yüksək reaksiyaqərmə qabiliyyətinə malikdirlər, onların oksidləşməsi öz-özünə alovlanma və yanma proseslərində həyati vacib rol oynayır.

Dimetilfenolların əsas oksidləşmə prosesləri onların OH radikal-
ları ilə qazfazlı reaksiyalarıdır. Bu işdə OH radikalının dimetil-
fenolun izomerləri ilə reaksiyası sıxlıq funksional nəzəriyyəsi
metodlarından (B3LYPç M06-2X və MPÜ1K), həmçinin, MP2
nəzəriyyəsi səviyyəsində 6-31G (dçp) və 6-31 + G(dçp) bazis
dəstlərindən istifadə edilməklə öyrənilmişdir [387]. Bu işdə ok-
sidləşmə prosesinin əsas mərhələləri tədqiq edilmiş və onlar mo-
delləşdirilmişdir. Aromatik həlqədə OH və CH₃ əvəzedicilərinin
yeri dimetilfenolun OH[•] radikalı ilə qarşılıqlı təsirinə ciddi təsir
göstərir. Uyğun olaraq, reaksiya dörd müxtəlif üsulla başlanır: H
–atomunun fenol qrupundan qopması ilə, H-atomunun metil
qrupundan qopması ilə, H-atomunun OH radikalı vasitəsilə aro-
matik həlqədən qopması və ya OH radikalının aromatik qrupa
elektrofil birləşməsi ilə. İlkin qopmuş H-atomunun oksigenlə re-
aksiyaya girərək əmələ gətirdiyi aromatik peroksiradikallar hid-
rope- roksid adduktlarını və alkoksi-radikalları əmələ gətirir. Di-
metilfenol-OH adduktu- na O₂ –nin əlavə edilməsi epoksid və
bitsiklik radikalların yaranmasına səbəb olur. Termokimyəvi və
kinetik qanunauyğunluqların əsasında atmosferdə dimetilfeno-
lun oksidləşməsi prosesi zamanı peroksiradikalın aldehid, hidro-
peroksid, epoksid və bitsiklik radikallara çevrilməsinin mexa-
nizmləri və onların atmosferdə yaşama müddətləri təyin edilir.

Benzinin, reaktiv yanacağıının və s. mühərrik yanacaqları-
nın oksidləşməsinin və ya yanmasının nəticəsində bir sıra aralıq
məhsullar alınır ki, onların əsasını alkiləvəz olunmuş aromatik
birləşmələr təşkil edir. Bu birləşmələr həm yanacaqlarda, həm
də ətraf mühitdə mövcuddur. Göstərilən birləşmələrin əsas ok-
sidləşmə yolu qopma reaksiyası nəticəsində alkil qrupda benzi-
lin hidrogen atomunun itirilməsin-
dən ibarətdir. Atmosferdə
benzil radikallarının yanması və oksidləşməsi zamanı alınan
əsas aralıq məhsullardan biri benzaldehyddir, o zəif rabitəli alde-
hid hidrogenini tez bir zamanda itirir, bu zaman rezonans stabil-
ləşmiş benzoil radikalı (C₆H₅C ·dO) əmələ gəlir. [388] işinin
müəllifləri tərəfindən göstərilən oksidləşmə prosesində aralıq
məhsulların termokimyəsi ətraflı tədqiq edilmiş, benzoil radika-

lının oksigenlə reaksiyasının əsas yolları göstərilmişdir. Benzoin oksigenlə bir sıra aşağıenerjili reaksiya kanalları mövcuddur ki, hal-hazırda buna nə atmosfer kimyasında, nə də yanma modellərində baxılır. Reaksiya yollarına, həmçinin, zəncirin şaxələnməsinin ekzotermiki reaksiyası daxildir ki, bu zaman CO_2 ilə yanaşı bir sıra doymamış oksigentərkibli aralıq karbohidrogen məhsulları əmələ gəlir. ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \cdot \text{dO}$) radikalının O_2 ilə ilkin reaksiyası daxili enerjisi 37 kkal/mol olan kimyəvi aktivləşdirilmiş benzoilperoksid radikalının yaranmasına səbəb olur. Bu enerji benzil və ya allyl + O_2 sistemindəki uyğun enerjiden (21 kkal/mol) olduqca çoxdur. Bu səbəbdən oksidləşmə prosesi kimyəvi aktivləşməyə və nəticədə fenoksiradikal + CO_2 məhsullarını əmələ gətirən güclü ekzotermiki reaksiyalara səbəb olur.

Atmosferdə mövcud olan dibenzfuranın (DF) fotoparçalanma prosesi inisiator kimi OH əlavə edilməklə sıxlıq funksional nəzəriyyəsinə (B3LYP metodu) əsasən öyrənilmişdir . OH-ın DF-ə əlavə edilməsi üçün hesablanmış reaksiya sürətindən dibenzfuranın atmosferdə yaşama müddətinin proqnozlaşdırılması üçün istifadə edilmiş və onun 0,45 gün olduğu təyin edilmişdir. Üç müxtəlif rejimdə O_2 ($3\Sigma_g$)-nin DF-OH adduktuna təsiri tədqiq edilərək, DF-OH adduktundan O_2 ($3\Sigma_g$)-in köməyi ilə OH-ın ayrılmasının nəticəsində 1- dibenzfuranolun əmələ gəldiyi müəyyən edilmişdir. Bu maddənin yaranması üçün sərbəst aktivləşmə enerjisi 298,15 K-də 15,1 kkal/mol təşkil edir (sərbəst enerjinin dəyişməsi -36,3 kkal/mol-dur). Bu zaman DF-OHO₂ adduktunun 9,2-21,8 kkal/mol enerjisi hesabına yaranması enderqonikdir və sərbəst aktivləşmə enerjisi 16,3-23,6 kkal/mol-a bərabərdir [389-W₄]. Bu metoddan istifadə edilməklə, atmosferdə həmçinin, inisiator kimi OH əlavə edilməklə m-ksilolun oksidləşmə reaksiyası öyrənilmişdir. Reaksiyanın aralıq radikalının- OH-m-ksilol strukturu, energetikası və nisbi stabillikləri təyin edilmiş, həm də, oksidləşmənin yayılmasının energetik əlverişli yolunun qiymətləndirilməsi üçün onların aktivasiya enerjiləri analiz olunmuşdur. Nəticələr atmosfer şəraitində OH-m-ksilol-O₂ peroksiradikalının tsiklləşərək, əsasən, bitsiklik radi-

kalları əmələ gətirdiyini göstərmişdir. Əsas yol olaraq OH-ın birləşməsi ilə (orto-vəziyyət) əmələ gələn m-ksilolun bitsiklik radikalları O₂ ilə qarşılıqlı təsirdə olduqda bitsiklik peroksiradikalları əmələ gətirir [390]. Bu işin müəllifləri tərəfindən, həmçinin, göstərilən metodla atmosferdə inisiator kimi OH əlavə edilməklə n-ksilolun oksidləşmə reaksiyası öyrənilmiş və atmosfer şəraitində n-ksilola əvvəlcə OH, sonra isə həlqəyə O₂ əlavə edilməklə alınan peroksiradikalların bitsiklik radikallar əmələ gətirməklə tsiklləşdiyi və həm də, NO ilə qarşılıqlı təsirdə olmadan ozonun yaranmasına səbəb olduğu göstərilmişdir. Enerjinin nisbətən kiçik qiymətlərində, çox ehtimal ki, n-ksilolun bitsiklik radikallarının daha stabil epoksid radikallarına izomerləşməsi gədir ki, bu proses O₂-nin birləşərək bitsiklik peroksiradikalları əmələ gətirməsi prosesi ilə rəqabətdə baş verir [391].

Yuxarıda qeyd edilən hər iki işdə m-ksilol və n-ksilolun oksidləşməsinin nəticəsində ozonun, toksiki maddələrin və təkrar yaranan üzvi aerozolların əmələ gəlməsinin fotokimyəvi potensialının qiymətləndirilməsi üçün termokimyəvi və kinetik parametrlər öyrənilmişdir.

Doymamış dialdehidlər və onların epoksidləri fotokimyəvi bulud kimyasında və aerozolların əmələ gəlməsində iştirak edən toksiki maddələrdir. Onlar troposfer də və ya troposferi əks etdirən eksperimental şəraitlərdə benzolun oksidləşdirilməklə parçalanması zamanı müəyyən edilmişdir. Bu nəzəri tədqiqatlar göstərilən oksidləşmə prosesində heksa-2,4-dien-1,6-dialın (mukonaldehidin) alınması zamanı benzolun bəzi oksidləşmə kanallarının yaşama müddətlərinin qiymətləndirilməsi üçün yönləndirilir. Mukonaldehidin oksidləşmə prosesində parçalanması NO-nu prosesə cəlb edərək ikinci oksidləşmə məhsulları kimi qlikosal və butendialın alınmasına gətirir. Sonra prosesin yolu benzolun oksidləşməsinin alınan ilk aralıq məhsuluna, 2- hidroksitsikloheksadienil peroksil radikalına şaxələnir və sonra ya uyğun gələn oksil radikalı, ya da bitsiklik endoperoksil radikallarından peroksid körpüsü bağlandıqda orta radikal əmələ gəlir. Bu kanal vasitəsilə NO iştirak etmədikdə mukonaldehid epoksid, həmçinin, ikinci dərəcəli

məhsullar kimi butendial, qlikosal və butendial epoksid əmələ gələ bilər. NO-vasitəçiliyi ilə oksil radikalından, həmçinin, epoksid radikalının alınmasına baxmayaraq, bu mukonaldehidin də həmin radikalından alınmasına mane olmur [392].

Şəhər və regional atmosferlərdə uçucu üzvi birləşmələrin (UÜB) əsas hissəsini aromatik karbohidrogenlər təşkil edir. Avtomobil və digər nəqliyyat vasitələri, həmçinin, müxtəlif sənaye müəssisələri bu cür UÜB-in mənbəyidir. Atmosferdə bu aromatik birləşmələr oksidləşmə reaksiyasına OH radikalının köməyi ilə məruz qalır, yəni göstərilən radikal oksidləşmə prosesində inisiator rolunu oynayır. Toluol-OH reaksiyası əksər hallarda (90% halda) OH-ın aromatik həlqəyə birləşməsinə və təxminən 10 % halda isə hidrogen atomunun metil qrupundan qopmasına səbəb olur. Bu zaman əmələ gələn benzil radikalı sonra O_2 əlavə edilməklə benzilperoksiradikalın yaranmasına gətirir. Sonra bu radikal NO ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq aromatik benzilaldehidin və benzilnitratın əmələ gəlməsinə səbəb olur. Əmələ gələn karbonil birləşmələri sonra OH və O_2 ilə reaksiyaya girir, peroksiradikallar isə karbon turşularını əmələ gətirir və zəncirvari reaksiyalar böyümüş olur. Birləşmə yolu ilə metilhidroksitsikloheksadienil radikalı (adduktun) yaranır. Toluol həlqəsini saxlayan və onun fotooksidləşmə prosesində fraqmentlərə ayrılmasını təmin edən addukt reaksiyalarıdır. [393] işində adduktun NO_2 ilə otaq temperaturunda qarşılıqlı təsir sürətinin $3 \times 10^{-11} \text{ sm}^3 \text{ molekul}^{-1} \text{ san}^{-1}$, O_2 ilə isə $1,8 \times 10^{-16} \text{ sm}^3 \text{ molekul}^{-1} \text{ san}^{-1}$ olduğu hesablanmışdır. Bundan başqa, NO ilə reaksiyasından başqa, peroksiradikallar, həm də, tsiklləşərək bitsiklik radikalları əmələ gətirirlər. Sonra bu prosesə digər O_2 molekulu əlavə olunaraq, həlqənin sonrakı fraqmentasiyasına səbəb olur.

Lakin fotooksidləşmə nəticəsində havada SOA-nı yaranmasında yalnız NO_x -in iştirak edib-etməməsinin yoxlanılması üçün qazfazlı atmosfer kimyasından Caltech (CACM0 qaz/aerozol bölünmə modelindən birgə istifadə edilməklə toluol və m-ksilolun SOA-nın əmələ gəlməsinin NO_x -dən asılılıq mexanizmi öyrənilmişdir [394]. Müəyyən edilmişdir ki, fotooksid-

ləşmə prosesində bitsiklik peroksid radikalla reaksiyaya girmək üçün öz aralarında rəqabət aparən hidroksid radikalı və NO-dan əlavə SOA-nın yaranmasında başqa faktorlar da iştirak edir. Bu prosesdə özbaşına tsiklləşmə (bu tədqiqatlarda yeni mexanizm sayılır) ilə rəqabətdə olan aromatik peroksiradikalların NO ilə reaksiyası, həmçinin, SOA-nın NO- dən asılı olaraq əmələ gəlməsinə təsir edə bilər. Aşkar edilmişdir ki, aromatik həlqədəki metil qruplarının sayı da SOA-nın yaranması kimyasında mühüm rol oynayır.

Qeyd edək ki, aralıq radikalların kimyasının birbaşa öyrənilməsi üçün eksperimental tədqiqatlar az olduğundan, toluolun oksidləşməsi mexanizmi haqqında kifayət qədər qeyri-müəyyənlik mövcuddur. Eksperimental nəticələrin hamısı OH-ın ilkin hücumundan sonra baş verən reaksiyalarda alınan stabil maddələrə-krezollara, nitrotoluollara, benzilnitrat, qlioksala, metilqlioksala və peroksiasetilnitrat (PAN) aiddir.

Alkilbenzollar benzinin və sənaye həlledicilərinin əsas tərkib hissəsi olub, troposfer ozonunun əmələ gəlməsinə səbəb olur. Bu birləşmələrin gündüz troposferdən təmizlənməsi OH, gecə isə NO₃ vasitəsilə olur. Qaz fazasında beş ədəd para-əvəzlanmış toluol nitrat radikalı ilə qarşılıqlı təsirdə olur.

Benz [a] antrasenin fotodestruksiya məhsulları atmosfer aerosolunun üç komponentinin birgə iştirakı ilə şüalanmadan sonra təyin edilmişdir ki, bu komponentlər benz [a] antrasenin fotodeqratasiyasını sürətləndirir [395]. Şüalanma toluol, benzol, benzol-d6 məhlullarında aparılmış, ölçmələr QXKS, FTIR və NMR- metodları ilə yerinə yetirilmişdir. Əlavə müəyyən edilmiş maddələr benz [a] antrasen-7,12-dion, ftal turşusu, ftal anhidridi və 1,2-benzoldikarboksaldehyddir. Həmçinin, polisil dikarbon turşusu və dialdehidlərin alınması haqqında da sübutlar var. Məhsulların atmosferdə paylanmasına götürülən aerosol hissəcikləri və məhlullar ciddi təsir göstərir. Alınan nəticələr atmosfer aerosollarında PAK-ın fotodeqratasiya məhsullarının çox mürəkkəb olduğunu və aerosol hissəciklərin üzvi tərkibindən güclü asılılığını göstərir.

Kvant-kimyəvi hesablamalardan istifadə edilməklə atmosferdə inisiator olaraq OH radikalının iştirakı ilə 1,2,4-trimetilbenzolun (1,2,4-TMB) oksidləşməsi prosesinin mexanizmi tədqiq edilmişdir [396]. Troposferdə adduktların O_2 ilə qarşılıqlı təsirinin nəticəsində fenol birləşmələri əmələ gəlir, TMB-OH- O_2 peroksiradikalları isə benzol, toluol və ksilol radikallarına uyğun gələn bitsiklik radikal-lara tsiklləşir ki, sonra bu radikallar O_2 ilə rekombinasiya edərək, bitsiklik peroksi və alkoksil radikallarının yaranmasına səbəb olur. Bitsiklik alkoksil radikalları ya həlqənin qırılması ilə 1,2-dikarbonil məhsullarının və doymamış 1,4-dikarbonil yan məhsullarının alınmasına gətirir, ya da epoksid qrupu əmələ gətirməklə tsiklləşməyə məruz qalır. Bundan sonra həlqənin parçalanması 1,2-dikarbonilin, dikarbonil məhsullarının və yan epoksi-1,4-dikarbonil məhsullarının yaranmasına səbəb olur.

[397] işində kompüter kimyasının hesablamalarından istifadə edilməklə aromatik reaksiyalar haqqında məlumatlar verilmişdir.

Su fazasında oksidləşmə (bulud və aqrozolarda) üzvi aqrozolların potensial vacib mənbəyi olub, atmosferdə oksalik turşusunun mövcud olmasını izah edir. Su fazasında izoprenin suda həll olan maddəsi metilqlioksalda “pirovinoqrad” turşusu alınana kimi əlavə oksidləşməyə məruz qalır. Ədəbiyyatda su fazasında göstərilən turşunun oksidləşməsi haqqında müxtəlif anlayışlar olduğundan, bu atmosferdə təkrarən yaranan üzvi aqrozolların ümumi çıxımında qeyri-müəyyənliyin yaranmasına səbəb olur [398]. Göstərilən məsələnin həll edilməsi bulud mühitində izoprenin suda həll olan maddələrinin, digər alkenlərin və aromatik birləşmələrin işlənilməsi vasitəsilə SOA-nın əmələ gəlməsinin başa düşülməsi üçün böyük məna kəsb edir. Bu işdə “piroksivinoqrad” turşusu və hidrogen peroksidin pH-ın bulud mühitləri üçün tipik olan qiymətlərində fotokimyəvi reaksiyası aparılmış və adı çəkilən turşunun fotokimyəvi oksidləşməsinin nəticəsində qlioksil, oksalik, sirkə və qarışqa turşularının alındığı göstərilmişdir. Dancının buxarlanması zamanı oksalik və qlioksil turşuları hissəciklər fazasında qalır. Beləliklə, izopren bulud mühitində SOA-nın əmələ gəlməsi üçün əsas ilkin maddədir.

[399] işində qazqatlı fotoreaktorda bətk nitrat duzlarının (NaNO_3 , NH_4NO_3) iştirakı ilə fotoşüalanma prosesində benzolun kimyəvi çevrilməsinin nəticələri verilmişdir. Natrium və ammonium nitrat atmosferdə mövcud olan bərk hissəciklərin nümunəsi kimi, benzol isə model aromatik molekul keyfiyyətində götürülmüşdür. İşdə məqsəd atmosferdəki dispers hissəciklərin səthində aromatik birləşmələrin kimyəvi çevrilmələrinin modeləşdirilməsindən ibarət olmuşdur. Natrium nitratın iştirakı ilə benzolun şüalandırılması onun hidrosilləşməsinə və nitrolaşmasına səbəb olur ki, bu zaman fenol və nitrobenzol əmələ gəlir. Bu fotoliz zamanı OH və NO_2 radikallarının yaranması ilə əlaqədardır, belə ki, $\text{HO}^\bullet + \text{O}_2$ fenolun, $\text{HO}^\bullet + \text{NO}_2$ isə nitrobenzolun əmələ gəlməsinə səbəb olur. Reaksiya mühitindəki oksigenin faizi reaksiyanın gedişinə təsir göstərir, bu zaman fenolun əmələ gəlməsi üstünlük təşkil edir, reaksiya sistemində O_2 -nin yüksək konsentrasiyası nitrobenzolun yaranmasını çətinləşdirir. Hematitin (α - Fe_2O_3 , atmosfer hissəciklərinin başqa komponenti) iştirakı ilə ən çox nitrobenzol, hətta, 21% oksigen (süni hava) olduqda belə əmələ gəlir ki, bu hematit və nitrat arasındakı qarşılıqlı təsirin nəticəsində atmosferdəki bərk hissəciklərin səthində aromatik nitrotörəmələrin yarandığını göstərir. Ehtimal edilir ki, hematitin təsiri nitratın peroksinizotik turşusuna (güclü nitrolaşdırma agent) kimi fotoizomerləşməsi zamanı əmələ gələn peroksinitritin protonlaşması ilə əlaqədardır. Uyğun effekt atmosfer şəraitində turş ammonium nitrat duzunun şüalandırılması zamanı, uyğun olaraq, nitrobenzolun əmələ gəlməsinə səbəb olur.

[400] işində atmosferdə aromatik birləşmələrin fotokimyəvi oksidləşməsi prosesində epoksid həlqəli tsikloheksen izomerlərinin (oksabitsikloheptenlər) əmələ gəlməsi haqqında məlumat verilir. Bu maddələr, həmçinin, aromatik karbohidrogenlərin daha yüksək temperaturalarda və oksigenlə kataliz edilən piroliz proseslərində də yaranır. Bu işdə sıxlıq funksionalı metodundan istifadə edilməklə məqsədyönlü olaraq götürülmüş beş ədəd oksabitsikloheptenlərin termokimyəvi xassələri öyrənilmişdir.

6.5. Ətraf mühitin qorunması üçün inkişaf etmiş oksidləşmə texnologiyaları

İlkin maddələrin əldə edilməsi, nəqli, emal edilməsi və sənaye istehsalı, həmçinin, avtomobillərin gün-gündən sayının artması və bir sıra digər faktorlar ətraf mühitin, o cümlədən də, torpaq, hava və suyun yeni yaranan birləşmələrlə çirklənməsinə səbəb olur. Ölkədə quşçuluğun və heyvandarlığın inkişaf etdirilməsi də mikroorqanizmlərin yayılmasının və ammonium birləşmələri kimi birləşmələrin hesabına bu çirklənmə prosesinə öz töhfəsini verir ki, bu da cəmiyyətdə müxtəlif xəstəliklərin yayılmasına səbəb olur. Bütün bu deyilənlər ətraf mühitin təmizlənməsi üçün alternativ mənbələrin axtarılıb tapılması məsələsini qarşıya qoyur. Belə ki, bu mənbələr universal olmalı, yəni onlar geniş obyektlərdə işləməli, hətta, çirkəndiricilərin qatılığı az olduqda belə səmərəli olmalı və texniki reallaşdırılması baxımdan sadə olmalıdırlar. Belə üsullara “İnkişaf etmiş oksidləşmə texnologiyaları” (AOT’s və ya Advanced Oxidation Technologies) aiddir.

AOT’s –a ozonlaşdırma, fotokataliz, ultrasəs işlənilməsi və hydrogen peroksiddən istifadə edilməklə katalitik reaksiyalar daxildir. Bütün bu metodlar üçün substratın oksidləşdirilməsi aktiv oksidləşdirici hissəciklərin təsirinin altında baş verir ki, bunlar əlavə toksiki məhsullar yaratmayan ekoloji təhlükəsiz üsullardır.

Yarımkəçirici fotokatalizatorlar tərəfindən udulan UB-şüası fotokatalitik prosesləri inisasiya edir. Fotokatalizator tərəfindən işıq udulduqdan sonra meydana çıxan həyəcanlaşma enerjisindən mikroorqanizmlərin oksidləşdirilməsi, təsirsizləşdirilməsi və minerallaşdırılması, həmçinin, hydrogenin əmələ gəlməsi üçün suyun parçalanması proseslərində istifadə etmək olar. Daha aktiv titan dioksid katalizatorundan bu proseslərin hamısında istifadə etmək olar. TiO_2 -dən, həmçinin, suyun fotokatalitik bərpası yolu ilə hydrogenin alınması prosesində istifadə edilməsi daha perspektivdir [401].

Suyun ikinci perspektiv təmizlənmə sistemi Fenton sistemidir, bu system homogen dəmir duzu və hydrogen peroksid məh-

lulundan ibarətdir. Lakin, aktiv dəmir ionlarının bərkfazlı daşıyıcılara daxil olduğu Fenton sisteminin heterogen analoqlarından praktiki istifadə edilməsi homogen məhlullardan istifadə edilməsinə nisbətən , şübhəsiz ki, üstünlüyə malikdir [402]. Heterogen sistemlər katalizatoru asanlıqla reaksiya qarışığından ayırmağa, katalizatoru təkrarən dəfələrlə istifadə etməyə və əgər lazım gələrsə, onu regenerasiya etməyə imkan verir. Bundan başqa, homogen Fenton reaksiyasının bir sıra çatışmayan cəhətləri nəzərə alınmaya bilər: bunlar sistemin aktiv olduğu haldakı ensiz pH diapazonu ($[H^+] < 10^{-3} M$); kompleksmələgətirən birləşmələrin iştirakı ilə dezaktivləşmə; işlənən məhlullar dəmir ionları ilə çirkləndikdə və bir çox hallarda, külli miqdarda dəmir hidrogen peroksidi məhluludur.

[403] işində üzvi və heteroatom birləşmələrin CO_2 , H_2O və mineral turşulara kimi minerallaşması proseslərində inkişaf etmiş oksidləşmə texnologiyalarının yüksək effektivliyi göstərilir. Bu zaman minerallaşma prosesləri toksiki aralıq məhsullar əmələ gəlmədən baş verir. Hal-hazırda müxtəlif sahəyə malik olan müxtəlif dərəcədə çirklənmiş məkanların (adi mənzildən metro stansiyalarına kimi) havasının təmizlənməsi və dezinfeksiyası üçün fotokatalitik iş prinsipinə əsaslanan bir sıra cihazlar hazırlanmışdır [404].

Fotooksidləşmə prosesləri, o cümlədən də, karbohidrogenlərin oksidləşməsi bütün canlı və cansız təbii varlıqlardan tutmuş, sənaye kimyəvi problemlərinin həllində də özünü göstərir. Qaz və mayefazada baş verən bu proseslər əksəriyyət hallarda zəncirvari bir şəkildə olub, təsir etdiyi obyektə bir sıra ciddi struktur çevrilmələrinə səbəb olur ki, bir çox hallarda oksidləşmə proseslərinin nəticəsində alınan üzvi birləşmələr toksiki xarakterli olub, arzuolunmazdır. Oksidləşmə proseslərinin nəticəsində maddələrin, o cümlədən də, neft məhsullarının istehlak xarakteristikaları pisləşir və onların səmərəli bir şəkildə istifadə edilməsinin müddəti azalır. Üzvi maddələri oksidləşməkdən qorumaq üçün onların tərkibinə inhibitor daxil edilir ki, bu maddələr oksidləşmə zəncirindəki peroksid radikallarının məhvini sə-

bəb olur. Praktiki baxımdan lazımi inhibitorlar fenol törəmələri-
dir [360, 405]. Məsələn, belə inhibitorlara misal olaraq aseto- və
benzofenonları göstərə bilərik. Bu maddələrin poliolefinlərə in-
hibitor kimi, əlavə olunması onların işığın təsirindən destruksi-
yaya uğramasının qarşısını alır və beləliklə də, bu birləşmələr-
dən uzun müddət istismar edilməsinə imkan verir [406, 407].

Alimlərimiz oksidləşmə proseslərini uzun illərdir ki, öyrənir
və onların qarşısının alınması yollarını araşdırırlar [408, 409].
Qeyd etmək lazımdır ki, yeni kimyəvi birləşmələrin, həmçinin ya-
nacaqların, mineral yağların, sürtkü yağlarının, polimer materialları-
nın və s.-nin praktikada tətbiq edilməsi üçün bu maddələrdə oksid-
ləşmə mexanizmlərinin öyrənilməsi və onlar üçün effektiv antiok-
sidləşdirici əlavələrin (qatqıların) seçilməsi aktual bir problemdir.

Mayefazalı oksidləşməsinin qarşısının alınması neftkimya-
sının əsas problemlərindən biri olub, aktual məna kəsb edir.

Bu sahədə aparılan bir sıra eksperimental tədqiqatları nəzər-
dən keçirək.

6.6. Neftin katalitik krekinqinin qazoyl fraksiyası karbohidrogenlərinin fotooksidləşmə prosesinin inhibirləşməsinin onların lüminessensiyasına təsiri [410]

KKAQ fiziki-kimyəvi, spektral-lüminessent xarakteristikaları
və bu maddədə baş verən fotokimyəvi çevrilmələrin mexanizmləri
haqqında ətraflı məlumat verilmişdir. Belə ki, bu neft fraksiyası əsa-
sən PAK-dan ibarətdir və onun oksidləşməsi zamanı fotokimyəvi re-
aksiyanın ilkin mərhələsi molekulyar oksigenin sinqlet –həyəcanlan-
mış halının yaranmasıdır. Bu hal triplet –həyəcanlanmış PAK-ın
əsas səviyyədə oksigenlə qarşılıqlı təsirinin sayəsində yaranır. Bu sə-
bəbdən , praktiki baxımdan işıq stabilizatorlarının seçilməsi üçün elə
maddələr seçilməlidir ki, onlar sinqlet-həyəcanlanmış 1O_2 molekulu-
nu söndürə bilsin. Bu baxımdan metalüzvi birləşmələrdən, xüsusən
də, sinqlet oksigenin effektiv söndürücüləri olan nikel-tərkibli birləş-
mələrdən istifadə edilməsi olduqca effektivdir [408].

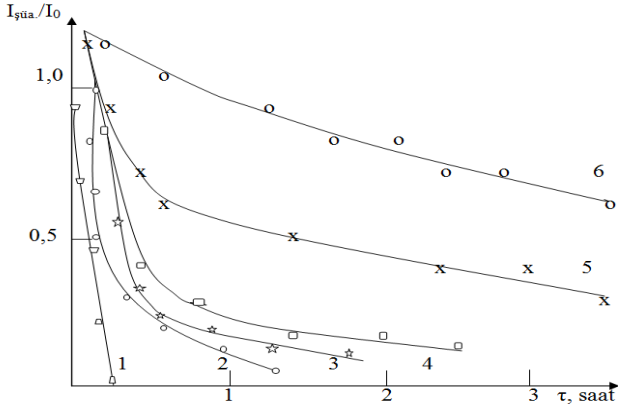
İnhibitorların mövcud seçilmə üsullarının yüksək əmək tələb etdiyi və az sər- fəli olduğu nəzərə alınaraq, [410] işində bu məqsədlə ekspress və yüksəkhəssaslıqlı müxtəlif metodlardan – kimyəvi lüminessensiya, radiotermolüminessensiya, fotolüminessensiya, EPR və s.-dən istifadə edilməsi təklif olunur. Metodik baxımından bu üsullar sırasında fotolüminessensiya və EPR-spektroskopiya daha sadə və kifayət qədər məlumatın əldə edilməsinə görə ən əlverişli üsullar sayılır.

Fotooksidləşmə prosesinin kinetik qanunauyğunluqları neftin vakuumda qovulmasından alınan katalitik krekinq qazoylunda lüminessent həyəcanlanma və həmçinin, EPR- spektrlərinin köməyiylə öyrənilmişdir. Nümunələr oksidləşməyə məruz qaldıqdan sonra onların lüminessensiyasının ümumi intensivliyinin (I_0) azaldığını ($I_{\text{şüa.}}$) nəzərə alsaq, onda fotostabilliyi $I_{\text{şüa.}}/I_0$ nisbətinə əsasən qiymətləndirə bilərik.

Polimer qazoylun qatran və asfaltenlərdən təmizlənmiş $>400^{\circ}\text{C}$ fraksiyasının (molekulyar çəkisi 230; $n_D^{20} = 1,6240$; $\rho^{20} = 1,077$; tərkibində UB-spektrin nəticələrinə görə aromatik karbohidrogenlərin miqdarı 69% -dir) fotooksidləşməsinə fotokimyəvi oksidləşmə inhibitorları olan nikel ditiofosfat və nikel ditiokarbomatın təsiri öyrənilmişdir.

İnhibitor kimi aşağıdakı nikel birləşmələrindən istifadə edilmişdir: Ni– 2,2 – tiobis – 0,0 – di – n – tretbutilfenil – ditiofosfat (Ni - TBF); Ni – 2,2 – tiobis – 0,0 – di – n – oktilfenil-ditiofosfat (Ni – TBOF); Ni - 0,0-di- 3,5-tretbutil-4-hidroksi- benzil-ditiofosfat (Ni – TBHDF); Ni – 2,2-tiobis-0-0-4,6-tretbutilfenil-ditiofosfat (Ni – 4,6 TBF); Ni – dietilditiokarbamat (Ni – DEDTK); göstərilən inhibitorların konsentrasiyası 2 və 4 % çəkdir. Lüminessensiyanın öyrənilməsi üçün nümunə məhlullarının nazik təbəqələri qara kağızın üzərinə çəkilməmiş və onların şüalanması “TIPK-2” lampasının işığı ilə filtdən keçirilmədən şüalandırılmışdır (lampa ilə nümunənin arasındakı məsafə 50 sm-dir). Nümunələrin şüalanmadan əvvəl və sonra lüminessent həyəcanlanma spektrləri cıvə xəttləri üçün olan Hg 579 işıq filtrinə köməyiylə 200 – 500 nm spektral sahədə qeydə alınmışdır.

Fotoşüalanmanın təsiri ilə ümumi lüminessensiya intensivliyinin dəyişməsi həyəcanlanma spektrlərinin əyrilərinin altındakı sahəyə əsasən çəki metodu ilə qiymətləndirilmişdir.

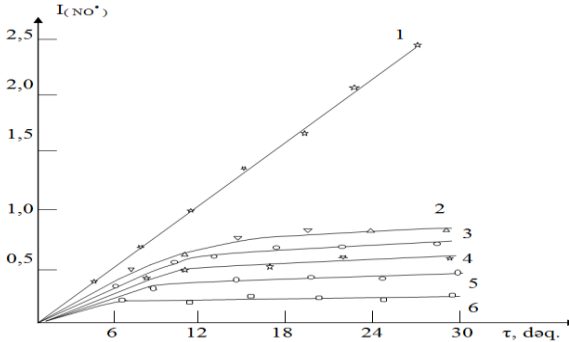


Şəkil 6.1 Tərkibinə inhibitorlar əlavə edilmiş və $> 400^{\circ}\text{C}$ qaynama temperaturuna malik olan qazoyl fraksiyası karbohidrogenlərinin şüalanma prosesində nisbi lüminessensiya intensivliklərinin dəyişməsi: 1-kin maddə - inhibitor iştirak etmir; 2- Ni- TBF inhibitorunun iştirakı ilə; 3-Ni- TBOF inhibitorunun iştirakı ilə; 4-Ni- TBHBDP inhibitorunun iştirakı ilə; 5- 4,6- TBF inhibitorunun iştirakı ilə; 6- Ni- DEDTK inhibitorunun iştirakı ilə.

Şək. –də (şəkili qoymalı) lüminessensiyanın ümumi intensivliyinin ($I_{süa.}/I_0$) zamandan asılı olaraq dəyişməsi göstərilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi, ilkin maddə üçün lüminessensiya intensivlikləri nisbəti zaman böyüdükcə kəskin aşağı düşür və on beş dəqiqədən sonra, praktiki olaraq sıfır qiymətini alır. Lakin bu müddət ərzində tərkibində 2% inhibitor saxlayan nümunələrin lüminessensiya intensivliklərinin azalması 10-dan 50-yə kimi olur. Fotoşüalanmanın təsirinə qarşı kifayət qədər stabil olan nümunələr tərkibinə “Ni – 4,6 TBF” və “Ni – DEDTK” inhibitorları qatılmış nümunələrdir ki (əyrilər 5, 6) ki, burada Ni-TBF qatılmış nümunələrə nisbətən lüminessensiya intensivliyinin düşməsi olduqca yavaş gedir (2, 3 və 4 əyriləri) və 4 və 5 sa-

at müddətində, hələ də, lüminessent həyəcanlanma intensivliyi müəyyən qədər qalmış olur ki, göstərilən müddətdə onun qiyməti, uyğun olaraq, 70 və 55% olur.

Fotostabiliyin dəyişməsinə göstərən yuxarıdakı qanunauyğunluqlar tədqiq edilən maddəyə 4% inhibitor daxil edildikdə belə qalır, bir şərtlə ki, bu halda inhibitorun təbiətindən asılılıq daha böyük dərəcədədir. Lüminessensiya metodu ilə alınan nəticələr EPR-spektroskopiya metodu ilə alınan nəticələrlə yaxşı uyğunlaşır. Lakin yaxşı məlumdur ki, maye fazada sinqlet oksigenin bu metodun köməyi ilə öyrənilməsi çətin, çünki bu halda elektron spin-spin parçalanması müasir EPR- spektrometrlərin xarici maqnit sahəsinin gərginliyindən böyükdür, lakin molekul elektron-həyəcanlanmış hala keçdikdə (1O_2) elektrona qarşı həssaslığı və elektronu digər molekullara vermək imkanı artır. Bu səbəbdən sinqlet oksigenin iştirakı ilə piperidin 2,2,6,6, tetra $I_{(NO\cdot)_F}$ metil-4-oksopiperidinin – TMOP məşhur oksidləşməsi reaksiyasından [411] istifadə edilmişdir ki, bu zaman əmələ gələn stabil nitroksil radikalları ($>N - O\cdot$) EPR- metodunun köməyi ilə asanlıqla qeydə alınır. İstifadə edilən duzların sinqlet oksigeni söndürmək kimi inhibirləşmə effektivlikləri onların $>N - O\cdot$ radikallarının yaranmasına təsirləri ilə qiymətləndirilir.



Şəkil 6.2 Fotoşüalanma prosesində inhibitorun iştirakı olmadan və iştirakı ilə maddədə nitroksil radikallarının toplanmasının kinetik ayrılıqları: 1. İlkin maddə - inhibitor iştirak etmir; 2- Ni- TBF inhibitorunun iştirakı ilə; 3-Ni- TBOF inhibitorunun iştirakı ilə; 4-Ni- TBHBDP inhibitorunun iştirakı ilə; 5- 4,6- TBF inhibitorunun iştirakı ilə; 6- Ni- DEDTK inhibitorunun iştirakı ilə.

Şək. 6. 2-də müxtəlif inhibitorların iştirakının olduğu və olmadığı halda şüalanma zamanı əmələ gələn nitroksil radikallarının toplanmasının kinetik əyriləri verilmişdir.

Şəkildən görüldüyü kimi, nitroksil radikalları daha effektiv bir şəkildə ilkin maddədə (I əyrisi) əmələ gəlir, 30 dəqiqədən sonra bu maddədə onların konsentrasiyası sinqlet oksigen söndürücülərini inhibitorları saxlayan maddələrdəkinə (2-6 əyriləri) nisbətən 3-15 dəfə çoxdur. Bu zaman katalitik krekin qazoyl fraksiyasında sinqlet oksigenin məhvinə səbəb olan daha effektiv inhibitor nikel-dietilditiokarbamatdır (6 əyrisi) ki, o polimerlərin məlum işıqstabilizatoru kimi tanınan nikel dibutilditiokarbamatın analoqudur. Yerdə qalan inhibitorlar sinqlet oksigeni söndürmə qabiliyyətlərinə görə aşağıdakı ardıcılığa tabedirlər:



Yuxarıda göstəriləyi kimi, inhibitorlar fotokimyəvi oksidləşmə ilə əlaqədar olaraq belə bir ardıcılıqla lüminessensiyanın ümumi intensivliyinin azalmasına təsir edirlər.

Inhibitorların antioksidləşdirici təsirlərinin meydana çıxmasını göstərən ən vacib amillərdən biri də turşuların yaranmasıdır ki, onlar 0,01 n. KOH məhlulunda titrləmənin vasitəsilə müəyyən edilmişdir. Cədvəldə cəmləşdirilmiş bütün nəticələr yoxlanılmış nikel duzlarının hamısının konsentrasiyasının 2% götürülməsi ilkin fotooksidləşmiş maddədə əmələ gələn turş maddələrin miqdarını kifayət qədər (təqribən 3-5 dəfə) azaldır. Bu zaman öyrənilən duzlar effektivliklərinə görə lüminessensiya və EPR metodları ilə alınan nəticələrə uyğun gəlir.

Məlumdur ki, metalüzvi birləşmələrin işıqstabilləşdirici təsiri onların tərkibindən, quruluşundan, tətbiqedilmə şəraitindən, müdafiəedici birləşmələrin təbiətindən və s. asılı olaraq həm də başqa yollarla yerinə yetirilə bilər: fotokimyəvi aktiv işıq udulması, öyrənilən qazoylun karbohidrogenlərinin həyəcanlanmış molekullarının söndürülməsi, radikal proseslərin inhibirləşməsi ilə [39].

Cədvəl 6.1

Polimer qazoylun $> 400^{\circ}\text{C}$ fraksiyasının fotooksidləşməsi prosesində inhibitorların (2 % küt.) üzvi turşuların əmələ gəlməsinə təsiri

№	Maddələr	Turşu ədədi, mq·KOH/ q		
		Oksidləşmə- dən əvvəl	Oksidləşmədən sonra	Fərq
1	Polimer qazoyl (PQ)	0.2	4.47	4.27
2	PQ + Ni- TBOF	0.28	1.89	1.61
3	PQ + Ni- TBHBDF	0.25	1.19	0.94
4	PQ + Ni- DEDTK	0.36	1.15	0.79

•Turşu ədədi 14 saat şüalanmadan sonra təyin edilmişdir.

Lakin əlavə yerinə yetirilən təcrübələr bu faktorların ya praktiki baxımdan (radikal proseslərin inhibirləşməsi), ya da sinqlet oksigenin sönməsi kimi əsaslı rol oynamadığını göstərir.

Aparılan tədqiqatlar praktiki nöqtəyi-nəzərdən ekspres və yüksək həssaslığa malik olan lüminessensiya və EPR metodları ilə işıqstabilləşdirici inhibitorların axtarılıb, tapılmasının məqsədyönlülüyünü göstərir.

6.7. Fotoşüalanmanın KKAQ və APQ - dən alınan qatran və asfaltenlərin antioksidləşdirmə xassəsinə təsiri

Bakı neftlərinin KKAQ və APQ-dan alınan qatran və asfaltenlər fotoşüalanmadan sonra tədqiq edilmiş və bu birləşmələrin molekulyar tərkibində baş verən dəyişikliklər və bu dəyişikliklərin nativ oksidantların ilkin inhibirləşmə xassəsinə təsiri öyrənilmişdir. Məlumdur ki, neftlər və ağır neft qalıqları (ANQ) termodinamiki cəhətdən labil struktur formasiyalarıdır ki, onlar paramaqnit və diamaqnit molekulaları saxlayır və diamaqnit molekulaların kiçik energetik təsir zamanı paramaqnit hala (bəzən də, ək-

sinə) keçməsi üçün [239] lazım olan enerji qətran və asfaltenlərdə oksidləşmə zəncirini qırma qabiliyyətinə malik olmalıdır.

İQ-spektroskopiya metodunun köməyiylə fotoşüalanma prosesində qətran və asfaltenlərdə fraqmentlərin molekul daxili yenidən qruplaşmaları və yeni funksional qrupların əmələ gəlməsi öyrənilmişdir.

Tədqiq ediləcək qatran və asfaltenlər KKAQ və APQ fraksiyalarını [412] –də göstərilən metodikaların əsasında asfaltsızlaşdırmaq və qətransızlaşdırmaqla alınmış və otaq temperaturunda qaranlıqda saxlanılmışdır.

Qatran və asfaltenlərin inhibirləşdirici qabiliyyətlərinin öyrənilməsi üçün polistrolun (PS) aerob fotooksidləşməsinin model-test reaksiyasından istifadə edilmişdir. PS molekul kütləsi 30000 – 50000, yumşalma temperaturu 82 – 95⁰C, sıxlığı 1.04 – 1.05q/ sm³-dur.

Spektral tədqiqatların aparılması üçün qatran, asfalten PS və onların əsasında hazırlanmış nümunələrin benzol məhlullarından benzol həlledicisinin buxarlandırılması yolu ilə lazımı inqredientləri özündə saxlayan nazik nümunə təbəqələri (qalınlığı 30 mkm) hazırlanmışdır. Qətran və asfalten nümunələri civə-kvars lampası “ДПИИ-1000” ilə 1-5 saat, kompozisiyalar isə 1-10 saat müddətində şüalandırılmışdır.

Qeyd edək ki, kompozisiyalar 0.1% küt. qatran və asfalten əlavə edilməklə hazırlanmışdır. Tədqiqat prosesində hazırlanmış bu kompozisiyalardan istifadə edilmişdir: PS + 2,4,6- tri-tretbutilfenol; PS + Q_{KKAQ} – 0; PS + Q_{APQ} – 0; PS + Q_{KKAQ} – 1; PS + Q_{APQ} – 1; PS + A_{KKAQ} – 0; PS + A_{APQ} – 0; PS + A_{KKAQ} – 1; PS + A_{APQ} – 1, burada Q_{KKAQ} – 0; Q_{APQ} – 0; A_{KKAQ} – 0; A_{APQ} – 0 – KKAQ və APQ-dan alınan ilkin qətran və asfaltenlər, Q_{KKAQ} – 1; Q_{APQ} – 1 və A_{KKAQ} – 1; A_{APQ} – 1 isə , uyğun olaraq, 1 saat şüalandırılmış qatran və asfaltenlərdir; eksperimentlərdə 2,4,6-tri-tretbutilfenol etalon kimi götürülür.

Şüalanmadan sonra nümunələrdə oksigentərkibli birləşmələrin toplanması karbonil (1700 sm⁻¹), hidroksil (1200 sm⁻¹ və 3440

sm^{-1}) qruplarının optiki sıxlıqlarının dəyişməsinə görə təyin edilir. İQ- spektrlər M-80 spektrofotometrində KBr duz kristalı təbəqəsinin köməyi ilə $400\text{-}4000\text{sm}^{-1}$ spektral sahədə çəkilmişdir.

Tədqiq edilən qatran və asfalten nümunələrinin İQ- spektrlərində əvəz olunmuş benzol həlqələrinin qeyri-müstəvi deformasiya rəqslərinə uyğun gələn $700, 780, 845$ və 880sm^{-1} udma zolaqları müşahidə olunur. Maksimumları $1510, 1580 \text{sm}^{-1}$ –də qeydə alınan udma zolaqları benzol həlqəsinin deformasiya rəqslərinə, 1610sm^{-1} isə aromatik həlqənin $\text{C}=\text{C}$ rabitəsinə aiddir. Bundan başqa, kondensasiya olunmuş aromatik karbohidrogenlərin $\text{C}-\text{H}$ -rabitəsinin valent rəqslərinə uyğun gələn udma zolaqları maksimumları (3040 və 3060sm^{-1}) müşahidə olunur. Spekrtdə CH_2 – qrupunun riyazi rəqslərinə aid udma zolaqları üçün 725 və 765sm^{-1} maksimumları xarakterikdir. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, 725sm^{-1} maksimumu $Q_{\text{KKAQ}} - 0$ və $A_{\text{KKAQ}} - 0$ aid olub, $n > 4$, 765sm^{-1} maksimumu isə $Q_{\text{APQ}} - 0$ və $A_{\text{APQ}} - 0$ aid olub, $n < 4$ –lə xarakterizə olunur. Həmçinin, İQ-spekrtdə metil qruplarının varlığını göstərən və deformasiya (1380sm^{-1}) və valent (2860sm^{-1}) rəqslərinə uyğun gələn udma maksimumları müşahidə edilmişdir. Spekrtdə aromatik və tsikloparafin karbohidrogenlərin alkil əvəzedicilərinin metilen qrupları üçün $1450, 1480, 2920, 2940 \text{sm}^{-1}$ udma zolaqlarına aid maksimumlar qeydə alınır. Yuxarıda adları çəkilən udma maksimumlarından əlavə spekrtdə $\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}$ qrupunun valent rəqslərinə aid 1290sm^{-1} udma maksimumu müşahidə edilmişdir. OH -qrupunun deformasiya və valent rəqslərini xarakterizə edən, uyğun olaraq, $1040, 1070, 1175, 1200 \text{sm}^{-1}$ və 3440sm^{-1} udma maksimumları qeydə alınmışdır ki, burada 3440sm^{-1} udma maksimumu, həm də, azotsaxlayan qruplara aiddir. Spekrtdə, həmçinin, $1700, 1720 \text{sm}^{-1}$ - də $\text{C}=\text{O}$ qrupuna və 3112sm^{-1} də isə tsikldəki oksigenə xas olan udma maksimumları qeydə alınır. Bundan başqa, 660 və 680sm^{-1} müşahidə edilən udma maksimumu $\text{C}-\text{S}$ -rabitəsinə aiddir.

Yuxarıda deyilənlər nəzərə alınarsa, fotoşüalanmaya kimi KKAQ-dan alınan qatran və asfaltenlərin strukturuna alkiləvəzölünmüş aromatik, kondensasiya olunmuş aromatik, həmçinin, alitsiklik və heterotsiklik (N, S, O) birləşmələrin daxil olduğunu hesab etmək olar. Lakin, kondensasiya olunmuş aromatik və azot, kükürdsaxlayan tsiklik strukturlara aid udma zolaqlarının maksimumları asfaltenlərdə qətranlara nisbətən intensivdir. Bundan başqa, qətranlardan fərqli olaraq, asfaltenlərin tərkibinə tsiklik mürəkkəb efirlər ($1780, 1820, 1850 \text{ sm}^{-1}$), qatranlara isə aromatik ketonlar (1720 sm^{-1}) daxildir. Qeyd etmək lazımdır ki, APQ-dan alınan qatran və asfaltenlərin İQ- spektrlərində azot və kükürdsaxlayan birləşmələrə aid udma zolaqları yoxdur.

Fotoşüalanmadan sonra qatran və asfaltenlərin İQ-spektrlərində karbonil ($1700, 1720 \text{ sm}^{-1}$) və hidroksil (3440 sm^{-1}) qrupların valent rəqslərinə aid udma maksimumlarının intensivliklərinin artması müşahidə edilir. 1700 sm^{-1} qeydə alınan udma zolağı maksimumu aromatik həlqəyə bilavasitə birləşmiş C=O- qrupuna, 1720 sm^{-1} isə yan alkil zəncirinə məxsus karbonil qrupuna aiddir. CH_3 (1380 sm^{-1}) və CH_2 (1480 sm^{-1}) deformasiya rəqslərinə uyğun gələn udma maksimumlarının intensivliklərinin azalması müşahidə edilir. Bu zaman fenol tipli OH-ın deformasiya rəqslərinə aid udma zolağının maksimumunun (1200 sm^{-1}) və kondensasiya olunmuş aromatik həlqəyə uyğun udma maksimumunun intensivliyi böyüyür.

Fotoşüalanmadan sonra qatran və asfalten molekullarında paralel proseslər baş verir: aşağımolekullu alkanların qopması və polikondensasiya olunmuş aromatik strukturlarda (PKAS) oksigentərkibli fraqmentlərin əmələ gəlməsi prosesləri. Qeyd edək ki, fotooksidləşmə zamanı PKAS-ın antrasen fraqmentində xinoid strukturlar, fenantren komponentində isə hidroksiəvəzölünmüş strukturlar əmələ gəlir [39, 248].

Qatran və asfaltenlərdə baş verən fotooksidləşmə çevrilmələrinin kinetikasının öyrənilməsi üçün karbonil qrupuna aid 1700 sm^{-1} udma zolağının optiki sıxlığının şüalanmanın müddətindən

asıllığı tədqiq edilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi, qətran və asfaltenlərdə ilk bir saat ərzində fotooksidləşmənin intensivliyi artır, sonra 3 saat müddətində intensivliyin artması zəifləyir və karbonil qrupların miqdarı, demək olar ki, dəyişməz qalır.

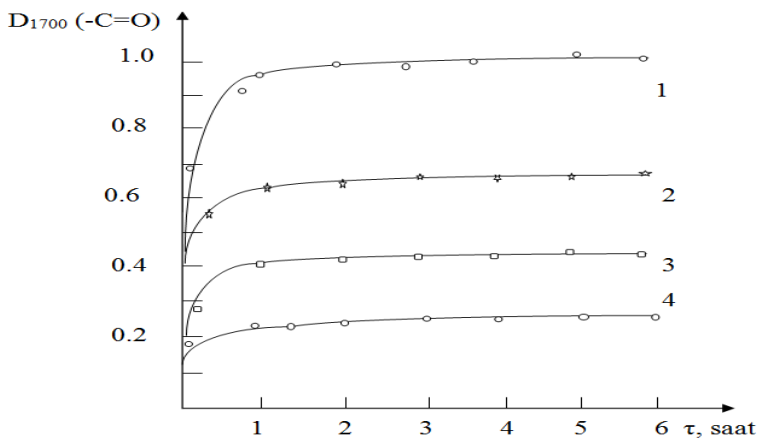
Beləliklə, qatran və asfaltenlərin bir saat müddətində şüalandırılması zamanı əmələ gələn xinoid strukturlu birləşmələrin qatılığı maksimum qiymətə çatır ki, bu birləşmələrin sonrakı şüalandırılması onların qatılığında heç bir dəyişiklik yaratmır.

Polistirolun əsasında hazırlanmış qatran və asfalten kompozisiyalarının da fotooksidləşmə zamanı antioksidləşmə xüsusiyyətləri öyrənilmişdir. Bu kompozisiyaların oksidləşmə dərəcəsi də karbonil qrupuna aid olan udma maksimumunun (1720 sm^{-1}) optiki sıxlığının qiymətinin fotoşüalanma müddətindən asılı olaraq dəyişməsinə əsasən müəyyən edilir.

PS-nin oksidləşməsi prosesinə qatran və asfaltenlərin inhibirləşdirici təsirinin effektivliyi n/n_{inh} nisbəti ilə qiymətləndirilir, n və n_{inh} – tədqiq edilən inhibitorların iştirakı olub olmadan əmələ gələn oksidləşmə məhsullarının miqdarını xarakterizə edən koeffisiyentlərdir. Bu koeffisiyentlər D_v^1 / D_v^0 nisbətində əsasən hesablanır, burada D_v^0 və D_v^1 şüalanmadan əvvəl və sonra $\text{C}=\text{O}$ qrupuna aid 1720 sm^{-1} udma zolağının optiki sıxlığıdır.

Şəkildən görüldüyü kimi, KKAQ və APQ- dən alınan qatran və asfaltenlər və PS əsasında alınan fotoşüalandırılmış kompozisiyalarda oksidləşmiş məhsulların toplanması şüalandırılmamışlardakına nisbətən azdır: KKAQ-dən alınan qatran və asfalten kompozisiyalarında 1.1 – 1.5 dəfə, APQ-dən alınan kompozisiyalar halında isə 1.3- 1.6 dəfə.

Cədvəl 1-də verilən nəticələrə görə, həm APQ, həm də KKAQ fraksiyalarından alınan və fotoşüalandırılan qatran və asfaltenləri onların şüalandırılmayan analoqları ilə () müqayisə etdikdə inhibirləşmə effektinin artması müşahidə edilir.



Şəkil 6.3. Q_{APQ}-O (1), A_{APQ}-O (2), Q_{KKAQ}-O (3), A_{KKAQ}-O (4) komponentlərində karbonil qrupların optiki sıxlıqlarının fotosüalanma müddətindən asılılıqları

Cədvəl 6.5

Şüalanmadan əvvəl və sonra qatran və asfaltənlərin xarakteristikaları

Nümunə	Aromatiklik dərəcəsi,		D ₁₃₈₀ (CH ₃)		D ₁₄₈₀ (CH ₂)		D ₃₄₄₀ (OH)		D ₁₂₀₀ (OH)		D ₁₇₀₀ (-C=O)	
	şüa. əv.	şüa. son.	şüa. əv.	şüa. son.	şüa. əv.	şüa. son.	şüa. əv.	şüa. son.	şüa. əv.	şüa. son.	şüa. əv.	şüa. son.
Q _{APQ}	0.61	0.63	0.76	0.74	0.663	0.619	0.231	0.32	0.32	0.345	0.499	0.513
A _{APQ}	0.78	0.82	0.341	0.319	0.420	0.394	0.045	0.063	0.23	0.251	0.465	0.49
Q _{KKAQ}	0.36	0.43	0.936	0.824	0.912	0.875	0.2996	0.354	0.245	0.289	0.222	0.29
A _{KKAQ}	0.63	0.74	0.398	0.325	0.399	0.381	0.397	0.126	0.18	0.199	0.141	0.18

Cədvəl 6.6

PS kompozisiyalarına fotoşüalanmanın 3 saat müddətində təsirindən sonra KKAQ və APQ fraksiyalarından alınan qatran və asfaltenlərin inhibirləşmə effektivliyi

Kompozisiyalar	n/n _{inh.}
PS + 2,4,6-tri-tret-butilfenol	3.2
PS + (Q _{KKAQ} -0)	2.50
PS + (Q _{KKAQ} -1)	2.78
PS + (A _{KKAQ} -0)	3.0
PS + (A _{KKAQ} -1)	3.85
PS + (Q _{APQ} -0)	3.09
PS + (Q _{APQ} -1)	3.30
PS + (A _{APQ} -0)	4.25
PS + (A _{APQ} -1)	4.96

Yuxarıda deyilənlərə əsaslanaraq, qatran və asfaltenlərin fotoşüalanmaya qarşı stabilləşdirici təsirlərinin onların molekullarında polikonyuqəli kondensasiya olunmuş aromatik sistemlərin, heteroatomlu fraqmentlərin və paramaqnit mərkəzlərin mövcud olması ilə əlaqədar olduğunu demək olar.

Beləliklə, KKAQ və APQ fraksiyalarından alınan qatran və asfaltenlər həm şüalanmadan əvvəl, həm də sonra oksidləşmə proseslərində antioksidantlar kimi istifadə edilə bilər.

6.8. P-Alkilarilfenolamin qatranı və onun neft lüminoforlarına antioksidləşdirici qatqı kimi tədqiqi

Məlumdur ki, molekularında fenol və amin fraqmentləri olan birləşmələrin neft və neft məhsullarının tərkibinə daxil edilməsi bu maddələrdə baş verən oksidləşmə proseslərinin sürətlərinin azalmasına səbəb olur [413-419].

[420] işində Sumqayıt “Etilen-Polietilen” zavodunda benzinin birbaşa qovulması prosesindən götürülmüş, 35–200⁰C qay-

nama temperaturuna malik olan pirokondensatdan neft lüminoforları üçün oksidləşmə inhibitorları sintez edilmişdir. Pirokondensatda qiymətli monomerlər, o cümlədən də, 12 %-ə kimi stirool vardır ki, ondan fenolla reaksiyada alkilləşdirici agent kimi istifadə edilmişdir. Bu işdə stiroolun konsentrasiyasının artırılması məqsədilə pirokondensatın daha dar fraksiyasından (130–190⁰C) istifadə edilir. Cədv. 6.4-də sintez nəticəsində alınan p-arilalkilfenolun fiziki-kimyəvi göstəriciləri verilmişdir.

Cədvəl 6.4

P– Arilalkilfenolun fiziki –kimyəvi xarakteristikaları

Nümunə	p-arilalkilfenol
Çıxım, %	73
Qay.tem., ⁰ C /10mm c.st.	160-180
Sındırma əmsalı, n _D ²⁰	1.5735
Sıxlığı, q/sm ³	0.9830
Mol.küt	200
Element analizi:	
C	84.8
H	7.2
Funksional tərkibi: OH	8.8

p-arilalkilfenolamin qatranı p-arilalkilfenolun və heksametilentetraminin (urotropin) əsasında sintez edilmiş və inhibitorların neft lüminoforlarının fotooksidləşməsi prosesinə stabilləşdirici təsirinin səmərəliyi (STE) $n/n_{inh.}$ (burada n və $n_{inh.}$ - inhibitorun iştirakı olmadan və iştirakı ilə əmələ gələn oksidləşmə məhsullarının miqdarını xarakterizə edir) nisbətində əsasən qiymətləndirilmişdir. Təcrübələrin aparılması zamanı fotooksidləşmənin həyata keçirilməsi üçün civə-kvars lampası “TIPK»-dan və günəş şüasını imitasiya etmək məqsədilə “BC-4” filtrindən istifadə edilmişdir.

İşdə iki üsulla alınmış p – arilalkilfenolamin qatranından (NAFAS-1 və NAFAS- 2) istifadə edilmiş və fotooksidləşmə prosesində NL-na NAFAS-in təsirinin öyrənilməsi məqsədilə müxtəlif “NL_{KKAQ} + NAFAS-1”, “NL_{KKAQ} + NAFAS-2”, “NL_{APQ} + NAFAS-1”, “NL_{APQ} + NAFAS-2” kimi sistemlərdən istifadə edilmişdir. Etalon kimi fenil- α - naftilamin (FNA) inhibitoru götürülür.

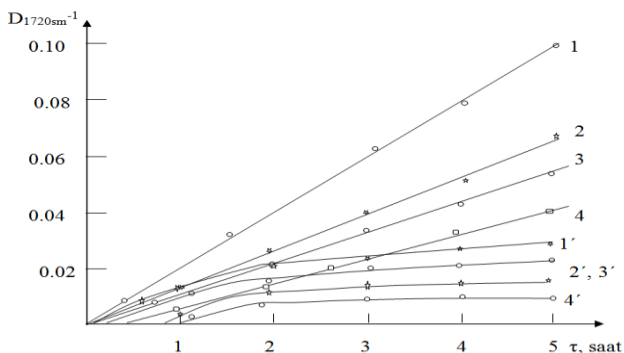
Hər iki üsulla alınmış PAFAQ-1 və PAFAQ - 2 nümunələrinin İQ-spektrlərinin oxşar olmalarına baxmayaraq, amin qrupunun optiki sıxlığı PAFAQ-1 üçün (0,3483) PAFAQ -2 inhibitorunda mövcud olan amin qrupunun optiki sıxlığına (0,6980) nisbətən azdır.

UB-spektrinə əsasən hər iki inhibitorun 290 nm dalğa uzunluğundan böyük spektral sahələrdə, praktiki olaraq, udmadığı müəyyən edilmişdir, bu göstərilən inhibitorların nisbətən yüksək sinqlet həyəcanlanmış sinqlet səviyyələrə malik olduğunu göstərir. Bu səbəbdən onlar NL-in həyəcanlanmış hallarının söndürücüsü ola bilməzlər. Lakin, PAFAQ -1 və PAFAQ - 2 nümunələrinin tərkibində fenol və amin qrupları olduğundan, bu qruplar NL-in tərkibində fotooksidləşmə prosesində əmələ gələn sərbəst radikallarla qarşılıqlı təsirdə ola bilmək qabiliyyətinə malikdirlər [39].

Beləliklə, PAFAQ -1 və PAFAQ - 2 nə həyəcanlanmış hal söndürücüləri, nə də UB- absorberlər ola bilər, onlar yalnız radikal proseslərin inhibitorları kimi istifadə edilə bilər.

Yuxarıda göstərilən sistemlərdə fotoşüalandırılmış NL-nin optiki sıxlıqlarına PAFAQ -1 və PAFAQ -2 inhibitorlarının təsirinin öyrənilməsi üçün İQ-spektrlər öyrənilmiş və karbonil qrupuna aid 1720 sm^{-1} udma zolağının optiki sıxlığının zamandan asılı olaraq dəyişməsi öyrənilmişdir (şək.6.4). Fotooksidləşmə prosesi zamanı neft lüminoforuna FNA, PAFAQ -1 və PAFAQ -2 inhibitorlarının stabilləşdirici təsirlərinin effektivlikləri hesablanmışdır (şək.6.4).

Göründüyü kimi, bu inhibitorların sırasında PAFAQ -2 inhibitoru digər iki inhibitora nisbətən daha effektivdir. NL-na PAFAQ inhibitorlarının antioksidləşdirici təsir mexanizmi [420] işində verildiyi kimidir.



Şəkil 6.4 Karbonil qrupların optiki sıxlıqlarının fotoşüalanmanın müddətindən asılılığı: 1-NL_{KKAQ}; 1'-NL_{APQ}; 2- NL_{KKAQ} + FNA; 2'- NL_{APQ} + FNA; 3- NL_{KKAQ} + PAFAQ -1; 3'- NL_{APQ} + PAFAQ -1; 4- NL_{KKAQ} + PAFAQ -2; 3'- NL_{APQ} + PAFAQ -2

Cədvəl 6.5

Neft lüminoforlarında baş verən fotoçevrilmə proseslərinə FNA, PAFAQ -1 və PAFAQ -2 inhibitorlarının stabilləşdirici təsiri

№	Sistemin adı	5 saat fotoşüalanmadan sonra STE
1	NL _{KKAQ} + FNA	3,2
2	NL _{KKAQ} + PAFAQ -1	3,9
3	NL _{KKAQ} + PAFAQ -2	5,3
4	NL _{KKAQ} + FNA	3,6
5	NL _{APQ} + PAFAQ 1	4,1
6	NL _{APQ} + PAFAQ -2	6,4

Beləliklə, neft lüminoforlarına həm istiliyin, həm də fotoşüalanın təsirinin olduğu bir şəraitdə onların antioksidləşdirici stabilliyinin yüksəldilməsi üçün neft qalıqlarından sintez edilmiş n-arilfenolamin qətranından istifadə etmək olar.

6.9. Polistirolun strukturunda baş verən fotooksidləşmə çevrilmələrinə qətran-asfalten maddələrin təsiri

[254] işində İQ- spektroskopiya metodunun köməyiylə KKAQ-dan ayrılmış QAM-ın polistirola gedən fotooksidləşmə proseslərinə təsiri tədqiq edilmişdir.

Qeyd etmək lazımdır ki, əvvəllər polistirola termo və termooksidləşmə proseslərinin ətraflı öyrənilməsinə baxmayaraq, bu maddələrdə fotooksidləşmənin nəticəsində baş verən kimyəvi çevrilmələr dərinədən öyrənilməmişdir.

Bu tədqiqat işində ilkin maddə kimi “Azərneftyanacaq” NEZ-da emal zamanı əldə edilmiş yüksək qaynama temperaturu olan malik olan ağır qazoyl fraksiyasından (sıxlığı, $\rho_4^{20} = 0.967$ q/sm³; 20 °C-də kinematik özlülüyü 37,12 mm²/san; alışma temperaturu 135 °C; donma temperaturu: -10 °C; molekul çəkisi 335) istifadə edilmişdir ki, bu fraksiyanın tərkibi naften-parafin, olefin və politsiklik aromatik karbohidrogenlərdən, həmçinin, qətran-asfalten maddələrindən ibarətdir.

Qətran və asfaltenlər >400 °C qaynama temperaturu KKAQ-nu [238] üsuluna əsasən asfaltsızlaşdırma və qətransızlaşdırmaqla alınmışdır. Çökdürücü kimi n-heptandan, həlledici kimi isə benzol, spirt-benzol qarışıqından, adsorbent kimi isə γ -Al₂O₃-dən istifadə edilmişdir. Polistirol (PS) ağ rəngli kristallik maddə olub, yumşalma temperaturu 82 – 95 °C, sıxlığı 1,04 – 1,05 q/sm-dir.

2,4,6-Tritretbutilfenol – sarıya çalan ağ kristallik tozdur: ər.tem. 135 °C, qay. tem. 277,5 °C-dir.

PS-nin oksidləşməsi dərəcəsi İQ- spektroskopiya metodunun köməyiylə yoxlanılmışdır: şüalanmadan əvvəl və sonra nümunələrin spektrləri UR-20 spektrofotometrində qeydə alınmışdır.

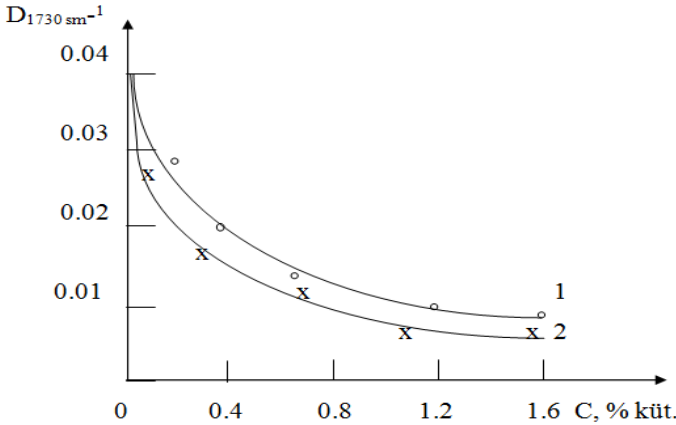
PS nümunəsi təbəqələrinin şüalandırılması üçün şüa mənbəyi kimi DRŞ-1000 lampasından istifadə edilmişdir (lampa ilə nümunənin arasındakı məsafə 0,2 m-dir). Kvars optikadan və su filtrindən istifadə edilməsi əlavə olaraq nümunənin qızmasını

aradan qaldırır. Günəş şüasını imitasiya etmək üçün “BC-4” işıq filtri işlədilir.

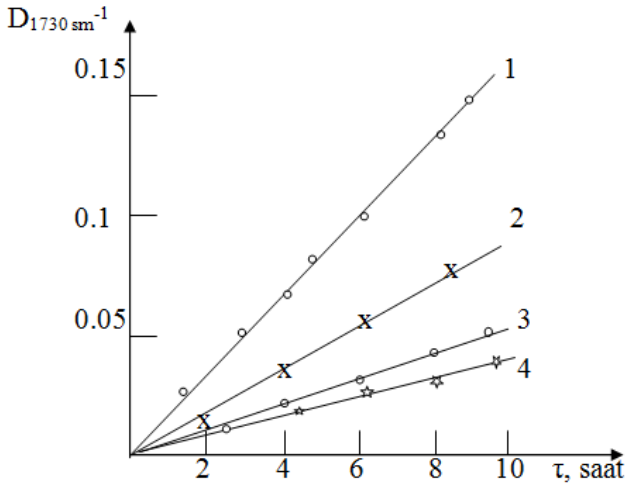
QAM-in PS-nin fotooksidləşməsinə təsirinin tədqiq edilməsi üçün “PS + qatran”, “PS + asfalten” və “PS + 2,4,6 – tritretbutilfenol” sistemlərindən istifadə edilmişdir. PS-nin benzol məhluluna 1 % küt. qətran, asfalten və 2,4,6-tritretbutilfenol əlavə edilərək hazırlanmış nümunə təbəqələrinin qalınlığı 10-dan 40 mkm-ə kimi götürülmüşdür.

PS-in fotooksidləşməsi zamanı İQ-spektrlərdə müşahidə edilən və karbonil qrupunun (C=O) valent rəqslərinə aid olan 1730 sm^{-1} maksimumunun intensivliyi şüalanmanın müddəti artdıqca böyüyür (göstərilən udma zolağı karboniltərkibli birləşmələrin ümumi miqdarını əks etdirir). Bu udma zolağı polimerin oksidləşmə dərinliyini göstərən meyar kimi götürülərək tədqiqatlar aparılmışdır.

Aparılan təcrübələrin nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, PS-də qatran və asfaltenlərin konsentrasiyası 1 % küt.-yə kimi artdıqda 4 saat şüalanma ərzində oksidləşmə məhsullarının miqdarı maddədə getdikcə azalır (şək., əyriyə 1,2), qətran və asfalten maddələrinin konsentrasiyasının sonrakı artımı inhibirləşmə prosesinə, demək olar ki, təsir etmir.



Şəkil 6.5 Polistirolun 4 saat şüalanması müddətində karbonil qrupların absorpsiyasının qatran (1) və asfaltenlərin (2) qatılıqdan asılılığı



Şəkil 6.6 Karbonil qrupların absorbsiya qabiliyyətinin şüalanmanın müddətindən asılılığı: 1 – PS; 2 – “PS + qətran”; 3 – “PS + asfalten”; 4 – “PS + 2,4,6-tritretbutilfenol

Şək. 6.6-da tədqiq edilən sistemlərdə oksidləşmə məhsullarının toplanmasının kinetik ayrılıqları verilmişdir. Görünsüyü kimi, PS-nin tərkibinə 1% küt. qətranın əlavə edilməsi oksidləşmə məhsullarının, asfaltenlərin və 2,4,6-tritretbutilfenolun miqdarının, uyğun olaraq, 2,1; 3,5 və 3,9 dəfə azalmasına səbəb olur.

PS-nin oksidləşmə prosesinə QAM və 2,4,6-tritretbutilfenolun stabilləşdirici təsirinin səmərəliliyi n/n_{inh} nisbəti ilə qiymətləndirilmişdir, burada n və n_{inh} , uyğun olaraq, tədqiq edilən inhibitorlar PS-in tərkibində olmadığı halda və olduqda əmələ gələn oksidləşmə məhsullarının miqdarını xarakterizə edən koeffisiyentlərdir. Bu koeffisiyentlər D_v^i/D_v^0 – nisbətində əsasən hesablanır və D_v^0 və D_v^i C=O qrupunun udma zolağı oblastında, uyğun olaraq, şüalanmadan əvvəl və sonra absorbsiya qabiliyyətini göstərir.

Cədvəl 6.6

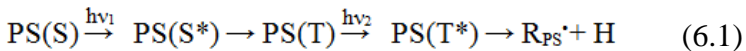
PS-nin 8 saat şüalanmasından sonra ona əlavə edilmiş 1% küt. qətran, asfalten və 2,4,6-tritretbutilfenolun stabilləşdirici təsirinin effektivliyi (STE)

İnhibitorlar	STE, n/n_{inh.}
Qatranlar	2,4
Asfaltenlər	3
2,4,6-tritretbutilfenol	3,2

Cədvəldən görüldüyü kimi, QAM-lar üçün STE qiymətləri radikal-zəncirvari oksidləşmə reaksiyalarının inhibitorlarının (məsələn, 2,4,6 –tritretbutilfenol kimi) STE-nin qiymətlərinə yaxındır.

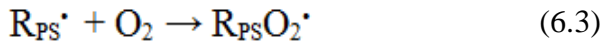
PS-nin fotooksidləşməsi prosesinə qətran və asfaltenlərin stabilləşdirici təsirinin öyrənilməsi üçün əvvəlcə PS-nin oksidləşməsi prosesi öyrənilmişdir.

Məlumdur ki, [84, 244] PS-nin şüalanması zamanı işıq kvantlarının benzol həlqəsi tərəfindən udulma- sının nəticəsində o əvvəlcə həyəcanlanmış sinqlet hala, sonra isə interkombinasiyalı konversiya yolu ilə triplet hala keçir. Triplet halda yaşama müddətinin sinqlet halda yaşama müddətindən çox olması PS-nin benzol həlqəsinin ikinci kvantı udaraq daha böyük enerjili həyəcanlanmış triplet hala keçməsinə səbəb olur. Sonra isə molekuldaxili enerjinin ötürülməsi nəticəsində triplet halda enerji alkil qruplarının C-C və C-H rabitələrinə verilir ki, bu da PS-də makroradikalların (R_{PS}^{\bullet}) və atomar hidrogenin yaranmasına səbəb olur:



burada, S, T və S^*, T^* , uyğun olaraq, PS molekulunun əsas sinqlet, triplet və həyəcanlanmış sinqlet, triplet hallarıdır.

Hidrogen atomları kifayət qədər hərəkətli olduqlarından, onlar polimer matrisə- ya diffuziya edərək rekombinasiya edə bilər və molekulyar hidrogeni əmələ gətirə bilərlər. Digər tərəfdən, hidrogen atomu və polistirol makroradikalı molekulyar oksigenlə qarşılıqlı təsirdə olaraq peroksid radikallarını əmələ gətirirlər:

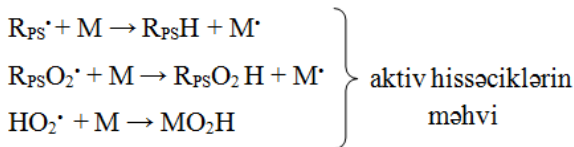


Adi şəraitdə QAM paramaqnetizmə malikdir. QAM (R_{PS}^{\bullet}) radikalının kifayət qədər ekranlaşmasının nəticəsində bu radikal inert olub, stabildir. UB- və görünən işığın təsiri ilə o elektron-həyəcanlanmış hala keçərək, böyük reaksiyaya girmə qabiliyyətinə malik olur:

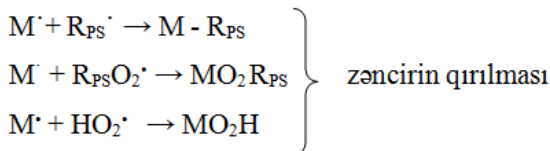


Elektron-həyəcanlanmış halda radikalların təsir radiusu böyüyür ki, bu səbəbdən sterik maneələrin bir hissəsi aradan qalxmış olur və beləliklə $R_{PS}O_2^{\bullet}$ radikalları ilə qarşılıqlı təsirdə olma üçün enerji məsrəfləri azalmış olur [316].

PS 1% küt. QAM və 2,4,6-tritretbutilfenolun əlavə edilməsinin nəticəsində fotooksidləşmə prosesində aktiv radikalların (R_{PS}^{\bullet} , $R_{PS}O_2^{\bullet}$ və HO_2^{\bullet}) əvəzinə aktivliyi az olan radikallar (M^{\bullet}) əmələ gəlir: (6.1) və (6.3) reaksiyaları. Azaktivlikli radikalların əmələ gəlməsi, əsasən, qətran, asfaltenlərin və 2,4,6-tritretbutilfenolun funksional qruplarında mütəhərrik hidrogenin mövcud olması ilə əlaqədardır ki, onun aktiv radikallarla rekombinasiyası hidrogen atomunun qopmasına gətirir [39]:



burada M – qatran, asfalten və 2,4,6-tritretbutilfenolun molekulu-
dur. Sonra azaktivlikli radikal zəncirin qırılmasında iştirak edir:



[39] – də qatran və asfaltenlərdə zəif rabitələrlə yanaşı, bir çox polimerlərə qarşı yüksək fotostabilləşdirici qabiliyyətə malik olan paramaqnit mərkəzlərin (PMM) də mövcud olması haqqında məlumat verilmişdir. Məsələn, asfaltenlərdə PMM ($1.03 \cdot 10^{19}$ spin/q) qətrandakına ($1 \cdot 10^{17}$ spin/q) nisbətən çox olduğundan, onların stabilləşdirici təsiri böyükdür.

QAM molekulalarında yenidən kondensasiya olunmuş (polikonyuqəli) aromatik fraqmentlər fotoşüalanma prosesində $RO_2 \cdot$, $R_{PS} \cdot$ və $HO_2 \cdot$ - radikallarını aktiv surətdə əlaqələndirərək, polistrolun stabilləşməsinə təmin edə bilirlər [252].

İQ- spektroskopiyaya metodu ilə QAM-in tərkibində fenol tipli maddənin ($3500 - 3600 \text{ sm}^{-1}$ olduğu göstərilmişdir. Məlumdur ki [316, 420], fenol tipli birləşmələr yüksək antioksidləşdirici aktivliyə malikdirlər və həmçinin, zənciri qırmaqla diamaqnit molekulaların əmələ gəlməsinə səbəb olurlar. Qətran və asfaltenlərin tərkibindəki tsiklik kondensasiyalı strukturlarda kükürd və azotun mövcud olması aralıq oksidləşmə məhsullarının- hidrok-siperoksidin parçalanaraq inert birləşmələri əmələ gətirməsinə səbəb olur.

Beləliklə, KKAQ-dan (qay. tem. $> 400^{\circ}C$) asfaltsızlaşdırma və qətransızlaşdırma yolu ilə alınan QAM fotooksidləşmə proseslərində antioksidləşdirici kimi istifadə oluna bilər.

6.10. İşığadavamlı rənglənmiş polimer kompozisiya

İşığadavamlı polimer kompozisiyanın hazırlanması üçün APQ-nin 400–450⁰C fraksiyasından istifadə edilmişdir [421].

Cədv. 6.7 –də polimer qazoylun 400 – 450 ⁰C fraksiyasının aromatik karbohidrogenlərinin [422] metodikasına əsasən hesablanmış struktur-qrup tərkibi verilmişdir.

Cədvəl 6.7

Polimer qazoylun 400 – 450 ⁰C fraksiyasının aromatik karbohidrogenlərinin struktur-qrup tərkibi

Karbohidrogenlər	Miqdarı, % küt.
Naftalinlər	8.1
Fenantrenlər	33.6
Benzflüorenlər	6.4
1,2-benzantrasen + 3,4-benzfenantrenlər	4.2
Xrizenlər	3.3
Pirenlər	10.5
Perilenlər	2.0
Beş və daha yüksəkhəlqəlilər	0.9

Tədqiq edilən fraksiyaların tərkibindən göründüyü kimi, onların bütün komponentləri heç də boya xassəsinə malik deyildir, bu komponentlərin sırasında “xüsusi boya”nın ayrılması texnoloji baxımdan əlverişli olmayıb, iqtisadi sərfəli deyil. Qeyd edək ki, bu fraksiyada olan bəzi birləşmələr yüksək fotokimyəvi aktivliyə malik olub, oksidləşməyə qarşı meyllidirlər. Lakin polimerləşmə prosesində göstərilən fraksiyanın polimerin tərkibinə daxil edilməsi zamanı məhz bu aktiv birləşmələrin (yan zəncirində ikiqat rabitəli karbohidrogen əvəzediciləri olan aromatik birləşmələr, QAM) sayəsində müsbət effekt əldə edilir: intensiv stabil boya alınır.

Qeyd etmək lazımdır ki, ilkin polimer qazoylun tərkibində olan və yan zəncirində doymamış əvəzediciləri saxlayan aromatik karbohidrogenlər stirolla sopolimer əmələ gətirir. Onlar QAM-in də tərkibinə daxil ola bilər. Stirolun polimerləşmə inisiatoru – azoizoyağ turşusunun dinitrili, məlum olduğu kimi, polimerləşmə prosesində parçalanır və əmələ gələn izobutironitril fraqmenti polimer zəncirinə daxil olur.

Polistirolun perilənlə məlum olan kompozisiyası [423] ilə müqayisə edildikdə yuxarıda göstərilən işdə alınan kompozisiya 390-500 nm spektral sahədə yüksək udma koeffisientinə malikdir ki, bu onun daha intensiv rəngli boya olmasını təmin edir. Aşağıda yeni alınmış və məlum olan polimer kompozisiyaların müqayisəli xarakteristikaları verilmişdir (cədv.6.8).

Cədvəl 6.8.

Polimer kompozisiyaların rənginin işığadavamlılığının və intensivliklərinin müqayisəsi

Polimer kompozisiyanın tərkibi	Boyanın konsentrasiyası, %	İşıqadavamlılıq, % 24 saat şüalanmadan sonra	Optiki sıxlığı, D₄₄₀
Polistirol əsasında polimer kompozisiya qazoyl boyası kimi	0,1	87,0	0,66
	0,05	86,5	0,33
	0,01	86,0	0,064
Polistirol və perilənlə əsasında polimer kompozisiya [Пат. 884630. Великобритания, 1961]	0,1	85,0	0,18
	0,01	84,5	0,015

Cədvəldən göründüyü kimi, polimer qazoylun 400-500⁰C fraksiyasından alınmış və boya kimi təklif edilən boya maddəsi işıqdavamlılığına görə polistirol və boya kimi perilen götürülməklə yaradılmış “polistirol + perilen” kompozisiyasından 2% yüksəkdir. Boyanın intensivliyi yeni yaradılmış “polistirol + polimer qazoyl” kompozisiyasında məlum [423] kompozisiyasına nisbətən 3 dəfə böyükdür.

Qeyd edək ki, rəngli polimer kompozisiyasının alınması üçün boya kimi istifadə edilən polimer qazoyl maya dəyərinə görə məlum perilen boyasından olduqca ucuzdur. Boyanmış polimer kompozisiyasından alınan məmulatın boyası intensivdir, işığa qarşı stabildir və daha sərt şəraitlərdə nəql edilə bilər.

Beləliklə, boyanın (polimer qazoylun) məhlulunun stirolla blok polimerləşməsi yolu ilə işığa qarşı yüksək davamlı və intensiv boyaya malik olan rəngli polimer kompozisiyası alınmışdır.

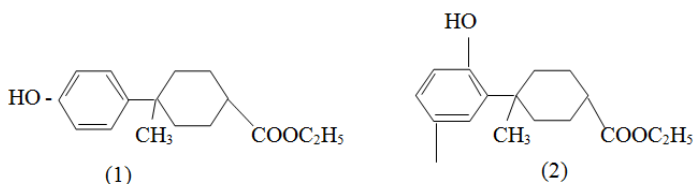
6.11. Neft lüminoforlarının fotooksidləşmə prosesində 4 – metilsikloheksan- karbon turşusunun etil efirlərinin: 4-(4'-hidroksifenil)- və 4- (2'-hidrosi- 5' - metilfenil) inhibirləşdirici aktivlikləri

Bir çox alkilfenol birləşmələri məlumdur ki [424-428] , onlar emulqatorlar, inhibitorlar, termo və işıq stabilizatorları kimi yağlara, yanacaqlara, polimer materiallara əlavə edirlər [419, 429- 431]. Çünki, bu tip OH, NH və SH qruplarını saxlayan birləşmələr aktiv radikalların təsiri altında homolitik dissosiasiyaya uğrayırlar və radikallar əmələ gətirirlər. Bu radikallar yenidən sistemdəki aktiv radikallarla birləşərək oksidləşmə prosesinin qarşısını alırlar.

APQ-nin > 400⁰C-dən alınmış lüminoforlara fotooksidləşmə prosesində 4-(4'-hidroksifenil)- və 4- (2'-hidrosi-5'-metilfe-

nil) – 4 – metilsikloheksankarbon turşusunun etil efirləri əlavə edilməklə onların bu prosesdə inhibirləşdirici aktivlikləri tədqiq edilmişdir. Eksperiment zamanı etalon kimi məlum 2,6-tret-butil- 4 – metilfenol (ionol) inhibitorundan istifadə edilmişdir. Tədqiq ediləcək sistemlərin UB-şüalanmadan əvvəl və sonra İQ-spektrləri çəkilməmiş və karbonil qrupuna (C=O) aid olan 1730 sm^{-1} udma zolağının optiki sıxlığının qiymətinin dəyişməsinə əsasən inhibirləşmə effektivliyi müəyyən edilmişdir.

[432] işinin müəllifləri tərəfindən sintez edilmiş (1) və (2) efir birləşmələrinin neft lüminoforuna inhibirləşdirici təsiri UB- və İQ-spektroskopiya metodlarının köməyiylə öyrənilmişdir:

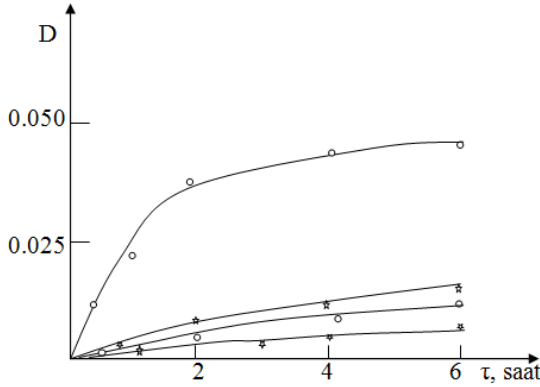


(1) və (2) efirlərinin elektron udma spektrlərində qısdalğalı oblastda: 250–280 nm spektral sahədə fenolun, həmçinin, mürəkkəb efir qrupunun (COOR) bu birləşmələrdə mövcud olduğunu sübut edən geniş zolaq qeydə alınır (bu zolağa uyğun molyar ekstinksiya əmsalı $\epsilon_{\text{maks.}} = 4 \cdot 10^5$ –dir). NL-nun UB –spektri 200 – 500 nm-də ($\epsilon_{\text{maks.}} = 4 \cdot 10^5$) müşahidə olunur. NL-in udma qabiliyyətinin (1) və (2) efirlərinin udma qabiliyyətlərindən böyük olduğunu və bu efirlərin konsentrasiyasının 2 % küt.-dən kiçik olduğunu nəzərə alsaq, onda onlar NL üçün absorber ola bilməz. Bundan başqa, NL-nın triplet halının enerjisi (1,12 eV) göstərilən efirlərin triplet hallarının enerjilərindən (3,53 eV) azdır. Məlumdur ki [39, 244], akseptor-söndürücünün triplet halının enerjisi donorunkundan az olmalıdır. Bu səbəbdən , ehtimal etmək

olar ki, NL-nun həyəcanlanmış hallarının söndürücüsü kimi yuxarıda göstərilən efirlərdən istifadə oluna bilməz.

Biz artıq yuxarıda qeyd etmişdik ki, NL-nın fotoşüalanması prosesində sinqlet oksigen, alkil və peroksid radikalları ($^1\text{O}_2$, R^\cdot , RO_2^\cdot) kimi aktiv hissəciklər əmələ gəlir [240]. [39] işində göstərilirdiyi kimi, C-H karbohidrogen rabitəsi ilə müqayisədə nisbətən zəif O-H- rabitəsinə malik olan fenol birləşmələri bu aktiv hissəciklərlə qarşılıqlı təsirdə olurlar. Bu rabitələrin reaksiya qabiliyyətlərinin müxtəlifliyi aktivləşmə enerjilərinin fərqi ilə xarakterizə olunur. Peroksid radikalının fenolun O-H- rabitəsilə reaksiyasının aktivləşmə səddi həmin radikalın karbohidrogenin C-H – rabitəsilə reaksiyasının aktivləşmə enerjisindən $28 \text{ kC} \cdot \text{mol}^{-1}$ qədər azdır. O-H və C-H –rabitələrinin reaksiyayagirmə qabiliyyətləri arasındakı bu fərqi keçid halın $\text{O} \cdot \text{H} \cdot \text{OOR}$ bipolyar struktura malik olması ilə izah etmək olar, burada hidrogen atomu oksigenin iki mənfi yüklənmiş atomu arasında yerləşir. Belə bipolyar strukturda müsbət yüklənmiş hidrogen atomunun iki dipolla qarşılıqlı təsiri ilə əlaqədar olan energetik uduş mövcuddur. Bu kulon cazibəsi RO_2^\cdot radikalının fenolla reaksiyasının aktivləşmə enerjisinin qiymətini aşağı salır. Eyni zamanda hidrogen rabitəsinin yaranması RO_2^\cdot radikalının fenolla reaksiyasının sürətinə təsir edir. Peroksid radikalı polyar hissəcik kimi O-H qrupu ilə hidrogen rabitəsinə yaratmağa meyllidir. Fenolda O-H – rabitəsi nə qədər möhkəm olarsa, o RO_2^\cdot radikalı ilə bir o qədər yavaş qarşılıqlı təsirdə olur.

Yuxarıda deyilənlər nəzərə alınaraq, (1) və (2) efirləri NL-in fotooksidləşməsi prosesində inhibitorlar kimi yoxlanılmışdır. NL-də bu inhibitorların iştirakı ilə və iştirakı olmadan gedən fotooksidləşmə proseslərinin öyrənilməsi üçün karbonilsaxlayan qrupların optiki sıxlıqlarının ($D_{1730(\text{C}=\text{O})}$) fotoşüalanma müddətindən asılılığı tədqiq edilmişdir (şək. 6.7).

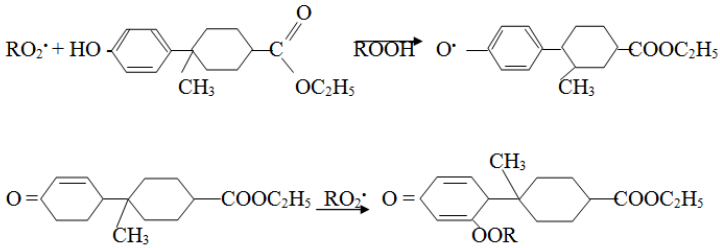


Şəkil.6.7 Karbonil qrupların optiki sıxlıqlarının fotoşüalanmanın müddətindən (τ , saat) asılılıq ayrılırları: 1-NL_{APQ}; 2- NL + ionol; 3- NL+ efir (1); 4- NL + efir (2).

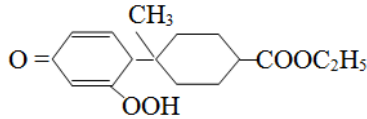
Bu udma zolağının intensivliyi NL-nın oksidləşmə dərinliyini göstərən obyektiv meyardır. İQ- spektrində karbonil qruplarının udma zolaqları mürəkkəb xarakterlidir, 1730sm^{-1} udma zolağının maksimumunun intensivliyi NL-na aid bütün karbonil qruplarının bir-birini örtən udma zolaqlarını xarakterizə edir və uyğun olaraq, karbonilsaxlayan birləşmələrin ümumi miqdarını əks etdirir. Şək.6.7 –dən görüldüyü kimi, (1) və (2) efirlərinin 2% NL-na əlavə edilməsi oksidləşmə məhsullarının toplanmasını azaldır.

(1) efiri üçün STE 5,3, (2) efiri üçün isə 5,7-dir. (1) və (2) efirləri üçün STE qiymətləri, demək olar ki, müqayisə oluna birləndir ki, bu, görüldüyü kimi, efirlərin strukturundakı əvəzedicilərin yeri ilə əlaqədardır. Fenol qrupuna nisbətən əvəzedicilərin orto və para vəziyyətdə olması O-H-rabitəsinin möhkəmliyinə və onun inhibirləşmə stabilliyinə təsir edir. Efirlərin strukturunda alkil elektronodonorəvəzedicilərin mövcud olduğda, O-H rabitəsi zəifləyir, hidrogen atomunun qopması asanlaşır ki, bu da azaktivlikli radikalların əmələ gəlməsinə səbəb olur.

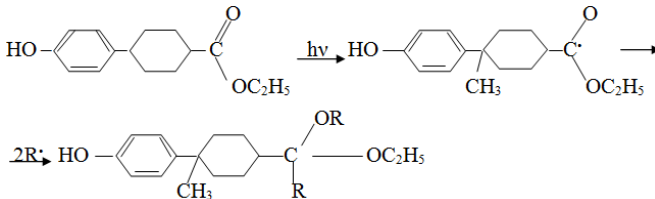
NL-nın fotooksidləşməsi prosesində RO_2^\bullet radikalının iştirakı ilə efirlərin inhibirləşdirici təsiri aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Sinqlet oksigen 1O_2 halında aşağıdakı strukturlu birləşmə əmələ gəlir:



RO_2^\bullet və 1O_2 (1) və (2) efirlərinin fenol qrupları ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq azaktivliyə malik olan radikalları əmələ gətirirlər ki, bunlar zəncirin qırılması reaksiyalarında iştirak edirlər. NL-nın fotooksidləşməsi prosesində OH qrupu ilə yanaşı mürəkkəb efirin karbonil qrupu da inhibirləşdirici aktivlik göstərir. Bu qrup işıq kvantını udaraq biradikal əmələ gətirir ki, o R $^\bullet$ radikalı ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq zənciri qırır:



Beləliklə, bu işdə tətbiq edilən efirlərin neft lüminoforlarının fotooksidləşməsi prosesində alkil və peroksid radikallarının prosesdə yaranması sayəsində yüksək inhibirləşdirici aktivlik göstərdiyi müəyyən edilmişdir.

6.12. Dizel yanacağıının foto- və termooksidləşməsi prosesində kimyəvi lüminessensiya intensivliyinə fosfit törəməli əsaslı inhibitorların təsiri

[433-437] işlərində müxtəlif neft sistemlərinin termo və fotoooksidləşməsi prosesində fenolun törəmələri əsasında alınmış inhibitorların kimyəvi lüminessensiya (KL) zolağının intensivliyinə təsiri öyrənilmişdir. Bu işlərin davamı olaraq sonralar “neft + inhibitor” sistemində fosfit törəmələrindən inhibitor kimi istifadə edilmişdir [438-440]. Göstərilmişdir ki, fotoooksidləşmə proseslərində bir çox fenol törəmələrinə nisbətən fosfitlər kifayət qədər böyük inhibirləşdirici aktivliyə malikdirlər.

Neft məhsullarından, o cümlədən, dizel yanacağıından istifadə edilməsinin qeyri-ənənəvi istiqamətlərindən biri, yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi, onların fotolüminoforlar, dönən günəş enerjisi akkumulyatorları, ionlaşma potensialı böyük olan üzvi birləşmələrin parçalanması üçün fotosensibilizatorlar, fotoxrom materiallar və s. kimi tətbiq oluna bilməsidir [338, 361]. Bütün bu hallarda neft məhsulları günəşin və süni şüalanmaların təsirinə məruz qalır. Lakin günəş şüasının neft məhsullarına təsiri olduqca az öyrənilmişdir. Bununla əlaqədar olaraq neft məhsullarının günəş şüasına qarşı həssaslıqlarının öyrənilməsi, yəni bu halda onlarda gedən fotoooksidləşmə proseslərinin öyrənilməsi böyük elmi və praktiki əhəmiyyət kəsb edir.

Dizel yanacağıının fotoooksidləşməyə qarşı böyük fotohəssaslığının olması onun tərkibində triplet halı böyük yaşama müddətinə malik olan komponentlərin olmasıdır. Belə komponentlərdən biri fenantren karbohidrogenləridir [441]. Enerji ötürülməsi olmadığı halda belə karbohidrogenlər, dizel yanacağıının digər komponentləri ilə müqayisə edildikdə, daha effektiv fotoooksidləşməyə məruz qalırlar.

Qaynama temperaturu $180-360^{\circ}\text{C}$ intervalında olan dizel yanacağıının fotoooksidləşməsi inhibitor kimi fosfit törəmələri əlavə edilməzdən əvvəl və sonra KL metodunun köməyiylə öyrənilmişdir.

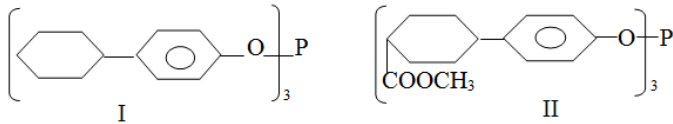
Tədqiqat obyektini kimi götürülən dizel yanacağına fiziki-kimyəvi xassələri aşağıdakı cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 6.11.

Dizel yanacağına fiziki-kimyəvi xassələri

Göstəricilər	ГОСТ 305-82 üzrə
Sıxlığı, 20 °C-də, kq/m ³	852,0
Kinematik özlülüyü, 20 °C-də, mm ² /san	4,76
Donma temperaturu, °C	-10
Aromatik karbohidrogenlərin miqdarı, %	22,0
Qaynama temperaturu, °C	180-360
Açıq qabda alışıma temperaturu, °C, aşağı olmayaraq	62
Kükürdün ümumi miqdarı, % küt.-dən çox	0,2
Qətranın konsentrasiyası, mq/100 sm ³	25
Turşululuğu, mq KOH/ 100 sm ³ yanacaq, bundan çox	5
Yod ədədi, yodun q/ 100 q yanacaq, bundan çox	5
Koklaşması 10% qalıq, az olmayaraq	0,10
Termooksidləşmə sabilliyi, mq çöküntü/ 100 mq yanacaq	18,5

İnhibitor kimi bu fosfit törəmələrindən istifadə edilmişdir: tri[para- (tsikloheksil) - fenil] – fosfit (I) və karbon turşusunun tri [4 – (4 – metil efiri) oksifenil] fosfit (II). Dizel yanacağına 0,5% küt. miqdarında inhibitor əlavə edilir. Bu fosfitlər toksiki deyildir və onların qida maddələri ilə kontaktda olan polimerlərdə tətbiq edilməsinə icazə verilir.



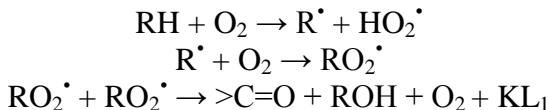
İnhibitorların antioksidləşdirici aktivliyi onların KL söndürmə dərəcəsi ilə ölçülür.

Termokimyəvi lüminesensiya (TKL) və fototermokimyəvi lüminessensiyanın (FTKL) tədqiqi üzrə tədqiqatlar elliptik güzgülü spektrofotometrin diffuz əksetmə altlığından istifadə edilməklə yerinə yetirilmişdir. Bu spektrometrin fokuslarından birində nümunə, digərində isə FET (FET-39A) –nın katodu yerləşir [441]. Nümunələr (qalınlığı 0.1-1 mm, diametri 20 mm) -196 ÷ 250 °C temperatur intervalında eksperiment aparmağa imkan verən xüsusi vakuumsuz kriostata yerləşdirilir. Nümunələrin işığı FET-39A, sabit cərəyan gücləndiricisi və elektron potensio-metrinin köməyi ilə (КСП-4) qeyd edilir.

Nümunələr BC-4 filtrinin köməyi ilə civə lampası (ППК-2) lampası vasitəsilə UB-şüa ilə şüalandırılır ki, bu şüa spektral tərkibinə görə günəşin verdiyi şüanın spektral tərkibinə yaxındır.

İnhibitorların effektivliyi TKL və FTKL ayrılıqlarının altındakı sahələrin şüalanmadan əvvəl və sonra nisbətlərinə görə hesablanır.

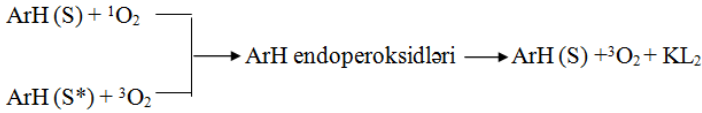
İnhibitorların təsir mexanizmlərinin və effektivliklərinin öyrənilməsi üçün dizel yanacağına oksidləşməsinin əsas mərhələlərinə baxmaq lazımdır. Bu yanacağın termiki oksidləşməsi sərbəst radikalın iştirakı ilə zəncirvari mexanizmlə baş verir :



(3) reaksiyası oksigenin və ketonların həyəcanlanmış halları ilə əlaqədar olan KL ilə əlaqədardır.

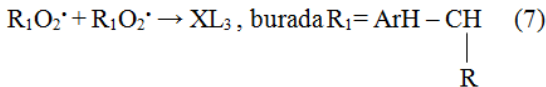
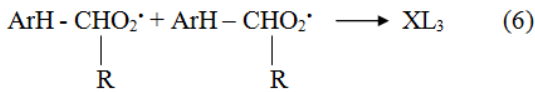
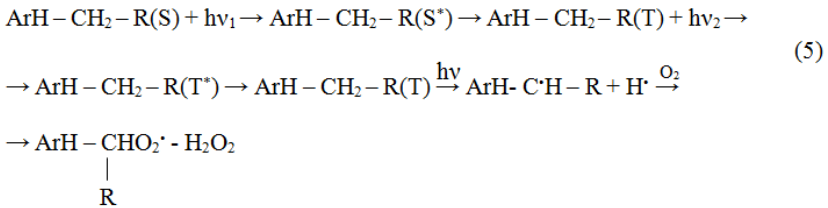
Şüalandırılmış dizel yanacağı nümunəsini qızdırdıqda KL həm radikal, həm də molekulyar mexanizmlə gedə bilər.

Alkilaromatik karbohidrogenlərdə fotooksidləşmə aromatik həlqədə molekulyar mexanizmlə gedir:



burada ArH – aromatik karbohidrogenlərdir.

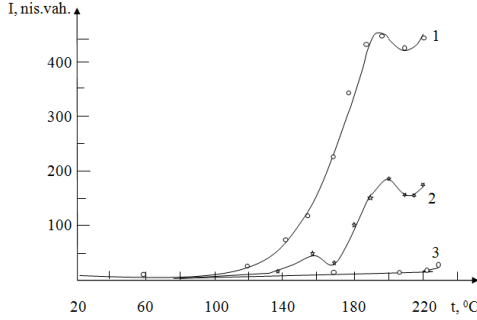
Alkiləvəzolunmuş ArH-da KL-nın digər mexanizmi molekuldaxili ikikvantlı mexanizmdir. Bu zaman aromatik həlqələrlə alkiləvəzedicilərin arasında enerji ötürülməsi baş verir ki, nəticədə radikal generasiya olunur [442].



burada ArH – aromatik karbohidrogenlər, S, S*, T, T*- uyğun olaraq, ArH molekulunun əsas və həyəcanlanmış sinqlet və triplet hallarıdır.

Dizel yanacağına termo – (reaksiya 3) və fotooksidləşməsi (reaksiya 7) zamanı əmələ gələn peroksid radikalını ona oksidləşmə inhibitorlarını əlavə etməklə aradan qaldırmaq olar.

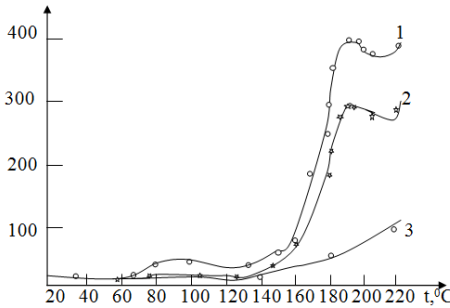
Şək.6.8 -də dizel yanacağına I və II inhibitorlarını əlavə etməklə çəkilmiş TKL əyriləri verilmişdir.



Şəkil 6.8 Dizel yanacağına I və II inhibitorları əlavə edilməzdən əvvəl (1) və sonra- I(2) və II (3) TKL əyriləri

Şəkildən görüldüyü kimi, dizel yanacağında 20–220⁰C temperatur intervalında TKL əyrisinin intensivliyi arasıkəsilmədən artır və 216⁰C-də minimum müşahidə olunur (əy. 1). Lakin I və II inhibitorları yanacağa əlavə edildikdən sonra TKL əyrisinin intensivliyi kəskin azalır (əy. 2 və 3). Bu zaman I inhibitorunun TKL təsiri qeyri-monoton xarakterlidir. TKL əyrisində 167 və 216⁰C-də TKL əyrisində minimumlar müşahidə edilir (əy. 2). I İnhibitorunun təsir effektivliyi 2,632-dir. TKL-nın effektivliyinə II inhibitorunun təsiri (əy. 3) I inhibitoru ilə müqayisədə olduqca yüksəkdir və 12,597-dir.

Şək. 6.9 -da dizel yanacağıının FTKL əyriləri I və II inhibitorları əlavə edilməzdən əvvəl və sonra verilmişdir.

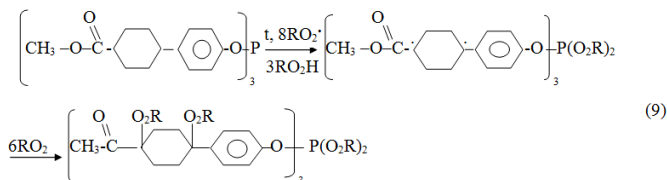
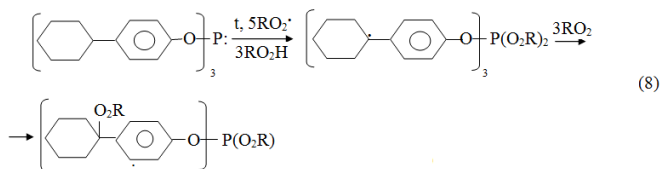


Şəkil 6.9 Dizel yanacağına inhibitorlar əlavə edilməzdən əvvəl (1) və I (2) və II (3) inhibitorları əlavə edildikdən sonra FTKL əyriləri

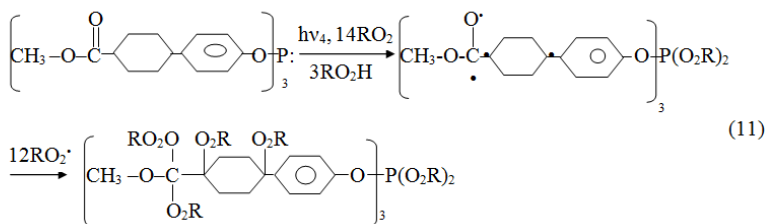
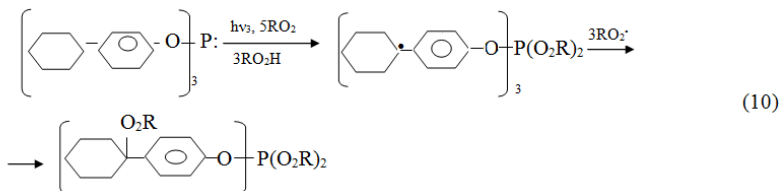
Şəkildən görüldüyü kimi, 20 – 220⁰C temperatur intervallında dizel yanacağıının FTKL müşahidə olunur: maksimumlar 115 və 205⁰C-dir. Yanacağı I inhibitoru əlavə edildikdən sonra FTKL-in intensivliyinin azalır (əy.2). II inhibitorunun yanacağıın FTKL-na təsiri, əsasən, özünü yüksəktemperaturlu maksimumun (205⁰C) intensivliyinin azalmasında göstərir (əy.3). I və II inhibitorlarının FTKL intensivliyinə təsir effektivliyi, uyğun olaraq, 1,354 və 3,406-dır.

Beləliklə aparılan eksperimentlər dizel yanacağıının həm termiki, həm də fototermiki oksidləşməsi prosesinə ən effektiv təsir edən inhibitorun II inhibitoru olduğunu göstərmişdir. Bu inhibitorun termiki oksidləşməyə göstərdiyi təsir fotooksidləşməyə göstərdiyi təsirdən böyükdür. Dizel yanacağıının termo və fototermooksidləşməsi prosesində I və II inhibitorları peroksid radikalları ilə reaksiyaya girərək, (2) və (5) reaksiyalarında əmələ gələn radikalların, həmçinin, molekulyar oksigenin konsentrasiyasını azaldırlar. (8) – (11) sxemlərində dizel yanacağıında inhibitorun iştirakı ilə gedən termo və fototermokimyəvi reaksiyalar göstərilmişdir.

Termiki reaksiyalar:



Fototermokimyəvi reaksiyalar:



(8) – (11) reaksiyalarının vasitəsilə üçvalentli fosforun beş-valentliyə oksidləşməsi baş verir. Dizel yanacağıının oksidləşməsi prosesində II inhibitorunun I inhibitoruna nisbətən böyük aktivliyə malik olması bir tərəfdən onun tərkibinə daxil olan struktur elementlərində zəif C-H rabitələrinin çoxluğu, digər tərəfdən isə C=O qrupunun mövcud olması ilə əlaqədardır ki, bu qrupun sayəsində fotoşüalanmadan sonra (C[•] - O[•]) yaranır ki, o peroksid radikallarını rekombinasiya etmək qabiliyyətinə malikdir.

Beləliklə, fosfit törəmələrinin əsasında alınan I və II inhibitorlarından termo, foto və fototermostabilizatorlar kimi istifadə etmək olar. II inhibitorunun təsiretmə effektivliyi I inhibitorunun təsiretmə effektivliyinə nisbətən TKL-də ~ 6 dəfə, FTKL halında isə ~ 3 dəfə çoxdur.

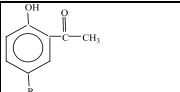
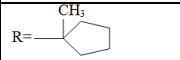
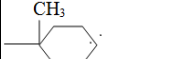
Inhibitorların təsiri iki mexanizmlə baş verir: molekulyar və radikal mexanizmlə. Molekulyar mexanizm alkilaromatik karbohidrogenlərin aromatik həlqəsində baş verən birkvantlı udma üzrə baş verir. Radikal mexanizmlə işığın ikikvantlı udulması yolu ilə enerjinin aromatik həlqədən alkil əvəzediciyə ötürülməsinin nəticəsində olur.

6.13. Polistirola 2 - hidroksi-5-(1-metiltsikloalkil) asetofenonların stabilləşdirici təsiri

[444] işində polistirola 2 - hidroksi-5-(1-metiltsikloalkil) asetofenonlar (TAAF) sintez edilmiş və onların polistirola fo-tooksidləşmənin nəticəsində gedən kimyəvi çevrilmə proseslərinə stabilləşdirici təsiri öyrənilmişdir. Cə.d.6.9-da TAAF birləş-mələrinin fiziki-kimyəvi xassələri verilmişdir.

Cədvəl 6.9

TAAF fiziki-kimyəvi xarakteristikaları

	Empirik formulu	Qay.temp. °C/10mm c.st.	Ərimə temp. °C	Mol küt.	Element analizi, %			
					hesab.		tap.	
					C	H	C	H
	C ₁₄ H ₁₈ O ₂	150-152	113.3	218	77.1	8.3	77.6	8.1
	C ₁₅ H ₂₀ O ₂	166-168	114.8	232	77.2	8.6	77.4	8.7

Polistirolun fotoooksidləşməsi zamanı TAAF birləşməsinin inhibirləşdirici təsirinə öyrənilməsi üçün “PS + TAAF-1”, “PS + TAAF-2” və “PS + 2,4,6- tritretbutilfenol” sistemlərindən istifadə edilmişdir.

İQ-spektroskopiya metodunun köməyiylə TAAF-1 və TAAF-2 birləşmələrinin spektrlərinin, praktiki olaraq, eyni olduğu müəyyən edilmişdir. TAAF-1-spektrində aşağıdakı funksional qruplar aşkar edilmişdir:

- əvəz olunmuş benzol həlqəsinin C-H rabitəsinin deformasiya (646, 718, 826 sm⁻¹) rəqsləri;
- benzol həlqəsinin C-H rabitəsinin deformasiya (1446, 1511 sm⁻¹) və valent (3027, 3064 sm⁻¹) rəqsləri;
- benzol həlqəsinin C=C rabitəsinin valent (1604 sm⁻¹) rəqsləri;
- CH₃- qrupunun C-H rabitəsinin deformasiya (1369 sm⁻¹) və valent (2856, 2929 sm⁻¹) rəqsləri;

- naften həlqəsinin CH₂- qrupunun C-H rabitəsinin deformasiya (966, 1016 sm⁻¹) rəqsləri;
- fenolun O-H rabitəsinin deformasiya (1210 sm⁻¹) və valent (3230 sm⁻¹) rəqsləri;
- C=O rabitəsinin valent (1740 sm⁻¹) rəqsləri.

Polistirola 0,5% küt. TAAF-1, TAAF-2 və 2,4,6- tritretbutilfenol əlavə edilməklə, götürülən sistemlərin benzol həlledicisində məhlulları, sonra isə həlledicinin buxarlandırılması yolu ilə ~ 30 mkm qalınlığında plyonka şəklində nümunələr hazırlanmışdır (burada 2,4,6- tritretbutilfenol etalon kimi götürülür, o sarı çalarlı ağ kristallik toz olub, ərimə temperaturu 135⁰C, qaynama temperaturu 277,5⁰C-dir). Tədqiqatın aparılması zamanı nümunə təbəqələri civə-kvars lampası "PIPK-2" ilə həyəcanlandırılır və günəş şüasını imitasiya etmək üçün "BC-4" filtrindən istifadə edilir (lampa ilə nümunənin arasındakı məsafə 0,2 m-dir).

İQ-spektroskopiya metodunun köməyiylə (600-4000sm⁻¹) sintez olunmuş asetofenonların strukturu və yuxarıda göstərilmiş inhibitorların iştirakı olub-olmadan polistirol maddəsinin şüalanmadan əvvəl və sonra spektrləri öyrənilmiş və bu məlumatların əsasında PS-in oksidləşməsinə inhibitorların təsiri müəyyən edilmişdir (Fotooksidləşmə çevrilmələrinin öyrənilməsi üçün karbonilsaxlayan qrupların optiki sıxlıqlarının -D_{1730 sm⁻¹} fotoşüalanmanın müddətindən asılılığı öyrənilmişdir PS nümunə təbəqəsinin fotooksidləşməsi prosesində karbonil qrupunun valent rəqsinə uyğun gələn və birləşmədəki bütün karbonil qruplarını özündə əks etdirən 1730 sm⁻¹ udma maksimumu müşahidə edilir ki, şüalanmanın müddəti artdıqca onun intensivliyi böyüyür. Lakin "PS + TAAF-1", "PS + TAAF-2" və "PS + 2,4,6- tritretbutilfenol " sistemlərində 1730 sm⁻¹ udma maksimumunun intensivliyi dəyişməsi müşahidə edilmir.

Cədvəl 6.10.

Karbonil qruplarının optiki sıxlıqlarının fotoşüalanmanın müddətindən asılılığı

Nümunə	$D_{1730} \text{ sm}^{-1}$	Nümunə	$D_{1730} \text{ sm}^{-1}$	Nümunə	$D_{1730} \text{ sm}^{-1}$
PS	-	TAAF-1	0,090	TAAF-2	0,132
PS + 0,5 saat Fotoşüa	-	TAAF-1+ 0,5 saat fotoşüa	0,087	TAAF-2 + 0,5 saat Fotoşüa	0,131
PS + 1,0 saat Fotoşüa	-	TAAF-1+ 1,0 saat fotoşüa	0,085	TAAF-2 + 1,0 saat Fotoşüa	0,131
PS + 2,0 saat Fotoşüa	0,027	TAAF-1+ 2,0 saat fotoşüa	0,085	TAAF-2 + 2,0 saat Fotoşüa	0,131
PS + 4,0 saat Fotoşüa	0,030	TAAF-1+ 4,0 saat fotoşüa	0,085	TAAF-2 + 4,0 saat Fotoşüa	0,131
PS + 6,0 saat Fotoşüa	0,034	TAAF-1+ 6,0 saat fotoşüa	0,085	TAAF-2 + 6,0 saat Fotoşüa	0,131
PS + 8,0 saat Fotoşüa	0,035	TAAF-1+ 8,0 saat fotoşüa	0,085	TAAF-2 + 6,0 saat Fotoşüa	0,131

Tədqiq edilən sistemlərdə 0,5 % küt. TAAF-1, TAAF-2 və 2,4,6-tritretbutilfenol olduqda 8 saat şüalanmadan sonra inhibitorların PS-nin hesablanmış stabilizirici təsir effektivliyi (STE) cədvəl 6.11-də verilmişdir.

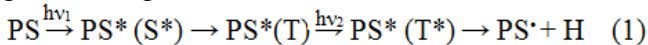
Cədvəldən görüldüyü kimi, TAAF-1 və TAAF-2 inhibitorlarının STE radikal-zəncirvari oksidləşmə proseslərinin inhibitoru kimi iştirak edən 2,4,6-tritretbutilfenol birləşməsinin STE-dən yüksəkdir.

Cədvəl 6.11

PS-in 0,5 % küt. TAAF-1, TAAF-2 və 2,4,6-tritretbutilfenol inhibitorlarının iştirakı ilə 8 saat fotoşüalandırılmasından sonra stabilləşdirici təsir effektivliyi (STE)

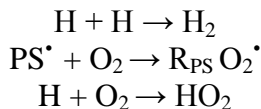
İnhibitor	STE
2,4,6-tritretbutilfenol	3,2
TAAF-1	4,7
TAAF-2	

Məlumdur ki [84, 244], PS təbəqəsinin fotoşüalanması zamanı benzol həlqələri tərəfindən işıq kvantının udulması həyəcanlanmış sinqlet səviyyənin yaranmasına səbəb olur ki, sonra benzol həyəcanlanmış sinqlet səviyyədən interkombinasi konversiyası vasitəsilə triplet hala keçir. Triplet halda yaşama müddəti sinqlet halda yaşama müddətindən böyük olduğundan, bu halda PS benzol həlqəsi ikinci kvantı udaraq daha yüksək və böyük əlavə enerjiyə malik olan həyəcanlanmış triplet hala keçir. Sonra PS-nin alkil qruplarının C-C və C-H rabitələrinə enerjinin molekuldaxili ötürülməsinin nəticəsində R_{PS}^{\bullet} makroradikalı və atomar hidrogen əmələ gəlir:

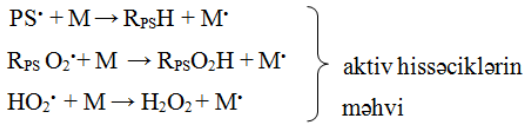


Burada S, S* və T, T* PS molekulunun, uyğun olaraq, əsas və həyəcanlanmış sinqlet və triplet hallarıdır.

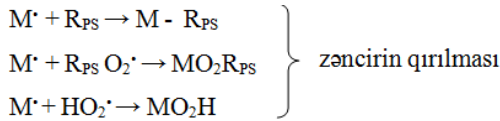
Hidrogen atomları olduqca mütəhərrik olduqlarından onlar polimer matrisaya diffuziya edib, rekombinasiyaya girir və molekulyar hidrogeni əmələ gətirirlər. Digər tərəfdən, hidrogen atomu və polistirool makroradikalı molekulyar oksigenlə qarşılıqlı təsirdə olaraq peroksid radikallarının (HO_2^{\bullet} və $R_{PS} O_2^{\bullet}$) yaranmasına səbəb olurlar:



Nəticədə PS 0,5 % küt. TAAF-1, TAAF-2 və 2,4,6-tritretbutilfenolun əlavə edilməsinin sayəsində fotoşüalanma prosesində (1) və (2) reaksiyaları üzrə əmələ gələn aktiv radikalların (PS^{\bullet} , HO_2^{\bullet} və $R_{PS}O_2^{\bullet}$) əvəzinə az aktivliyə malik olan radikallar (M^{\bullet}) yaranır. Azaktivlikli radikalın yaranması, əsasən, TAAF-1, TAAF-2 və 2,4,6-tritretbutilfenolun funksional qruplarında mütəhərrik hidrogenin mövcud olması ilə əlaqədardır ki, o aktiv radikallarla qarşılıqlı təsirdə olaraq hidrogen atomunun qopmasına gətirir [39]:



burada M - TAAF-1, TAAF-2 və 2,4,6-tritretbutilfenolun molekuludur. Sonra azaktivlikli radikal zəncirin qırılmasında iştirak edir:



Beləliklə, PS istiliyin və ya işığın təsiri olduqda, onun antioksidləşmə stabilliyinin yüksəldilməsi üçün TAAF-1, TAAF-2 birləşmələrindən inhibitor kimi istifadə edilməsi təklif edilir.

ƏDƏBİYYAT SİYAHISI

1. Мамедов А.П., Джафарова Р.А., Наджафова М.А., Салманова Ч.К. Спектрально-люминесцентные свойства, ЭПР и фотохимия нефтепродуктов. Баку-2014, 327с.
2. Мамедов А.П., Джафарова Р.А., Панова Л.Я., Сулейманова М.К., Ганбарова К.А. Аккумуляция солнечной энергии нефтяными люминофорами и их люминесценция // Ж. «Нефтехимия», 1994г, №3, т.34, с.274-279.
3. Məmmədov Ə.P. , Cəfərova R.Ə., Suleymanova M.Q., Məmmədov E.Y. Salmanova Ç.Q. Katalitik krekinq prosesindən alınan şlamdan lüminofor və boya maddələrinin alınması / “Bakı şəhəri və şəhərətrafi ərazilərin ekoloji problemləri” mövzusunda elmi-praktik konfrans. 26-27 noyabr 1992, s.120.
4. Патент СССР №5007249/04 по заявке /061157/ от 18.02.92, Способ получения нефтяного люминесцентного концентрата / Гасанов К.Г., Мамедов А.П., Джафарова Р.А., Сулейманова Л.И., Мамедов А.Н.
5. Анисимова И.Г., Бадышгова К.М., Бнатов С.А. и др. Справочник: Топлива, смазочные материалы, технические жидкости / Под. Ред. В.М. Школьников, М.: Издательский центр «Техинформ», 1999, 596 с.
6. Обельницкий А.М. Топливо и смазочные материалы. М.: Высшая школа, 1982, с.131-138
7. Салманова Ч.К., Амирасланова М.Н., Ахмедбекова С.Ф., Мамедов А.П., Джафарова Р.А. и др. Исследование термолюминесценции сложных эфиров олеиновой кислоты с алифатическими спиртами и продуктов их взаимодействия с моноалкил (C₈–C₁₂) фенолформальдегидным олигомером. // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2016, т. 12, № 2, с. 157-164.
8. Musayev S.C., Sultanov S.Ə., Abbasov V.M., Cəfərova R.Ə., Tağıyeva A.M., Qasımova Z.B. Raket mühərrikləri üçün yüksəksıxlıqlı karbohidogenlərin sintezi və yanacaq kimi tədqiqi. Bakı-Elm-2009.

9. Hammond G., Turro N., Piecher A. Photosensitized cycloaddition reaction // *J. Org.Chem.*, 1963, v.28, N 12, p. 3297-3302.
10. Trecker D., Henry J., Mckeen J. Photodimerizations of metal-complexed olefins // *J. Amer.Chem. Soc.*, 1965, v.87, N 15, p. 3261-3265.
11. Trecker D., Foote R, Henry J. The stereochemistry of the pentacyclo (8.2.1.1.4,7.0 2, 9.0 3,8)-tetradecenes and dienes // *J. Amer.Chem. Soc.*, 1966, № 31, v.88, p. 3021-3026.
12. Arnold D., Trecker D., Whipple E. Copper (I) triflate. A super catalyst for olefin photodimerization // *J. Amer.Chem. Soc.*, 1965, № 12, v.87, p. 2596-2611.
13. Salomon R., Kochi J. The (2-2)-photodimerization of cycloolefins using a new catalyst // *Tetrahedron Lett.*, 1973, №27, p. 7529-7537.
14. Halo S., Novak J., Lande S. Methyl homologen of diamantans // *SB VSCHT Prase*, 1969, D. 19, p. 19-37.
15. Джемиллов У.М., Хусаудинов Р.И., Докичев В.А. Синтез содимера норборнадиена с тетрацикло (4.3.0.0.2, 4.0.2,7)-нон-8-еном // *ЖОрХ*, 1983, т. 19Б, вып. 8, с. 1775 – 1779.
16. Фельдблюм В.Ш. Синтез и применение непредельных циклических углеводородов. Москва, Химия, 1982, 228 с.
17. Bird C., Cookson R., Kutec J. Reaction of bicycloheptadiene with methacar bonils–mechanism of the carboxylation reactions // *Chem. And Ind.*, 1960, №1, p. 20-31.
18. Дубоносков А.Д., Брень Б.А., Черноиванов В.А. Норборнадиен –квадрициклан адиабатическая система для аккумуляции солнечной энергии // *ЖОрХ*, 2002, т. 71, вып. 11, с. 1030-1050.
19. Ахмедбекова С.Ф., Салманова Ч.К., Гасанов А.Г., Бабаева Р.З. Изучение фотохимической [2+2]- циклодимеризации норборнена. // *Elmi Əsərlər –Fundamental Elmlər*, 2009, №1, cild VIII (29), s. 98-101.
20. Гасанов А.Г. Автореферат на соискание ученой степени д.х.н., Баку, 1991, 45 с.

21. Пармон В.Н. Проблема фотокаталитического разложения воды. В кн. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Под ред. К.И.Замараева. Новосибирск: Наука, 1985, ч.2, 246 с.
22. Grutzel M. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1980, N 84, p. 981.
23. Мак Вейг Д. Применение солнечной энергии. М.: Энергоиздат, 1981, 212 с.
24. Альферов Ж.И., Андреев В.М. Перспективы фотоэлектрического метода преобразования солнечной энергии. В кн.: Преобразование солнечной энергии. Черноголовка, изд.-во ИФХ АН СССР, 1981, с. 20.
25. Климов В.В. Фотосинтез в биосфере // Соросовский образовательный журнал. 1996, № 8, с.6.
26. Скучаев В.П. Эволюция биологических механизмов запасаения энергии // Соросовский образовательный журнал. 1997, № 5, с. 11.
27. Плотников В.Г., Смирнов И.Р., Альфимов М.В. Фотофизические процессы и фотодиссоциация химических связей в многоатомных молекулах // ХВЭ, 2006, №3, т.40, с.166.
28. Басов Л.Л., Котельников В.А., Солоницын Ю.П. Фотодиссоциация простых молекул на окисных адсорбентах. В кн. Спектроскопия фотопревращений в молекулах. Л.: 1977, с. 228.
29. Мамедов А.П., Наджафова М.А., Джафарова Р.А., Салманова Ч.К., Ахмедбекова С.Ф., Тагиева Ш.Ф. Фотосенсибилизированное ароматическими углеводородами нефти восстановление ионов металлов для фоторазложения воды // Журн. «Химические Проблемы», 2012, №2, с. 163-172.
30. Коротков В.Е., Холмогоров В.Е. Двухквантовая диссоциация воды в гетерогенной системе. В кн. Возбужденные молекулы. Кинетика превращений Л.: Наука, 1982, с. 176.
31. Холмогоров В.Е., Рылков В.В., Бобровский А.П. Двухквантовые фотореакции сенсibilизированного распада органических соединений. В кн. Молекулярная фотоника Л.:Наука, 1970, с. 106.

32. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1967, с.221.
33. Коротков В.И., Басов Л.Л., Холмогоров В.Е. Двухквантовые реакции адсорбированных молекул: сенсibilизированный фотолиз воды // ДАН СССР, 1973, №2, т.209, с.392
34. Safarova R.A. Aliphatic alcohols and paraffin hydrocarbons decay // Process of petrochemistry and oil refining, 2004, №1, p.10-16.
35. Наджафова М.А. Сенсibilизированная генерация свободных радикалов и их гибель при фотооблучении тяжелых нефтяных остатков. Автореф. док. дисс., Баку, 2009, 46 с.
36. Мамедов А.П., Панова Л.Я., Джафарова Р.А., Сулейманова М.К., Мамедов Э.А., Салманова Ч.К. Термостимулированная люминесценция фоторазложенных гексана и гексадекана с добавками нефтяных люминофоров / ИНХП АН Аз. Респ., 1992, с. 9
37. Мамедов А.П., Джафарова Р.А., Сулейманова М.К. Нефтяные люминофоры, фотосенсibilизаторы разложения алканов и активаторы их термолюминесценции / Межд. конф. по люминесценции, посвященная 110-летию со дня рожде ния академика С.И.Вавилова, Москва, 17-19 октября 2001 г, с.168.
38. Нейланд О.Я. Органическая химия. [www. ximicat. com|ebook. php&file=ne](http://www.ximicat.com/ebook.php&file=ne)y
39. Кричевский Г.Е. Фотохимические превращения красителей и светостабилизация окрашенных материалов. М.: Химия, 1986, с. 248.
40. Eoote C.S. Definition of type I and type II photosensitized oxidation // Photochem and photobiol, 1991, №5, v.54, p. 659-662.
41. Зейналов Б.К., Гасанов К.Г., Мамедов А.П., Салманова Ч.К., Сулейманова М.К. Фотосенсibilизированное жидкофазное окисление смеси изомеров диэтилциклогексана // Азербайджанское нефтяное хозяйство, 1994, №11-12, с. 42 – 45.
42. Малкес Л.Я., Мамедов А.П., Панова Л.Я., Гасанов К.Г. / Тез. докл. V Всесоюзн. конф., Харьков, 1987, с. 64.

43. Критчфельд Ф. Анализ основных функциональных групп в органической химии. М.: Наука, 1965, с.193.
44. Медведева Т.В., Фукс И.Г., Теренин В.В., Сарычева А.Л. Изучение окисляемости ингибированных литиевых смазок методом ИК-спектроскопии. // Химия и технология топлив и масел. 1971, №2, с. 18-21.
45. Меликадзе Л.Д., Купрашвили Б.Г., Бахтуридзе Г.И. и др. Деструкцион- но-кондексационные превращения смолистых веществ под действием света. // Нефтехимия, 1990, №3, с. 315 – 318.
46. Салманова Ч.К., Гасанов К.Г., Мамедов А.П. и др. Сенсибилизированное фотохимическое окисление нафтенорафиновых углеводородов газойлевых фракций каталитического крекинга // Азербайджанское нефтяное хозяйство, 1989, № 7, с. 52 –54.
47. Пшежецкий С.Я. и др. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972, с. 480 .
48. Наджафова М.А., Ахмедбекова С.Ф., Тагиева Ш.Ф., Джафарова Р.А., Салманова Ч.К., Мамедов А.П. Фото-разложение воды в цеолитах, сенсибилизированное полициклическими ароматическими углеводородами нефти // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2013, № 2, т. 14, с. 157-164.
49. Мамедов А.П., Наджафова М.А., Джафарова Р.А., Салманова Ч.К., Ахмедбекова С.Ф., Тагиева Ш.Ф. Фотосенсибилизированное ароматическими углеводородами нефти восстановление ионов металлов для разложения воды // Химические проблемы, 2012, № 2, с. 163-172
50. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978, с. 115.
51. Эдилашвили И.Л., Купрашвили Б.Г., Бахтуридзе Г.Ш. Участие синглетного кислорода в фотоокислении нефтяных масел / Сообщения Груз. АН ССР, Сер. Физическая химия, 1979, №3, с. 624-628.
52. Салманова Ч.К., Гасанов К.Г., Амирбеков Э.Н., Мамедов

А.П. Спектроскопическое исследование фотоокисления фракции 400-500⁰С полимерного газойля // Азербайджанское нефтяное хозяйство, 1987, №4, с.46-49.

53. Салманова Ч.К., Гасанов К.Г., Мамедов А.П., Наджафова М.А., Панова Л.Я. Участие синглетного кислорода в фотоокислительных превращениях газойлевых фракций каталитического крекинга // Азербайджанское нефтяное хозяйство, 1988, №9, с.37-40.

54. Салманова Ч.К., Гасанов К.Г., Мамедов А.П. и др. Спектроскопическое исследования фотоокисление фракции с пред. кип. 400-450⁰С полимерного газойля // Азерб. нефт. хоз.-во, 1987, № 4, с. 47-49.

55. Вавилов С.И. Микроструктура света. М.: Изд. АН СССР, 1950, 198 с.

56. Вавилов С.И. Собрание сочинений.IV. Экспериментальные основания теория относительности о «теплом» и «холодном» свете. Глаз и солнце. Научные популярные и обзорные статьи. М.: Изд. АН СССР, 1956, 469 с.

57. Беляков В.А., Васильев Р.Ф., Федерова Г.Ф. Хемилюминесценция в реакциях жидкофазного окисления органических соединений // Химия высоких энергий, 1978, №3, т.12, с. 247-252.

58. Худяков И.В., Якобсон Б.И. Влияние вязкости растворителя на клеточной эффект // Жур. общ. хим., 1984, №1, с. 3-23.

59. Ермолаев В.А. Сверхбыстрые безызлучательные переходы между высоковозбужденными состояниями в молекулах органических соединений // Успехи химии, 2001, № 6, т. 70, с. 539-561.

60. Gollinick K., Schenck G.O. In: 1,4- Cycloaddition Reactions (ed. I. Hamer). New York, Academic Press, 1967.

61. Schenck G.O., Ziegler K. // Naturwissensch., 1944, Bd. 32, s. 157.

62. Введение в фотохимию органических соединений./ Под ред. Г.О.Бек-кера. Пер. с нем. / Под ред. А.В.Ельцова. Л. Химия, 1976, 379 с.

63. Плисс Е.М. Нетривиальные механизмы в окислении непредельных соединений. XII Всероссийская науч. конф. по химии органических и элементоорганических пероксидов. «Пероксиды-2009». Тез. Докл. Уфа, 6-10 июля. 2009г., с.23.
64. Lemal D., Shim K.S. // "Tetrahedr. Lett", 1961, 368.
65. Makhmutov A.R. Synthesis of Alkylquinolines by the Reaction of Aniline with Photooxidation Alcohols in the Presence of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ // Journal of Siberian Federal University, Chemistry 2(2017 10), p. 154-164.
66. Moza P.N., Hustert K., Leoff S. Photochemical transformations of selected organic chemicals in two phase system // Oxidology and Environmental Chemistry, 1991, 31/ 32, 103-106.
67. Федерова О.А., Громов С.П., Алфимов М.В. Катион зависимые пери- циклические реакции краунсодержащих фотохромных соединений //М.: Изв. АН Серия химическая, 2001, №11, с. 1882-1895.
68. Neckers D.C.: Organic Photochemistry, New York: Publ.Corp. 1967.
69. Шенберг А. Препаративная органическая фотохимия. Пер. с нем. / под ред. А.Н.Коста. М., Издательский центр, 1964, 443с.
70. Мельников М.Я., Иванов В.Л. Экспериментальные методы химической кинетики. Фотохимия. Учебное пособие. М.: Издательство Московского Университета, 2004, 125 с.
71. Vedernikov A.I., Gromov S.P., Ushakov E.N., Malysheva E.V., Strelenko Yu. A., Kuzminz L.G. and at.al. Synthesis, structure, complex formation, and photochemistry of novel crown ether butadienyl dyes / ICP: XXth International Conference of photochemistry. Book of Abstracts. Moscow: Photochem Cent. Ras., 2001, p. 567-568.
72. Гасанов А.Г., Мусаев М.Р., Рустамов В.Р., Алиева Л.И., Нагиев А.В., Кулиев М.Н. /2+2/ - гомо и содимеризация циклоолефинов под воздействием радиационного воздействия // Нефтехимия, 1991, № 4, с. 335-338.
73. Старосотников А.М. Нитроарены как основа создания новых типов полициклических конденсированных гетеро-

систем. Дисс. на соис. уч. степ. док. хим. наук, Москва, 2016, 233 с.

74. Кери Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. М.: Издательство «Химия», 1981, 517 с. Пер.с англ. В двух книгах: кн.1: структуры и механизмы; кн.2. реакции и синтеза.

75. Плисс Е.М. Нетривиальные механизмы в окислении непредельных соединений. XII Всероссийская науч. конф. по химии органических и элементо-органических пероксидов. «Пероксиды- 2009.» Уфа. Тез.докл. 6-10 июля 2009г. С.23 .

76. Валетова Н.Б. Особенности радикальной полимеризации стирола и метилметакрилата в присутствии аренхромтрикарбонильных и никелевых комплексов. Дисс. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук, Нижний – Новгород, 2007, 127 с.

77. Мельников М.Я., Смирнов В.А. Фотохимия органических радикалов. М. МГУ, 1994, 336 с.

78. Шевчук И. Реакционная способность полиаренов при фотоокислительной деградации. Изд. АН Эст. ССР, 1986, №2, т.35, с.128-133.

79. Ким А.М. Органическая химия. Учебное пособие. Новосибирск, 2002.

80. Эдилашвили И.Л., Купрашвили Б.Г., Бахтуридзе Г.Ш. Участие синглетного кислорода в фотоокисление нефтяных масел / Сообщ. АН ГССР, 1976, №3, т.95, с. 625.

81. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965, 374 с.

82. Лазарева А.М., Мазуренок Л.А., Могильный В.В., Станкевич А.И. Фотопревращения производных антрацена в твердых « концентрированных полимерных растворах», 1989, т.23, №5, с. 430-435.

83. Иванов В.П., Купрашвили Б.Г., Эдилашвили И.Л. Выход синглетного кислорода при тушении триплетных состояний ароматических соединений молекулярным кислородом. М.: Химия высоких энергий, 1980, с. 110-117.

84. Ренби Б., Рабек Я. В кн.: Фотодеструкция, фотоокисление и фотостабилизация полимеров. М: Мир, 1978, 675 с.
85. Сараева В.В. Окисление органических соединений под действием ионизирующих излучений. М.: МГУ, 1991, 264 с.
86. Шляпинтох В.Я., Иванов В.Б. Тушение синглетного кислорода // М: Успехи химии, 1976, №45, с.202-204.
87. Kearns D.K. Physical and chemical properties of singlet molecular oxygen // Chem. Rev., 1971, №4, v.71, p. 395-427.
88. Loffredo-David M., Li An-Dong, Trifunac A.D. Photoionization of polycyclic aromatic hydrocarbons in alkane solutions // Radiat. Phys. And Chem., 1992, №3, v. 40, p. 255-262.
89. Shan S., Suto M., Lee L.C. 3.3 Micron emission from ultraviolet excitation of some aromatic molecules // J. Astrophys, 1991, №1, v.383, p. 459-465.
90. Болотько Л.М., Ганжа В.А., Джагаров Б.М., Райченко Т.Ф. Эффективность и механизм фотосенсибилизированного периленом и 9,10-дифенилантраценом образования синглетного кислорода в жидких растворах // М.: Хим. Физ., 1991, №7, т.10, с. 943-948.
91. Вембер Г.М., Черкасов А.С. О роли синглетно-возбужденного кислорода в фотоокислении антраценовых соединений // Журн. теоретич. и эксперим. химии, 1971, №3, т.7, с. 398-402.
92. Шарипов Г.Л., Казаков В.П., Толстикова Г.А. Химия и хемилюминесценция 1,2- диоксетанов. М.: Наука, 1990, 288 с.
93. Sadrai M., Hadel L., Sauers R., Husain S. and et. al. Lasing action in a family of perylene derivatives: Singlet absorption and emission spectra, triplet absorption and oxygen quenching constants, and molecular mechanism and semiempirical molecular orbital calculations // J. Phys. Chem., 1992, №20, v.96, p.7988-7996.
94. Черкасов А.С. Молекулярная фотоника. Л.: Наука, 1970, 245с.

95. Шевчук И., Чекулаев В. К механизму фотоиницированного превращения бензпирена в воде // Изд. АН Эст. ССР, 1982, №2, т.31, с.117-123.
96. Черкасов А.С. О влиянии замещающих групп на положение спектров поглощения и флуоресценции производных антрацена // Опт. и спектр., 1959, №4, т.6, с. 496-502.
97. Залеская Г.А., Кучинский Г.А., Кучинский А.В., Калоша И.И. Газофазные фотореакции антрацена, 2-аминоантрацена и пирена с кислородом и парами воды // Ж. прикладной спектроскопии. 2009, №3. с.342-348.
98. Wojnazovits L., Földiak G. Triplet states of alkanes / Sth. Work. Mect. Radiat. Interact., Leipzig, Sept. 24th – 28th, 1990. Abst. pap. Acad. Sci, GDR Cent. Inst. Isotope and Radiat. Res. Leipzig, 1990, p. 20.
99. Мамедов А.П., Панова Л.Я., Ганбарова К. А. и др. Люминесценция и фотостабильность нефтяных люминофоров типа «Ширванол» / Тр. Всесоюз. конф. по люминесценции, посв. 100-лет. со дня рожд. акад. С.И. Вавилова, Москва, 26-28 марта, 1991, с.152.
100. Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А. Фононый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л.: Изд. Гидрометеиздат, 1988, 224 с.
101. Chojhowski A., Wierk Wieslaw M., Latowski T. The effect of oxygen on the fluorescence quenching of polycyclic aromatic hydrocarbons in two-component mixtures of CCl₄ with cyclohexane, benzene, and acetonitrile // J. Naturforsch. A., 1991, №8, v.46, p. 707-709.
102. Багрий Е.И., Караулова Е.Н. Активация С-Н связей и функционализация углеводородов ряда адамантана // Нефтехимия, 1993, №3, т. 33, с.195-199.
103. Крюков А.И., Шерстюк В.П., Дилунг И.И. Фотоперенос электроны и его прикладные аспекты. Киев: Наук. думка, 1982, 240 с.
104. Перкель А.Л., Воронина С.Г., Фрейдин Б.Г. Деструкция углеродной цепи в процессе жидкофазного окисления

насыщенных соединений // Успехи химии, 1994, №9, т. 63, с.793- 797.

105. Шилов А.Е., Шульпин Г.Б. Активация и каталитические реакции алканов в растворах комплексов металлов // Успехи химии, 1987, №5, т.56, с.754-757.

106. Шилов А.Е., Шульпин Г.Б. Активация и каталитические реакции углеводородов. М.: Наука, 1995, 122 с.

107. Шилов А.Е., Шульпин Г.Б. Активация связи С-Н комплексами металлов // Успехи химии, 1990, №9, т.59, с.1460 -1471.

108. Туманов В.Е., Денисов Е.Т. Оценка энергий диссоциации С-Н – связей углеводородах и энтальпий образующихся из них радикалов на основе кинетических данных // Нефтехимия, 2001, № 1, т.41, с. 109-118.

109. Kortvelyesi T., Seres L. AM1/ C1 3x3 studies on C-H and C-C bond dissociations // J. Mol. Struct. Theochem., 1991, N251, p. 123-132.

110. Nekhaev A.I., Bagrii E.I., Kuzmichev A.V. et. al. UV laser activation of alkanes // Mendel. Communs., 1991, №1, p.18.

111. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. М.: Мир, 1968, 672 с.

112. Багрий Е.И., Нехаев А.И. Фотоиницированные превращение насыщенных углеводородов // Нефтехимия, 1996, № 6, т.36, с. 483- 491.

113. Нехаев А.И., Багрий Е.И., Кузмичев А.В. и др. Превращения насыщенных углеводородов под действием лазерного УФ-излучения // Нефтехимия, 1990, № 6, т.30, с. 728 - 733.

114. Дорофеев Ю.И., Скурат В.Е. Фотохимические процессы под действием вакуумного ультрафиолетового излучения (алканы, алкены, галогенуглеводороды, органические полимеры). Итоги науки и техники. Сер. «Радиационная химия. Фотохимия». М.: ВИНТИ, 1983, т.3, 178 с.

115. Нехаев А.И., Заикин В.Г., Багрий Е.И. Фотоиницируемое окисление 1,3- диметиладамантана кислородом воздуха в растворе ацетонитрила в присутствии комплексов металлов VI и VII групп // Нефтехимия, 1995, т.35, № 4, с. 343- 348.

116. Низова Г.В., Шульпин Г.Б. Фотоокисление насыщенных и алкилароматических углеводородов, катализируемое галогенидами платиновых металлов. М // Нефтехимия, 1992, т.31, № 6, с.822 -827.
117. Низова Г.В., Шульпин Г.Б. Фотохимическое окисление углеводородов кислородом воздуха в растворах, катализируемое комплексом $AuCl_4^-$ // Нефтехимия, 1992, № 1, т.32, с.37 - 39.
118. Шульпин Г.Б., Кац М.М. Фотохимическое окисление насыщенных и алкилароматических углеводородов кислородом воздуха в растворе CH_3CN или CH_2Cl_2 , катализируемое галогенидами железа (III) // Нефтехимия, 1991, № 5, т.31, с.648 – 651.
119. Шульпин Г.Б., Низова Г.В. Фотоокисление циклогексана кислородом воздуха в ацетонитриле, катализируемое хлоридными комплексами железа, меди и золота // Нефтехимия, 1993, № 2, т.33, с.118 – 122.
120. Шульпин Г.Б., Низова Г.В., Кац М.М. Окисление алканов и арилалканов в растворенном кислородом воздуха при облучении светом, катализируемые галогенидами меди // Нефтехимия, 1991, т.31, № 5, с.658 – 663.
121. Караулова Е.Н., Багрий Е.И. Сульфониевые соли на основе нефтяных сульфидов компоненты каталитических систем окисления углеводородов. Тез. докл. XVIII конф. по сероорганическим соединениям. Казань, 1992, ч. III, с.167.
122. Караулова Е.Н., Багрий Е.И., Зайкин В.Г. Фотоиницируемое окисление адамантанов в присутствии полиоксометаллатов W и Mo с катионами, содержащими фрагменты нефтяных сульфидов // Нефтехимия, 1994, № 3, т.34, с.195 – 201.
123. Караулова Е.Н., Багрий Е.И., Микая А.И., Барыкина Л.Р. Синтез ониевых полиоксиметаллатов Mo и W и фотоиницируемое окисление углеводородов в условиях межфазного катализа // Нефтехимия, 1992, № 1, т.32, с.12 – 17.
124. Мурадов Н. З., Рустамов М.И. Фотокаталитическое окисление низших алканов водных растворах поливольфра-

- матов // Кинетика и катализ, 1989, №1, т.30, с.248-253.
125. Низова Г.В., Шульпин Г.Б. Фотоокисление алканов кислородом воздуха, катализируемое системой ванадат-антрахинон // Нефтехимия, 1994, № 4, т.34, с.364 – 372.
126. Шульпин Г.Б., Дружинина А.Н., Низова Г.В. Фотоиндуцируемые реакции органических соединений с комплексами переходных металлов. Сообщение 22. Фотоокисление алканов и других соединений кислородом воздуха в CH_2Cl_2 , катализируемое полиоксихроматами. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1991, №11, с. 2463-2469.
127. Шульпин Г.Б., Низова Г.В. Фотоиндуцируемые реакции органических соединений с комплексами переходных металлов. XV. Фотоокисление алкилароматических и насыщенных углеводородов кислородом воздуха в CH_3COOH в присутствии ионов AuCl_4^- или PtCl_2^- // Журн. Общ. химии, 1990, №9, т.60, с. 2121-2124.
128. Chambers R.S., Hill C.L. Excited states of polyoxometallates as oxidatively resistant initiators of hydrocarbons autoxidation // Inorg. Chem., 1989, №13, v. 28, p. 2509-2513.
129. Karaulova E.N., Bagrii E.I. Oxidation of adamantanes in the presence of polyoximetallates. 8th Int. Symp. Relat. Homog. Heterog. Catal. (VIII SHHC). Balatonfüred, Hungary, 1995.
130. Renneke R.F., Hill C.L. Homogeneous catalytic photochemical functionalization of alkanes polyoxometallates // J. Amer. Chem. Soc., 1986, №12, v.108, p. 3528-3531.
131. Васильев Р.Ф. Биохемиллюминесценция / Под ред. А.И. Журавлева, М.: Наука, 1983, с. 31-55.
132. Васильев Р.Ф. Химия органических пероксидов. Волгоград: Волгоград. политехнический институт, 1982, с. 75-91.
133. Васильев Р.Ф. Энергетический профиль хемиллюминесцентной реакции термического разложения 1,2-диоксетана // ДАН Рос., 1997, №6, т. 353, с. 763-772.
134. Нехаев А.И., Заикин В.Г., Багрий Е.И. Фотоиницированное жидкофазное окисление насыщенных углеводородов кислородом воздуха // Нефтехимия, 1998, №1, т.38, с. 22-26.

135. Харитонов В.В., Базанов Т.А., Психа Б.Л. Особенности механизма окисления углеводов при пониженных концентрациях растворенного кислорода. г.Черноголовка Институт проблем химической физики РАН, XII Всероссийская научная конференция по химии органических и элементоорганических пероксидов «Пероксиды-2009». Уфа 2009.
136. Эмануэль Н.М., Галь Д. Окисление этилбензола (модельная реакция). М.: Наука, 1984, 376с.
137. Эмануэль Н.М., Заиков Г.Е., Майзус З.К. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. М: Наука, 1973, 279 с.
138. Кучер Р.В., Онейда И.А. Соокисление органических веществ в жидкой фазе. Наук. Думка, 1989, 208 с.
139. Анинченко Б.В., Мифтахов Т.Т. Политермы удельного объема предельных n-углеводородов /Актуал. экол.-экон. пробл. современ. химии. Тез. докл. 9 Всерос. межвуз. науч. практ. конф. студ. и мол. ученых, посвящ. 10-летию создания студ. об.-ния «СИМВОЛ», Самара, 1991, с. 30-31.
140. Беляков В.А., Васильев Р.Ф., Федерова Г.Ф. Кинетика жидкофазного окисления дифенилметана при умеренных температурах // Кинетика и катализ, 1996, т.37, №4, с. 542-552.
141. Багрий Е.И., Нехаев А.И. Исследование отечественных ученых в области превращений насыщенных и ароматических углеводородов // Нефтехимия, 1999, №5, т.39, с. 391-400.
142. Беляков В.А., Филиппова Т.В., Заседателев С.Ю., Блюмберг Э.Ф. Хемилюминесценция при окислении непредельных углеводородов // Изв. АН СССР. Сер. Хим., 1979, №7, с. 1485-1489.
143. Беляков В.А., Васильев Р.Ф., Федерова Г.Ф. Хемилюминесценция при жидкофазном окислении метилбензолов // Хим. Физика, 1987. №5, т.6, с. 645-655.
144. Iorgensen C.K. Orbitals in Atoms and Molekules New York. Academic Press, 1962.

145. Fox M.F. *Quart. Rev. London*, 1970, v.24, p. 565.
146. Waltz W.L., Adamson A.W. // *J. Phys. Chem.*, 1969, v.73, p.4250.
147. Смирнов В.А. Фотодиссоциация ароматических и гетероароматических соединений в растворах: Дис. д-ра физико-математические науки, Черно-головка, 1984.
148. Справочник химика 21. Химия и химическая технология.
149. Вульфсон Н. С., Заикин В. Г., Микая А. И. Масс-спектрометрия органических соединений, М., 1986.
150. Zollinger M., Seibl J. // "*Org. Mass Spectrom.*", 1985, v. 20, № 11; p. 649-61.
151. Мищенко О.Г., Масленников С.В., Спирина И.В., Курский Ю.А., Фаерман В.И. // *ЖОХ*, 2008, т. 78, вып. 8, с. 1294-1297.
152. Кошель А.С., Мищенко О.Г. Особенности фотопревращения п-хинонов в растворах насыщенных углеводородов / Труды Всероссийской научной молодежной школыконференции «Химия под знаком Сигма», Омск, 16-24 мая 2010 г., с. 311.
153. Клементьева С.В., Мищенко О.Г., Масленников С.В., Спирина И.В // *ЖОХ*, 2007, №4, т. 77, с. 649-652.
154. A. Roxana Nicolaescu, Olaf Wiest, and Prashant V. Kamat. Mechanistic Pathways of the Hydroxyl Radical Reactions of Quinoline. 1. Identification, Distribution, and Yields of Hydroxylated Products // *The Journal of Physical Chemistry A*, 2005, №12, 2822-2828.
155. Lutz Prager, Gertraud Mark, Hartmut Matzing, Hanns-Rudolf Paur, Jürgen Schubert, Fritz H. Frimmel, Sebastian Hesse, Heinz-Peter Schchmann, Man Nien Schuchmann, and, Clemens von Sonntag. Electron-Beam Treatment of Aromatic Hydrocarbons That Can Be Air-Stripped from Contaminated Groundwater. 2. Gas-Phase Studies // *Environmental Science and Technology*, 2003, №2, 379-385.

156. David Johnson, Severine Raoult, Robert Lesclaux, Lev N. Krasnoperov. UV absorption spectra of methyl-substituted hydroxy-cyclohexadienyl radicals in the gas phase // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2005, №1-3, p.98-106.
157. Mingqiang Huang, Weijun Zhang, Liqing Hao, Zhenya Wang, Wenwu Zhao, Xuejun Gu, Xiaoyung Guo, Xianyun Liu, Bo Long, Li Fang. Laser desorption/ ionization mass spectrometric study of secondary organic aerosol formed from the photooxidation of aromatics // *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2007, №3, 237-252.
158. Myoseon Jang and, Richard M. Kamens. Characterization of Secondary Aerosol from the Photooxidation of Toluene in the Presence of NO_x and 1-Propene // *Environmental Science and Technology*, 2001, №18, 3626-3639.
159. Volkamer R., Platt U., and Wirtz. Primary and Secondary Glyoxal Formation from Aromatics: Experimental Evidence for the Bicycloalkyl Radical Pathway from Benzene, Toluene, and p-Xylene // *Journal of Physical Chemistry A*, 2001, №33, 7865-7874.
160. Mingqiang Huang, Weijun Zhang, Zhenya Wang, Liqing Hao, Wenwu Zhao, Xianyun Liu, Bo Long, Li Fang. Theoretical investigation on the detailed mechanism of the OH-initiated atmospheric photooxidation of o-xylene // *International Journal of Quantum Chemistry*, 2008, № 5, p.954-966.
161. Xiaojing Li., Jerry W. Cubbage, Troy A. Tetzlaff, and, William S. Jenks. Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol. 1. The Hydroquinone Pathway. *The Journal of Organic Chemistry*, 1999, № 23, p.8509-8524.
162. Palle Pagsberg. Reply to Comment on “ UV Spectrum and Kinetics of Hydroxycyclohexadienyl Radicals” // *Journal of Physical Chemistry B*, 1997, №2, p.294-294.
163. Xibin Pang, Chuncheng Chen, Hongwei Ji, Yanke Che, Wanhong Ma, Jincai Zhao. Unraveling the Photocatalytic Mechanisms on TiO_2 Surfaces Using the Oxygen-18 Isotopic Label Technique // *Molecules*, 2014, №10, 16291-16311.

164. Hilal S. Wahab, Thomas Bredow, Salah M. Aliwi. Computational investigation of the adsorption and photocleavage of chlorobenzene on anatase TiO₂ surfaces. *Chemical Physica*, 2008, №1-3, p.93-103.
165. Грасси, Н.Скот, G 1985, Полимерная деградация, стабилизация. Пресс-синдикат Кембриджского университета, Англия.
166. Шнабель, W 1981, полимерные деградация: принципы и практика применения, Macmillan Publishing Co., Inc. Nyu-Yourk.
167. Xiaohua Fan, Youqing Fei, Lei Chen et. al. Structural Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Abundant in Coal Tar Pitch // *Energy Fuels*, 2017, v. 31, pp. 4694-4704
168. Кузина С.И., Михайлов А.И. Цепной и фотоцепной механизмы фотоокисления полимеров // *Химия высоких энергий*, 2010, №5, с.256-260.
169. Арбузов Б.А., Исаева З.Т. Молекулярные перегруппировки в ряду карановых производных // *Russ. Chem.Rev*, 1976, №8, с.1339-1360.
170. Фролова Л.А., Безуглая Л.В., Попов А.В., Кучин А.В., Вендило Н.В. Бициклические монотерпеноиды в синтезе феромонов насекомых как экологически безопасных средств защиты растений// *Известия Комнаучного центра УРО РАН, Сыктывкар*, 2012, № 19, с. 11-23.
171. Яковлева М.П., Хасанова Э.Ф., Талипов Р.Ф., Ишмуратов Г.Ю. Монотерпеноиды в синтезе оптически активных феромонов насекомых // *Уфа, Вестник Башкирского Университета*, 2009, с. 1-27.
172. Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Шаяхметова А.Х., Ишмуратова Н.М., Толстиков Г.А. Асимметрическое эпоксирирование и дигидроксирирование олефинов в синтезе феромонов насекомых // *Химия растительного сырья*, 2008, № 3, с. 5-32.
173. Талипов Р.Ф. Новые подходы к синтезу β – замещенных гидрированных фуранов и роль олигомеров формальдегида в схеме образования продуктов реакции Принса / *Дисс.*

- на соиск. уч. степени док. хим. наук, Уфа, 1998, 265 с.
174. Титце Л., Браше Г., Герике К. Домино – реакции в органическом синтезе. [Электронный ресурс]. Перевод с англ., 2-е издание, Москва, БИНОМ, Лаборатория знаний, 2015, 674 с.
175. Кропп P.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1966, N 88 (21), p.4926-4934.
176. Lombard R., Bull. //Soc. chim, 1947, 251, 156; R. Lombard, A. Kohler, Bull. Soc. chim, 1954, 639; M. L. J. В e r n a g d, Bull. Soc. chim, 1954, 1471.
177. Sehenck G. O., Eggert H., Denk W. // Annalen, 584, 177 (1953)
178. Yasaburo Fushizaki, Ma'sumi Saito, Bull. Univ. Osaka Prefect, series A6, 155 (1958).
179. D a s s l e r H. G. // Annalen, 622, 194 (1959)
180. Moore R. N., Golumbic C., Fisher G. S. // J. Amer. Chem. Soc, 78, 1173 (1956).
181. Хейфиц Л.А., Дашунин В.М. Душистые вещества и другие продукты парфюмерии. М.: Химия, 1994, 256 с.
182. Актуальность на конец XIX - начало XX века. Терпены и их производные / Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона в 86 т. (82 т. и 4 доп.) – СПб 1890 -1907.
183. Терентьев А.О., Платонов М.М., Огибин Ю.Н., Никишин Г.И. XII Всероссийская науч.конф. п о химии органических и элементоорганических пероксидов / «Пероксиды-2009. Тез. Докл. Уфа. 6-10 июля 2009. с.25.
184. Casteel D.A. Peroxy natural products // Natural Product Reports/ -1992, Vol.9.-pp.289-312
185. Casteel D.A. Peroxy natural products // Natural Product Reports/ -1999, Vol.16.-pp.55- 73.
186. Нестеров Д.В. Химия природных соединений. Терпены и терпеноиды. Учебное пособие. Санкт-Петербург, изд.-во СПбХФА, 2016, 100 с.
187. Справочник химика 21. Химия и химическая технология. Терпина реакция. С.611.

188. Ткачев А.И. Исследование летучих веществ растений. Новосибирск. Издательское полиграфическое предприятие «Офсет», 2008, 969с.
189. Johnson M.A., Croteau R. Biosynthesis of ascaridole: iodide peroxidase -catalyzed synthesis of a monoterpene endoperoxide in soluble extracts of *Chenopodium ambrosioides* (American Woimseed) fruit // Archives of Biochemistry and Biophysics. 1984, №1, p. 254-266.
190. Foqel P., Cossy J., Plumet J., Arjona O. Derivatives of 7-oxabicyclo [2.2.1] heptane in nature and as useful syunthetic intermediates // Tetrahedron, 1999. V.55., p. 13521-13642.
191. Куковинец О.С., Зверева Т.И., Кабальнова Н.Н., Спирихин Л.В., Касрадзе В.Г., Салимова Е.В. Перекисные соединения некоторых природных терпеноидов. Получение и реакционная способность / Материалы X Всероссийская науч. конф. по химии органических и элементоорганических пероксидов. «Пероксиды-2009». 6-10 июля 2009 г., Уфа, с. 72.
192. Терентьев А.О., Платонов М.М., Огибин Ю.Н., Никишин Г.И. Всероссийская науч. конф.» Химическая кинетика окислительных процессов. Окисление и антиокислительная стабилизация» / Материалы X Всероссийская науч. конф. по химии органических и элементоорганических пероксидов. «Пероксиды-2009». 6-10 июля 2009 г. Уфа, с. 25.
193. Пономарев Д.А., Федерова Э.И. Основы химии терпенов. Учебное пособие. Сыктывкар: СЛИ, 2014, 56 с.
194. Племенков В.В., Гевс О.А. Медико-биологические свойства и перспективы терпеноидов изопреноидов. Балтийский федеральный университет им. И.Канта, Россия, Калининград., 2006 г.
195. Фролова Л.Л., Безуглая Л.В., Попов А.В., Кучин А.В., Вендило Н.В. Бициклические монотерпеноиды в синтезе феромонов насекомых как экологически безопасных средств защиты растений. Известия Коми. Рауч. Центра Уро РАН, Вып. 1(9). Г. Сыктывкар, 2012. С.11-23.

196. Ganjali S.T., Niknafs B.N., Khosravi M. Photo-oxidation of crude petroleum maltenic fraction in natural simulated conditions and structural elucidation of photoproducts // Iranian Journal of Environmental, Health and Science Engineering, 2007, №4, p.37-42.
197. Garrett R.M., Pickering I.J., Haith C.E., Prince R.C. Photo-oxidation of crude oils // Environmental Science and Technology, 1998, №32, 3719-3723.
198. Иванов А.Р. Влияние атмосферных фотоактивных минеральных аэрозолей на риск возникновения чрезвычайной ситуаций. Дисс. канд.хим.наук.: 05.26.02.: Санкт-Петербург, 2004. 165 с.
199. Нарчуганов А.Н. Определение некоторых моно и сесквитерпенов в растительном сырье и продуктах его переработки методом хромато-массспек. трометрии. Авт дисс на соиск. уч. степ. канд. хим. наук, Томск, 2013, 20 с.
200. Carlier P., Hannachi H., Mouvier G. The chemistry of carbonyl compounds in the atmosphere –a review // Atmos. Environ. 1986, №11, vol.20, p.2079-2099.
201. Колмаков К.А. Фотокаталитическое окисление метана и метанола на поверхности оксидов переходных металлов. Автореф. Дисс. на соиск. уч. степ. к.х.н., Санкт-Петербург, 2000, 21 с.
202. Кеер Дж., Калверт Ж., Демерджиан К. Свободнорадикальные реакции при образовании фотохимического смога. Свободные радикалы в биологии /Под. ред. У.Прайера. М.: Мир, 1979, т.2, с.178-199.
203. Мясоедов Ю.В., Назаров И.С., Ишмуратов Г.Ю. Превращения пероксидных продуктов озонолиза алкенов // Журнал органической химии, 2019, № 1, т.55, с. 67-99.
204. Seinfeld J.H. Atmospheric chemistry and physics of air pollution. N.Y.: John Wiley, 1986. 738 p.
205. Исидиров В.А. Органическая химия атмосферы. СПб.: Химия, 1992. 287с.

206. Carlier P., Hannachi H., Mouvier G. The chemistry of carbonyl compounds in the atmosphere –a review // Atmos. Environ. 1986, №11, vol. 20, p. 2079-2099.
207. Окабе Х. Фотохимия малых молекул. –М.: Мир, 1981, с. 325-330.
208. Atkinson R., Ba-ulch D.L., Cox R.A. et al. Evaluted kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: IUPAC Subcommittel on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry // J.Phys.Chem. Ref. Data. – 1992, Vol.21, p.1125-1569.
209. Finlayson – Pitts B.J., Pitts J.N. atmospheric chemistry: fundamentals and experimental techniques. – N.Y.: John Wiley, 1986, 1098 p.
210. Graedel T.E. Carbonyl compounds in the atmosphere // Chemical compounds in the atmosphere, L.: Academic Press, 1978, 158p.
211. Исидиров В.А.- + 5. Seinfeld J.H. Atmospheric chemistry and physics of air pollution. N.Y.: John Wiley, 1986, 738p.
212. Yeung E.S., Moore C.B. Photoche mistry of single vibronic levels of formaldehy- de // J.Chem.Phys. 1973, vol.58, N9, p. 3988-3998.
213. Troc J. Specific rate constants $k(E, j)$ for the unimolecular dissociation of H_2CO and D_2CO // J.Phys. Chem. 1984, vol. 88, N 19, 4375p.
214. R. Atkinson, D.L.Ba-ulch, R.A.Cox et al. Evaluted kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: IUPAC Subcommittel on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry // J.Phys.Chem. Ref. Data. – 1992, vol.21, p.1125-1569.
215. Маргилен А.Л. Твердофазное фотоокисление полимеров как негомогенный процесс. Механизм и кинетические закономерности. Москва, 1995, Авт. дисс. на соиск. уч.степ. док. хим. наук.
216. Вязьмин Ю., Рябухин Д.С., Васильев А.В. Электронная спектроскопия органических соединений: Учебное пособие. СПб.: СПбГПТА, 2011, 43 с.

217. Черепанов В.А., Аксенова Т.В. Химическая кинетика. Учебное пособие. М.-во образования и науки Российской Федерации, Урал. федер. ун.-т, Екатеринбург, Изд.-во Уральского университета, 2016, 132 с.
218. Джафарова Р.А. Аккумуляция и передача энергии нефтяных люминофорах // Нефтехимия, 2004, т.44, № 2, с.1-5.
219. Куклинский А.Я., Пушкина Р.А., Тевверкова В.Л. Ароматические углеводороды высококипящих фракций нефти // Нефтехимия, 1976, т. 16, № 1, с. 28-31.
220. Мустафаев И.И., Алиева С.Ф., Джафарова Р.А., Мамедов А.П. Дегра-дация нефти Апшеронских месторождений в окружающей среде // Москва, Экология промышленного производства. Межотраслевой научно-практический журнал. 2014, вып. 1, с. 71-74.
221. 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.
222. Крылов В.А., Мосягин П.В., Крылов А.В., Бочкарева Л.В., Маткив-ская Ю.О. Влияние света люминесцентных ламп на стабильность образцов, содержащих ПАУ // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского, 2010, № 4(1), с. 79-85.
223. Дорофеев Ю.И., Скурат В.Е. Фотохимические процессы под действием вакуумного ультрафиолетового излучения (алканы, алкены, галогенуглеводороды, органические полимеры) / Итоги науки и техники. Сер. Радиационная химия. «Фотохимия». М.: ВИНТИ, 1983, т.3, 178 с.
224. Сотникова Ю.А., Жиленко М.П., Крутяков Ю.А., Оленин А.Ю., Рахманов Э.В., Сафронихин А.В., Методы оптической спектроскопии. Под. общ. ред. Кулаковой И.И, Федоровой О.А., Хорошутина А.В., Москва, 2015, 117 с.
225. Мамедов А.П., Наджафова М.А., Сулейманова М.К. Фоторазложение алифатических спиртов, сенсibili-

зированное нефтяным люминофором // Нефтехимия, 1993, № 1, т.33, с.46.

226. Джафарова Р.А., Мамедов А.П., Сулейманова М.К. Нефтяные люминофоры, фотосенсибилизаторы разложения алканов и активаторы их термолюминесценции / Материалы межд. Конф. по люминесценции, посвящ. 110-летию со дня рождения акад. С.И.Вавилова, Москва, 2001, с.168.

227. Мамедов А.П., Наджафова М.А., Салманова Ч. К., Сулейманова М.К. Фотосенсибилизированный нефтяным люминофором распад парафиновых углеводородов // Нефтехимия, 1996, т.36, № 2, с.187-190.

228. Jafarova R.A. Aliphatic alcohols and paraffin hydrocarbons decay // Processes of petrochemistry and oil refining, 2004, №1, p. 10-16.

229. Vicente M., Espluges S. Almacenamiento fotoquimico de energia solar mediante fotoizomerizaciones. Afinidad, 1989, №423, v.46, p. 393-396.

230. Вайно Л.И. Биодegradация нефтезагрязнений почв и акваторий // Фундаментальные исследования, 2006, № 5, с. 68-70.

231. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н. Фундаментальные аспекты химии нефти. Новосибирск: ВО Наука, 1995, 187 с.

232. Камьянов В.Ф., Аксенов В.С., Титов В.И. Гетероатомные компоненты нефтей. Новосибирск: Наука, 1983, 239 с.

233. Поконова Ю.В. Химия высокомолекулярных соединений нефти. Ленинград, 1980, 172 с.

234. Сергиенко С.Р., Таимова Б.А., Талалаев Б.И. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. М.: Наука, 1979, 272 с.

235. Эдилашвили И.Л. // Диссертация на соиск. учен. степени доктора химических наук. Баку: ИНХП Азерб. ССР, 1984.

236. Утебаев У., Каменский А.А., Машукова Г.А. и др. Фотохимическое расщепление нефтей и нефтяных остатков // Нефтепереработка и нефтехимия, 1990, №11, с.21.

237. Гасанов К.Г., Мамедов А.П., Салманова Ч.К. и др. // Нефтехимия, 1995, № 6, т.35, с.521.
238. Нефтепродукты. Методы испытаний. М.: Изд.-во «Стандарты», 1977.
239. Наджафова М.А., Мамедов А.П., Рустамов М.И., Салманова Ч.К. Ради- калы в тяжелом газойле каталитического крекинга : закономерности генерации и гибели при фотооблучении // Нефтехимия, 2003, №4, т. 43, с. 273-281.
240. Mamedov A. P., Rustamov M.I., Dzhafarova R.A. et al / Photochemical Processes and Accumulation of Solar Energy and its Thermal Luminescence in Oil Luminophors // Turkish Journal of Chemistry, 2000, № 1, v.24, p. 35.
241. Мамедов А.П., Джафарова Р.А., Наджафова М.А., Салманова Ч.К. Спектрально-люминесцентные свойства, ЭПР и фотохимия нефтепродуктов. Баку, «Элм», 2014, 328 с.
242. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд.АН СССР, 1958, 635 с.
243. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзусь З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., 1965, 374 с.
244. Шляпинтох В.Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М.: Химия, 1979, 344 с.
245. Ганбарова К.А., Исмаилов Э.Г., Мамедов А.П. Азербайджанский химический журнал, 1998, №2, с.67.
246. Плотников В.Г., Овчинников А.А. // Успехи химии, 1978, №3, т.47, с. 444.
247. Пшежецкий С.Я., Котов Ф.Г., Милинчук В.К. и др. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972, 480 с.
248. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. Л.: Наука 1967, 616 с.
249. Корножуков Н.И., Крейн С.А. Окисляемость минеральных масел. М.: Гостоптехиздат, 1955, 372 с.
250. Мельников М.Я. // Физическая химия, Современные проблемы, Химия, 1987, 48 с.

251. Səfərova R.Ə. Neft lüminoforlarında fotofiziki və fotokimyəvi proseslər. АМЕА-нын Y.Y. Məmmədəliyev adına Neft-kimyа Prosesləri İnstitutu. Kimya elmləri doktoru elmi dərəcəsinin alınması üçün dissertasiya, Bakı, 2005, 250 s.
252. Салманова Ч.К. Фотоокисление компонентов тяжелых нефтяных остатков и их антиокислительные свойства. НАН Азербайджана Институт Нефтехимических Процессов, дисс. на соиск. уч. степ.-ни доктора химических наук, Баку, 2011, 283 с.
253. Методическое руководство по люминесцентно-биту-минологическим и спектральным методам исследований органического вещества пород и нефтей / Под руководством Ботниковой. М.: Недра, 1979, 205 с.
254. Салманова Ч.К., Джафарова Р.А., Мамедов А.П., Ахмедбекова С.Ф. Влияние смолистых и асфальтовых веществ на фотоокислительный процесс полистирола // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2005, № 1, с. 19-23.
255. Салманова Ч.К., Мартынова Г.С., Ахмедбекова С.Ф. и др. Влияние фотооблучения на состав и структуру асфальтенов // Грузинский химический журнал, 2006, № 2, т.6, с. 149 – 153.
256. Ахмедбекова С.Ф., Салманов Ч.К., Зейналов Э.Б. и др. Термический и спектроскопический анализ фотооблученных асфальтенов пиролизного происхождения / Материалы 6 Международной конференции « Химия нефти и газа », Томск, 2006, с. 470-472.
257. Сяняев З.И // ХТТМ, 1977, №10, с.56.
258. Сафиева Р.З. Физикохимия нефти. М.: Химия, 1998, 428 с.
259. Наджафова М.А., Мамедов А.П., Рустамов М.И., Салманова Б.К. Радикалы в тяжелом газойле каталитического крекинга: закономерности генерации и гибели фотооблучения. // Нефтехимия, 2003, №4, т.43, с. 273-281.
260. Романов С.И. // Нефтепереработка и нефтехимия, 1970, №5, с.9.

261. Шостаковский М.Ф., Филимонова Т.А., Берзин В.И., Лившиц Р.М. // Пластмасс, 1974, №4, с. 23.
263. Боголюбов В.М., Филимонова Т.А., Сидоренко А.А. и др. В кн. Проблемы переработки тяжелых нефтей. Алма-Ата: Наука, 1980, 261 с.
264. Зейналов Э.Б., Самедова Ф.И., Велиева К.У. и др. // Азерб. хим. журн., 1987, №2, с.40.
265. Салманова Ч.К., Ахмедбекова С.Ф., Мамедов А.П., Кязимов С.М., Абдулов Ш.Н. Превращения смолисто-асфальтовых веществ при фотооблучении // Химия и технология топлив и масел, 2007, №5, с.39 – 42
266. Люминофор «Нориол-А». Технические условия ТУ 88 ГССР 01-78 (взамен ТУ 27-1-68)
267. Fitzgerald M.E., Moirano F.Z., Morgan H., Cirillo V.A. Characterisation of gas oil stocks: an integrated analysis // Applied. Spectroscopy, 1970, № 1, v. 24, p. 106-111.
268. Дян ОК Тон Использование реакции Дильса-Альдера 1,1-дифторнафталинов – 2 (1Н)-онон для синтеза функционально замещенных полициклических аренон. / Авт. дисс. на соиск. уч. степ. к.х.н. Новосибирск, 2018, 18 с.
269. Замараев К.И., Пармон В.Н. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Гетерогенные, гомогенные и молекулярные структурно-организованные системы. Новосибирск. Наука, 1991, 360 с.
270. Замараев К.И. Сб. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Новосибирск. Наука, 1985, 440 с.
271. Пармон В.И., Аристов Ю.И. Термокаталитическое аккумулярование ядерной и солнечной энергии: новые тенденции в методах прямого преобразования, лучистых видов энергию в энергию химических топлив // Российский химический журнал, 1993, , № 2, т. 37, с.25-32.
272. Льюис Н.С., Ногера Д.Г. Энергия планеты: химические проблемы при использовании солнечной энергии // Proc. Natl. Akad. Sci. USA. 2006, №103, p.15729-15735.

273. Безруких П.П. Состояние и перспективы развития возобновляемой энергетики // Электрика, 2008, № 9, с. 3-10.
274. Джафарова Р.А. Аккумуляция и передача энергии в нефтяных люминофорах // Нефтехимия, 2004, т. 44, № 2, с.156-160.
275. Ye S. Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials. Techniques and properties / S. Ye, F. Xiao, Q. Pan, Z. Ma, Q. Zhang // Materials Science and Engineering R: Reports. 2010, № 1, v.71, p. 1-34.
276. Fledmann C. Inorganic Luminescent Materials: 100 Year of Research and Application / C. Fledmann, T. Justel, C.R.Ronda, P. Schmidt // Adv. Funct. Mater., 2003, №7, v.13, p. 511-516.
277. Шуберт Ф.Е. Светодиоды: перевод с английского под редакцией А.Э.Юновича / Ф.Е. Шуберт.-М.: Физматлит. 2008, 496 с.
278. Скоротецкий М.С. Синтез, свойства и применение новых олигомерных и полимерных кремнийорганических молекулярных антенн на основе производных фенилоксазолов. Дис. на соиск. уч. степ. к.х.н., Москва, 2017, 173 с.
279. Зык Н.В., Белоглазеина Е.К. Ароматичность и ароматические углеводороды. Учебные пособие / Органическая химия. Москва, 1998, 220 с.
280. Джафарова Р.А., Мамедов А.П., Наджафова М.А. Элементарные стадии фотохимических процессов в нефтяных люминофорах и их термо и хемилюминесценция // АНХ. 1996, №5, с.40-42.
281. Мамедов А.П., Джафарова Р.А., Наджафова М.А., Ганбарова К.А. Элементарные стадии фотохимических процессов в нефтяных люминофорах и их термо- и хемилюминесценция / I Бакинская Международная конф. по нефтехимии. Тез. докл. Баку, 1994, с.68.
282. Джафарова Р.А. Термолюминесценция нефтяных люминофоров под действием поли- и монохроматического света // Азерб.хим.журнал. 2003, №3, с.111-114.

283. Мамедов А.П., Джафарова Р.А., Ганбарова К.А., Мамедов А.Н., Мамедова Ф.М. Термолюминесценция нефтяных люминофоров при возбуждении светом различных длин волн // Ж. «Процессы Нефтехимии и Нефтепереработки», 2004, №2, с.3-9.
284. Ганбарова К.А., Мамедов А.Н., Джафарова Р.А. и др. Термолюминесценция нефтяных люминофоров, аккумулирующих энергию различных источников излучения // Химический журнал Грузии, 2004, №2, т.4, с.169-174.
285. Наджафова М.А., Мамедов А.П., Джафарова Р.А., Салманова Ч.К., Ахмедбекова С.Ф. Фотохромные превращения метилперинафтенного радикала в нефтяных люминесцентных концентратах // АвтоГазКомплекс + Альтернативное топливо, 2013, № 3(72), с. 87-98.
286. Мамедов А.П., Наджафова М.А., Салманова Ч.К. Фоточувствительные свойства термически генерированных свободных радикалов в нефтяных люминофорах // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2001, №2, с. 6-8.
287. Эдилашвили И.Л. Фотоокислительные превращения и стабилизация нефтяных масел. Дисс. на соиск. уч. степ. док.хим. наук, Тбилиси, 1983, 323 с.
288. Mamedov A.P., Japharova R.A., Nadrhahova M.A., Salmanova Ch.K. et. al. Effect of oxidation method of oil luminophors on accumulation efficiency of solar energy / Fifth Baku International Congress energy, ecology, economy, Baku, Azer. Republic. 1999. September 21-24. P. 100-102.
289. Мамедов А.П., Джафарова Р.А., Наджафова М.А., Салманова Ч.К. и др. Роль синглетного и триплетного кислорода в фотохимических процессах нефтяных люминофоров / Тез. докл. III Бакинская Междунар. Мамедалиевская нефтехим. конф. Баку, 1998 г., октябрь 5-8, с.30.
290. Мамедов А.П., Джафарова Р.А., Мустафаев И.И. Фото- и радиационная стабильность углеводородов тяжелой смолы пиролиза. // Kimya və Neftkimyası, 2005, №2, с. 55 – 61 .

291. Лунин В.В., Французов В.К., Лихтерова Н.М. Обессерирование и диметаллизация тяжелых фракций нефти путем озонлиза и радиоллиза // Нефтехимия, 2002, т.42, №3, с. 195.
292. Лунин В.В., Лихтерова Н.М., Тарховский В.Н. и др. Превращения углеводородов нефти под действием кучка активных электронов и щона // Химия и технология топлив и масел, 1999, № 4, с. 38.
293. Лихтерова Н.М., Лунин В.В. Нетрадиционные методы переработки тяжелого нефтяного сырья // Химия и технология топлив и масел, 1998, № 6, с.3.
294. Гайсин М.Ф., Чернинов Ц.Ц., Ремнев Г.Е. и др. Исследования радиационного крекинга нефти импульсным электронным пучком / Материалы конференции Химия нефти и газа. Томск, 2003, с. 532.
295. Mamedov A. P., Rustamov M.I. Photochemical Accumulation of Solar Energy and its Thermal Luminescence in Oil Lumino-phors // Processes of Petrochemistry and Oil Refining, 2002, №3, p. 47.
296. Арешидзе Г.Х., Гаджиев М.К. Люминесцирующие компоненты нефтей и получение на их основе нефтяных люминофоров // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2001, 3(6), с.6.
297. Джафарова Р.А., Мамедов А.П., Рустамов М.И. и др. Термолюминесценция кристаллических нефтяных люминофоров // Нефтехимия, 2004, №3, с. 232.
298. Медикадзе Л.Д., Полякова А.А., Леквишвили Э.Г. и др. Изучение ароматических углеводородов норийской нефти методами масс- и хромато-масс спектроскопии // Сообщения АН ГССР, 1982, № 1, с. 64.
299. Абдулин М.И., Халимов А.Р., Ахметзянов Г.Г., Лопатин И.Ф. Экспресс-анализ термоокислительной стабильности моторных масел // Нефтехимия, 1998, № 5, с. 27.
300. Белянский В.П., Бойко Ю.О. Установка для ускоренного определения устойчивости реактивных топлив к окислению // Химия и технология топлив и масел, 1998, № 1, с. 22.

301. Чечкенов И.В., Сафонов А.С., Беляков В.А. и др. Исследование методом хемилюминесценции термической стабильности дизельных топлив // Нефтепереработка и нефтехимия, 1998, № 11, с.17.
302. Тыщенко В.А., Шабалина Т.Н., Шейкина Н.А. и др. Радиационная стойкость маловязких базовых масел для систем управления ракетнокосмической техникой // Химия и технология топлив и масел, 2003, № 3, с.47.
303. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. М.: Наука, 1987, 448 с.
304. Мамедов А.Н., Ганбарова К.А., Джафарова Р.А., Салманов Ч.К., Мамедов А.П. Радиотермолюминесценция нефтяных люминофоров // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2005, №2, с. 23- 28.
305. Mamedov A.P., Rustamov M.I. / Processes of Petrochemistry and Oil Refining. 2002, №3, p.47.
306. Mamedov A.P., Dzafarova R.A., Ganbarova K.A. et al. / Processes of Petrochemistry and Oil Refining. 2004. 2(17), p.3.
307. Дорофеев Ю.И., Скурат В.Е. Итоги науки и техники. Сер. «Радиационная химия. Фотохимия». М.: ВИНТИ, 1983, т.3, 178 с.
308. Лотник С.В., Казаков В.П. Низкотемпературная хемилюминесценция. М.: Наука, 1987, 176с.
309. Яковлев Б.С., Новиков Г.Ф. // Успехи химии, 1994, № 5, т. 63, с. 402.
310. Кирюхин Д.П., Баркалов И.М. // Успехи химии, 2003, №3, т.72, с.245.
311. Барачевский В.А. // Химия высоких энергий, 2003, №1, т.37, с. 8.
312. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры, М.: Химия, 1984, 335 с.
313. Пикаев А.К. // Журнал ВХО им. Д.И.Менделеева, 1990, №5, с.534.
314. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. М.: Наука, 1987, 448 с.

315. Наджафова М.А., Мамедов А.П., Джафарова Р.А., Саманова Ч.К., Ахмедбекова С.Ф. Фотохромные превращения метилперинафтенного радикала в нефтяных люминесцентных концентратах // АвтоГазКомплекс + Альтернативное топливо, 2013, № 3, с. 7-98.
316. Мамедов А.П., Наджафова М.А., Салманова Ч.К. Фоточувствительные свойства термически генерированных свободных радикалов в нефтяных люминофорах // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2001, 2(5), с.6-8.
317. Патент Азерб. Респ., И 2003 0048, 1998, Способ определения окислительной стабильности нефтей и нефтепродуктов / Джафарова Р.А.
318. Мамедов А.П., Панова Л.Я., Джафарова Р.А., Гасанов К.Г. Экспрессное определение стабильности масел хемилюминесцентным методом / Рук. деп. в ВИНТИ 23 декабря 1987г., №9036В87Деп.
319. Беланова А.И., Ковалева Е.Л. Сравнение подходов к изучению стабильности лекарственных средств в рамках национальной процедуры в России и Евроазиатском экономическом союзе. Ведомости Научного Центра экспертизы средств медицинского применения. 2021, т. 11, № 1, с. 16-23.
320. Мамедов А.П., Джафарова Р.А., Рустамов М.И. и др. Термолюминесценция кристаллических нефтяных люминофоров // Ж. Нефтехимия, 2004 г., №3, т.44, с.232-236.
321. Салманова Ч.К., Мусаев Дж.Дж., Джафарова Р.А., Мамедов А.П. Нефтяные люминофоры пролизного происхождения и передача энергии между их компонентами // Журнал прикладной химии, 2010, № 6, т. 83, с. 977 – 982.
322. Джафарова Р.А., Мамедов А.П., Фархадова Г.Т., Кязимов С.М., Ибрагимов Х.Дж. Кристаллические люминофоры на основе ТСП и механизм аккумуляции энергии ими солнечной энергии / V Бакинская Межд. конф. им. Ю.Г.Мамедалиева. 3-6 сентябрь, 2002, с.149.
323. Ганбарова К.А., Мамедов А.Н., Джафарова Р.А. и др. Поглощение и люминесценция ароматических углеводоро-

дов жидкой и кристаллической фаз тяжелой смолы пиролиза // Процессы Нефтехимии и Нефтепереработки, 2004, №4, с.34-41.

324. Куклинский А.Я., Пушкина Р.А., Теверкова В.Л. Ароматические углеводороды высококипящих фракций нефти // Нефтехимия, 1976, т. 16, № 1, с.28-31.

325. Клар Э. Полициклические углеводороды. М.: Химия, 1971, т.1, 452 с.; т.2, 255 с.

326. Клар Э. Полициклические углеводороды. М.: Химия, 1971, т.2, 255 с.

327. Карякин А.В. // Успехи химии, 1961, т. 30, вып. 8, с. 1050-1068.

328. Антоновский В.Л., Хурсан С.Л. // Успехи химии, 2003, № 11, т.72, с. 1055 -1080.

329. Джафарова Р.А. Фотофизические и фотохимические процессы в нефтяных люминофорах. Дисс. док.хим.наук, Баку, 2005, 290 с.

330. Салманова Ч.К., Зейналов Э.Б., Ахмедбекова С.Ф. // Нефтепереработка и нефтехимия, 2006, № 9, с. 21.

331. Беренц А.Д., Воль-Эпштейн А.Б., Мухина Т.Н. и др. М.: Химия, 1985, 212 с.

332. Зейналов Э.Б., Салманова Ч.К., Алескерова О.М., Ахмедбекова С.Ф., Кабеткина Ю.П. Антиоксидативная активность нефтяного люминофора // Доклады НАН Азербайджана, 2005, №4, с. 98-101.

333. Богомоллов Л.И., Темянко Л.И., Хотынцева Современные исследования нефти. Л.: Недра, 1984, 430 с.

334. Самедова Ф.И. Нефти Азербайджана. Баку: Элм, 2011, 187 с.

335 . Салманова Ч.К., Мамедов А.П., Джафарова Р.А. и др. Термолюминесценция нефтепродуктов в реакциях жидкофазного инициированного окисления // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2015, № 11, с. 33-37.

336. Аббасов В.М. Мамедов А.П., Джафарова Р.А. и др. Образование радикалов и термохемилюминесценция липидов

- и ацеталей для модификации лечебной нафталанской нефти // Нефтепереработка и нефтехимия. 2014, № 9, с. 38-43.
337. Наджафова М.А., Мамедов А.П. Сенсibiliзирoванное разложение тяжелых нефтяных остатков при фотооблучении // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2010, №11, с. 61-66.
338. Салманова Ч.К., Джафарова Р.А., Мусаев Дж.Дж., Ахмедбекова С.Ф., Мамедов А.П. Термолюминесценция фотооблученных нефтяных люминофоров пиролизного происхождения // Химия высоких энергий, 2009, т.5, с. 465- 472.
339. Аббасов В.М. Мамедов А.П., Джафарова Р.А. и др. Образование радикалов и термохемилюминесценция липидов и ацеталей для модификации лечебной нафталанской нефти // Нефтепереработка и нефтехимия. 2014, № 9, с. 38-43.
340. Магарил Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти. Л.: Химия, 1985, 280 с.
341. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973, 1056 с.
342. Васильев Р.Ф., Цаплев Ю.Б. Хемилюминесценция, создаваемая светом // Успехи химии, 2006, т. 75, № 11, с. 1103.
343. Васильев Р.Ф. Химическое свечение. М.: Химия, 1967, 48 с.
344. Дадашова Н.Р., Салманова Ч.К., Джафарова Р.А. и др. Хемилюминесценция и термическое окисление циклоалканов и спироацеталей на их основе // Азербайджанский химический журнал. 2015, № 1, с. 104 – 108.
345. Васильев Р.Ф., Вичутинский А.А. О природе связи хемилюминесценции и окисления молекулярным кислородом // ДАН СССР, 1962, № 3, т. 142, с. 615.
346. Васильев Р.Ф. Возбуждение хемилюминесценции как обращение безызлучательного перехода. Полуэмпирическое моделирование разложения пероксидов // Химия высоких энергий, 2002, № 3, т. 36, с. 198.
347. Васильев Р.Ф. Химия органических пероксидов. Химическое возбуждение в реакциях органических пероксидов

/ Под ред. Н.М. Эмануэля. Волгоград: Изд.-во Волгоградского политехн. Института, 1982, с. 75.

348. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.И. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965, 275 с

349. Йолчуева У.Дж., Аббасов В.М., Джафарова Р.А., Салманова Ч.К., Гусейнова Г.А., Рашидова С.Ю. Исследование фотохимических превращений ароматических углеводородов Сураханской нефти // Нефтепереработка и нефтехимия, 2019, №5, с.11-16.

350. Йолчуева У.Дж., Джафарова Р.А., Наджафова М.А., Салманова Ч.К., Мехтиева Г.Н. Воздействие фотооблучения на ароматические углеводороды I-IV групп Сураханской нефти / XII Международная конференция молодых ученых по нефтехимии. Сборник тезисов. 17-21 сентября 2018г., Россия, г.Звенигород, с.198-199.

351. Yolçuyeva Ü.C. Suraxanı və Balaxanı neftlərindən ayrılan aromatik karbohidrogenlərin spektral-lüminessent xassələrinin və onlarda gedən fotooksidləşmə proseslərinin tədqiqi. Kimya üzrə fəlsəfə doktoru alimlik dərəcəsi almaq üçün dissertasiya, Bakı, 2018, 208 s.

352. Замираев К.И. Химическая кинетика: в 3 ч., второе изд. дополненное / Под ред. А.Г.Окунева, К.П. Брылякова; Новосибир. гос. ун.-т, Новосибирск, 2004, ч. 2, 102 с.

353. Yolçuyeva U.C., Jafarova R.A., Akmedbekova S.F., Salmanova Ch.G., Aliyev B.M., Namazov A.A. Research the Chemical composition of Surakhan; and Balakhani Oil Fields by using IR, NMR spectroscopic methods // Journal of Qafqaz University and Biology, 2016, Vol. 4,N1, P.21-26.

354. Йолчуева У.Дж., Джафарова Р.А., Халилова А.Ш., Багиров К.М. Люминесцирующие ароматические углеводороды в нефти Балаханы / V Российская конференция «Актуальные проблемы нефтехимии», посвящ. памяти акад. В.Н.Ипатьева, 18-21 октябрь, 2016, Звенигород, Московская обл.

355. Мамедов А.П., Салманова Ч. К., Наджафова М.А., Ах-

медбекова 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», Москва, 2018, №3, с.12 – 17.

356. Najafova M.A. Destruction of free radicals in oil residues under the action of solar light / Proceeding of the sixth Baku International congress “Energy, Ecology, Economy”, 2002, p. 347-349.

357. Yolchuyeva. U.C., Jafarova R.A., Namazov A.A. The research of balakhani oil by using nuclear magnetic resonance spectroscopy / 6th Rostocker International Conference on Thermophysical Properties for Technical Thermodynamics – THERMAM 2017, 17 – 18 July 2017, University of Rostock, Albert Einstein Str. 2, p.83. D-18059 Rostock, Germany.

358. Yolçuyeva U.C., Əliyev B.M., Cəfərova R.Ə., Məmmədov A.M. Balaxanı neftinin doymuş və aromatik karbohidrogenlərinin PMR üsulu ilə tədqiqi / Neftkimya üzrə IX Bakı Beynəlxalq Məmmədəliyev konfransının materialları, Bakı, 2016, 4-5 oktyabr, s.38.

359. Мамедов А.П., Салманова Ч.К., Джафарова Р.А., Наджафова М.А., Ахмедбекова С.Ф., Йолчуева У.Дж. Влияние фотооблучения на термохемилюминесценцию углеводородов тяжелых нефтяных остатков // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний, 2016, №3, с.24-29.

360. Мамедов А.П., Расулов Ч.К., Салманова Ч.К. и др. Хемилюминесценция фотоокисленных и ингибированных углеводородов тяжелого остатка Балаханской нефти. // ХТТМ, 2018, №3, с. 53-58.

361. 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», Москва, 2018, №3, с.12 – 17.

362. Салманова Ч.К. Фотоокисление компонентов тяжелых нефтяных остатков и их антиокислительные свойства: дис. докт. хим. наук, Баку, 2011, 272с.
363. Beltran F., Ovejero G., Encinar J., Rivas J. Oxidation of PAHs in water. 1. Ozonation // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, №34, p.1596-1600.
364. Beltran F., Ovejero G., Rivas J. Oxidation of PAHs in water. 3. UV/H₂O₂ oxidation // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, №35, p.883-888.
365. Shanshan Pan and Liming Wang. Atmospheric Oxidation Mechanism of m-Xylene Initiated by OH Radical // *Journal of Physical Chemistry A*, 2014, №45, p.10778-10787.
366. Hoigne J. Mechanisms, rates and selectivities of oxidations of organic compounds initiated by ozonation of water. In *Handbook of Ozone Technology and Applications*. Ann Arbor Science Publ., Ann Arbor, MI, 1982.
367. Nicole I, De Laat J., Dore M. Evaluation of reaction rate constants of OH radicals with organic compounds in diluted aqueous solutions using H₂O₂/UV process / In *Proc. 10th Ozone World Congr.*, March 1991, Monaco, 1, 279-290.
368. Hirvonen A., Tuhkanen T., Kalliokoski P. Treatment of TCE- and TeCE-contaminated groundwater using UV/H₂O₂ oxidation processes // *Water Sci. Technol.*, 1996, 33, 67-73.
369. Zepp R., Faust B., Hoigne J. Hydroxyl radical formation in aqueous reaction (pH 3-8) of iron (II) with hydrogen peroxide. The photo-Fenton reaction // *Environ. Sci. Technol.*, 1992, 26, 313-319.
370. Matthews R.W. Photo-oxidation of organic material in aqueous suspensions of titanium dioxide // *Water Res.*, 1986, №20, 569-578.
371. Fassler D., Franke U., Guenther K. Advanced techniques in UV-oxidation In *Proc. Eur. Workshop Water Air Treatm. AOT*, October 11-14, 1998, Lausanne, Switzerland, 26-27.
372. Сан Пин 26.09.2001. Питьевая вода.
373. Турусова Е.В., Додин Е.И., Насакин О.Е. Применение

фотогенериро- ваных титрантов для определения мышьяка в объектах окружающей среды. / Труды Всероссийской научной молодежной школы-конференции «Химия под знаком Сигма», Омск, 16-24 мая 2010 года, с. 372-373.

374. Munter R/, Kallas J., Preis S., Kamenev S., Trapido M., Veressinina Y. Comparative studies of AOP for aromatic and PAH destruction /In Proc. 12th World Ozone Congr., 1995, Lille, France, №1, 395-406.

375. Аббасова Д.Р., Джафарова Р.А., Керимов М.К. Поглощение и фотохимические процессы в нефтяном экстракте, выделенном из нефтезагрязненных почв Сураханы Апшеронского полуострова // Журнал Химических Проблем, 2010, № 1, с. 59-63.

376. Аббасова Д.Р., Джафарова Р.А., Керимов М.К. Определение компонентного состава нефтяного экстракта и ее углеводородной части, выделенного из нефтезагрязненных почв Сураханы Апшеронского полуострова. Sumqayıt Dövlət Universiteti // Elmi Xəbərlər, 2010, №1, с. 24-30.

377. Аббасова Д.Р. Фактор радиационной деградации полициклических ароматических углеводородов в нефтезагрязненных почвах. Автореф. дисс. на соиск. уч. степ. доктора философии по химии, Баку, 2012, 26 с.

378. Аббасова Д.Р., Джафарова Р.А., Керимов М.К. Характеристики спектров ЭПР смол, выделенных из нефтей различных месторождений // Журнал Известия высших учебных заведений, нефть и газ, Беларусь, 2010, с. 85-88.

379. Annia Galano, J. Raul Alvarez-Idaboy. Atmospheric Reactions of Oxygenated Volatile Organic Compounds+OH Radicals: Role of Hydrogen-Bonded Intermediates and Transition States, 2008, 245-274.

380. Christian George, Markus Ammann, Barbara D'Anna, D.J.Donaldson, and Sergey A. Nizkorodov. Heterogeneous Photochemistry in the Atmosphere // Chemical Reviews, 2015, № 10, p.4218-4258.

381. Hongwei Pang, Qi Zhang, Hongli Wang, Dongmei Cai,

Yingge Ma, Li Li, Kangning Li, Xiaohui Lu, Hong Chen, Xin Yang, Jianmin Chen. Photochemical Aging of Guaiacol by Fe (III)- Oxalate Complexes in Atmospheric Aqueous Phase.

382. Allison E. Reed Harris, Aki Pajunoja, Mathieu Cazaunau, Aline Gratien, Edouard Pangui, Anne Monod, Elizabeth C. Griffith, Annele Virtanen, Jean-Francois Doussin, and Veronica Vaida Multiphase Photochemistry of Pyruvic Acid under Atmospheric Conditions // *Journal of Physical Chemistry A* 2017, 121 (18), 3327-3339.

383. Ya-Juan Feng, Teng Huang, Chao Wang, Yi-Rong Liu, Shuai Jiang, Shou-Kui Miao, Jiao Chen and Wei Huang. II – Hydrogen Bonding of Aromatics on the Surface of Aerosols: Insights from Ab Initio and Molecular Dynamics Simulation // *Journal of Physical Chemistry B*, 2016, №27, p.6667-6673.

384. Lijie Li, Ping Tang, David R. Cocker. Instantaneous nitric oxide effect on secondary organic aerosol formation from m-xylene photooxidation. *Atmospheric Environment*, 2015, №119, p.144-155.

385. A. Mano Priya, Lakshmipathi Senthilkumar. Reaction of OH radical and ozone with methyl salicylate – a DFT study // *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2015, №8, p.542-553.

386. Liming Wang, Runrun Wu, and Cui Xu/ Atmospheric Oxidation Mechanism of Benzene. Fates of Alkoxy Radical Intermediates and Revised Mechanism // *Journal of Physical Chemistry A* 2013, №51, p.14163-14168.

387. Sandhiya L., Kolandaivel P., and Senthilkumar K. Mechanism and Kinetics of the Atmospheric Oxidative Degradation of Dimethylphenol Isomers Initiated by OH Radical // *Journal of Physical Chemistry A* 2013, №22, p.4611-4626.

388. Nadia Sebbar, Joseph W. Bozzelli, and Henning Bockhorn. Thermochemistry and Reaction Paths in the Oxidation Reaction of Benzoyl Radical: $C_6H_5C(=O)$ // *Journal of Physical Chemistry A*, 2011, №42, p.11897-11914.

389. Mohammednoor Altarawneh, Eric M. Kennedy, Bogdan Z. Dlugogorski and John C. Mackie. Computational Study of the

Oxidation and Decomposition of Dibenzofuran under Atmospheric Conditions // Journal of Physical Chemistry A, 2008, №30, p. 6960-6967.

390. Jiwen Fan and, Renji Zhang. Density Functional Theory Study on OH-Initiated Atmospheric Oxidation of m-Xylene // Journal of Physical Chemistry A, 2008, №18, p.4314-4323.

391. Jiwen Fan and, Renji Zhang. Atmospheric Oxidation Mechanism of p-Xylene: A Density Functional Theory Study // Journal of Physical Chemistry A, 2006, №24, p.7728-7737.

392. Federica Motta, Giovanni Ghigo, and, Glauco Tonachini. Oxidative Degradation of Benzene in the Troposphere. Theoretical Mechanistic Study of the Formation of Unsaturated Dialdehydes and Dialdehyde Epoxides // Journal of Physical Chemistry A, 2002, №17, p.4411-4422.

393. Molina M.J., Zhang R., Broekhuizen K., Lei W., Navarro R., and, Molina L.T. Experimental Study of Intermediates from OH-Initiated Reactions of Toluene // Journal of the American Chemical Society, 1999, №43, p.10225-10226.

394. Jialu Xu, Robert J. Griffin, Ying Liu, Shunsuke Nakao, David R. Cocer. Simulated impact of NO_x on SOA formation from oxidation of toluene and m-xylene // Atmospheric Environment, 2015, №101, p.217-225.

395. Myoseon Jang and, Stephen R. McDow. Products of Benz[a] anthracene Photodegradation in the Presence of Known Organic Constituents of Atmospheric Aerosols // Environmental Science and Technology, 1997, №4, p.1046- 1053.

396. Yun Li, Liming Wang. The atmospheric oxidation mechanism of 1,2,4-trimethylbenzene Initiated by OH radicals // Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, №33, p.17908.

397. Jean M. Andino, Annik-Vivier-Bunge. Tropospheric Chemistry of Aromatic Compounds Emitted from Anthropogenic Sources, 2008, p.297-310.

398. Annamarie G. Carlton, Barbara J. Turpin, Ho-jin Lim, Katy E. Altieri, Sybil Seitzinger. Link between isoprene and

secondary organic aerosol (SOA): Pyruvic acid oxidation yields low volatility organic acids in clouds // Geophysical Research Letters, 2006, №33, p.233-240

399. Daniele Borghesi, Davide Vione, Valter Maurino, Claudio Minero. Transformations of Benzene Photoinduced by Nitrate Salts and Iron Oxide. Journal of Atmospheric Chemistry, 2005, №3, p.259-281.

400. Trapido M., Veressinina Y., Munter R. Ozonation and advanced oxidation processes of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solutions – a kinetic study // Environ Technol., 1995, №16, p.729-740.

401. Kozlova E.A., Korobkina T.P., Vorontsov A.V., Parmon V.N. Enhancement of the O₂ or H₂ photoproduction rate in a Ce³⁺/ Ce⁴⁺ - TiO₂ system by the TiO₂ surface and structure modification // Appl. Catal. A, 2009, v. 367, p.130-137.

402. Makhotkina O.A., Preis S.V., Parkhomchuk E.V. Water delignification by advanced oxidation processes: Homogeneous and heterogeneous Fenton and H₂O₂ photo-assisted reactions // Appl. Catal. B, 2008, v. 84, p. 821-826.

403. Воронцов А.В., Козлов Д.В., Смирнотис П.Г., Пармон В.Н. Фотоката- литическое окисление на TiO₂: 2. Процессы в газовой фазе // Кинетика и катализ, 2005, № 3, т. 46, с. 450-465.

404. Воронцов А.В., Козлов Д.В., Смирнотис П.Г., Пармон В.Н. Фотока- талитическое окисление на TiO₂: 2. Газофазные реакторы, Кинетика и катализ, 2005, т. 46, № 3, с. 466-473.

405. Васильев Р.Ф., Трафимов А.В. Образование диоксетанов при окисле- нии углеводородов, ингибированных фено- лами // Кинетика и катализ, 2009, №4, т.50, с. 562-564.

406. Расулов Ч.К., Азимова Р.К., Салманова Ч.К. и др. // Журн. прикл. химии, 2011, № 2, т.84, с. 260 -264.

407. Садыхов Ш.Г., Сидорчук И.И., Расулов Ч.К. // Нефте- химия, 1978, № 3, т. 18, с. 394 – 397.

408. Эдилашвили И.Л. // Нефтехимия, 1982, № 4, т. 22, с. 525-527.

409. Эдилашвили И.Л. // Азерб. хим. ж., 1981, №4, с. 125 – 127.
410. Ковалев Г.И., Денисов Б.Т., Никонова А.Г. и др. Черно-головка, 1981, Рукопись в деп. ВИНТИ от 1 февраля 1982 г., № 3, с.443-82.
411. Мамедов А.П., Джанибеков Н.Ф., Джафарова Р.А., Наджафова М.А., Мамедов А.Н., Салманова Ч. К. Люминесценция и ингибированное фотоокисление углеводов фракции газойля каталитического крекинга нефти. / М.: Производственно-издательский комбинат ВИНТИ, Люберцы, 1989, 11 с.
412. Стрюков В.Б., Розанцев Э.Г. // ВМС, 1968, № 3, т.Х, с. 626.
413. Богомолова А.И., Темянко М.Б., Хотынцева Л.И. // Современные методы анализа. Л.: Недра, 1984, 432 с. 2. Нефтепродукты. Методы испытаний. М.: Стандарты. 1977.
414. Письменский А.В., Психа Е.А., Харитонов В.В. // Нефтехимия, 2001, № 5, т. 41, с. 377.
415. Келарев В.И., Силин М.А., Григорьева Н.А. и др. // Нефтехимия, 2000, № 2, т. 40, с. 153.
416. Никольский А.Н., Пликушкина Е.И., Филиппенко Т.А. // Нефтехимия, 2000, № 2, т. 40, с. 145.
417. Патент 20020177, Азербайджана. 2003 г. [2-гидрокси-(этилциклогексан-3-ил) бензилфениламины-антиоксиданты к трансформаторным маслам Т-1500 / Расулов Ч.К., Азизов А.Г., Салманова Ч.К. и др .
418. Расулов Ч.К., Азизов А.Г., Салманова Ч.К. и др. // Азерб хим. журн., 2004, № 3, с. 37.
419. Великов А.А., Сизова Н.В. // Нефтехимия, 2002, т.42, № 1, с. 55.
420. Расулов Ч.К., Азизов А.Г., Салманова Ч.К., Ахмедбекова С.Ф., Зейналова Л.Б., Мамедова Ф.М. Синтез п – арилфеноламинной смолы и исследование ее действия в качестве антиокислительной добавки к нефтяным люминофорам // Нефтехимия, 2006, № 4, т. 46, с. 306 – 309.
421. Зейналов Э.Б., Масталиева Х.А. // Азерб. Химический журнал, 1985, №2, с. 119.

422. Салманова Ч.К. Светостойкая окрашенная полимерная композиция // Азерб хим. журн., 2001, №3, с. 76 – 79.
423. Терской Я.А., Шейнерман Н.А. В кн.: Методическое руководство по люминесцентно-битуминологическим и спектральным методам исследования органического вещества пород и нефтей, М.: Недра, 1979, с.87.
424. Пат. 884630 Великобритания, 1961.
425. Дюбченко О.И., Никулина В.В., Терах Е.И. и др. // Нефтехимия 2005, т. 45, № 1, с. 1-5.
426. Марков А.Ф., Просенко А.Е., Шварц Я.Ш. и др. // Хим.-фарм. журн., 2006, т. 40, № 4, с. 117 – 121.
427. Пат. 2233262 Россия.
428. Расулов Ч.К., Зейналова Л.Б., Бабаева Р.К. и др. // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2007, № 2, с.11-15.
429. Коренев Д.К., Заворотный В.А., Келарев В.И. // ХТТМ, 2003, № 1, с.61-63.
430. Кулиев Б.В., Азизов А.Г., Ибрагимова М.Д. и др. // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2006, № 1, с.71-77.
431. Мамедова П.Ш., Фарзалиев В.М., Бабаев Э.Р. // Нефтехимия, 2007, № 1, т.47, с. 58 – 62.
432. Расулов Ч.К., Зейналова Л.Б., Азимова Р.К. //Нефтехимия, 2007, № 6, т.47, с. 442 – 444.
433. Расулов Ч.К., Зейналова Л.Б., Азимова Р.К., Салманова Ч.К., Ахмедбекова С.Ф., Мамедов А.П. Исследование ингибирующей активности этиловых эфиров 4-(4'-гидроксифенил) – и 4-(2'-гидрокси-5'- метилфенил) -4- метилциклогексакарбоновой кислоты при фотоокислении нефтяных люминофоров // Журнал прикладной химии, 2011, №2, т.84, с.260-264.
434. Васильев Р.Ф., Трофимов А.В. Образование диоксетанов при окисление углеводородов, ингибированном фенолами // Кинетика и катализ , 2009, т. 50, № 4, с. 562 – 564.
435. Abdol R. Hajipour, Hirbod Karimi Zirconium phosphate nanoparticles as remarkable solid acid catalyst for selective solvent-free alkylation of phenol // Chin.J.Catal. 2014, v. 35, p. 1136-1147.

436. Прокофьев А.И. Радикальные пары в окислительно-восстановительных реакциях с участием пространственно-затрудненных фенолов // Усп. химии, 2007, № 4, т.76, с. 362-374.
437. Бахтина А.Ю., Кольчина Г.Ю., Мовсумзаде Э. М., Полетаева О.Ю. Влияние строения молекул высокооктановых компонентов бензинов и антиокислительных присадок к топливам на эффективность их действия. // Изв. вузов. Химия и хим. технология, 2016, №12, т.59, с. 49-56.
438. Коновалова В.С., Румянцева В.Е., Румянцева К.Е. Влияние ускорителей фосфатирования и ингибиторов коррозии железобетонных конструкций на деструкцию арматуры и бетонов. // Изв. вузов. Химия и хим. технология, 2015, №1, т.58, с.107-109.
439. Курямшин Э.М., Бежан В.И. Эффективность ингибирующего действия фенольных соединений при окислении малосернистого дизельного топлива // Башкир. хим. журн., 2001, № 1, с. 26-30.
440. Nağıyeva M.V. Fenolun tsikloheksenkarbon turşularının metil (etil) efirləri ilə alkilləşmə məhsulları əsasında azot-, fosfor tərkibli törəmələrinin sintezi və xassələrinin tədqiqi : Kimya üzrə fəls. dok. ... dis. avtoref. Bakı, 2021, 34s.
441. Багирзаде Р.З., Салманова Ч.К., Ахмедбекова С.Ф. Влияние ингибиторов на основе производных фенола на хемилюминесценцию при фото и термическом окислении моторного масла // Мир нефтепродуктов, 2017, № 1, с. 33-38.
442. Мамедов А.П., Салманова Ч.К., Алиева С.Г. Влияние фотооблучения на хемилюминесценцию в реакциях термического окисления дизельного топлива // Технология нефти и газа, 2017, 3 №, с. 16-19.
443. Мамедов А.П., Расулов Ч.К., Салманова Ч.К., Ахмедбекова С.Ф., Нагиева М.В., Дадашова Н.Р. Влияние ингибиторов на основе производных фосфита на хемилюминесценцию при фото и термоокислении дизельного топлива // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. 2019, е.62, вып.3, с. 76 – 82 .

444. Расулов Ч.К., Азимова Р.К., Чалышкан М.М., Салманова Ч.К., Ахмедбекова С.Ф. Синтез 2- гидрокси-5- (1-метилциклоалкил) – ацетофеноны и исследование их действия в качестве стабилизирующей добавки к полистиролу // Казакыстан, Университет им. Сулеймана Демирала, Вестник, СДУ Хабаршысы, 2015, № 2, с.143- 150.
445. Environmental Science Technology, 2019, 53 (1), 127-136. DOI: 10.1021/acs.est.8b04507
446. Barnes I. Tropospheric Chemistry and Composition / Aromatic Hydrocarbons, 2015, p. 204-213. DOI: 10.1016/B978-0-12-382225-3.00424-2.
447. Ezio Bolzacchini, Simone Meinardi, Marco Orlandi, and, Bruno Rindone, Jens Hjorth and, Gianbattista Restelli. Nighttime Tropospheric Chemistry: Kinetics and Product Studies in the Reaction of 4-Alkyl- and 4-Alkoxytoluenes with NO_3 in Gas Phase. Environmental Science and Technology, 1999, 33 (3), 462-468. DOI: 10.1021/es980584t.

MÜNDƏRİCAT

ÖN SÖZ	3
GİRİŞ	4
FƏSİL I. FOTOFİZİKİ VƏ FOTOKİMYƏVİ PROSESLƏRVƏ ONLARIN GETMƏ MEXANİZMLƏRİ	6
1.1. Fotosensibilizatorların iştirakı ilə oksidləşmə prosesləri. Fiziki və kimyəvi sensibilizasiya	18
1.2. Kimyəvi sensibilizasiya ilə substratın fotooksidləşməsi.....	22
1.3. Fotosensibilizasiya yolu ilə spirtlərdə gedən fotooksidləşmə prosesləri.....	27
1.4. Fotosensibilizatorun iştirakı ilə aminlərdə gedən kimyəvi çevrilmələr.....	29
1.5. Suyun sensibilizatorların köməyi ilə parçalanması prosesi.....	32
1.6. Singlet oksigenin iştirakı ilə gedən fotooksidləşmə reaksiyaları. Singlet və triplet oksigen və singlet oksigenin alınması üsulları	35
1.7. Fotooksidləşmə reaksiyaları	45
1.8. Aromatik əvəz olunma reaksiyaları.....	50
1.9. Fotokimyəvi peritsiklik reaksiyalar	52
1.10. Fotoşüaların təsirindən strukturun yenidən tənzimlənməsi.....	53
1.11. Fotobirləşmə reaksiyaları	54
1.12. Karbonil birləşmələrinin fotokimyəsi.....	59
1.13. Alken və dienlərin fotokimyəsi	70
1.14. Aromatik birləşmələrin fotokimyəsi.....	81
1.15. Asen sırası karbohidrogenlərin fotooksidləşməsi.....	83
1.16. Naftalin sırası karbohidrogenlər	86
1.17. Antrasen sırası peroksidlər	86
1.18. Naftasin sırası peroksidlər	92
1.19. Alkanların fotooksidləşməsi.....	93
1.20. Kompleks birləşmələrin spektrləri	99
1.21. Molekul daxili oksidləşmə-reduksiya fotoreaksiyaları.....	102

1.22. Molekullararası oksidləşmə-reduksiya fotoreaksiyaları.....	106
1.23. Üzvi maddələrdə gedən fotodissosiasiya prosesləri	109
1.24. Polimerlərdə baş verən fotooksidləşmə prosesləri	118
FƏSİL II. YER SƏTHİNDƏ GEDƏN FOTOOKSİDLƏŞMƏ PROSESLƏRİ.....	
2.1. Terpen və terpenoidlərin fotooksidləşməsi və ozonolizi	131
2.2. Təbii peroksidlər və onların destruksiyası.....	134
2.3. Bitki və heyvan orqanizmində terpenlərin rolu	136
2.4. Dəniz və göllərin səthinə tökülmüş neft maddəsində fotooksidləşmə	140
FƏSİL III. ATMOSFERDƏ GEDƏN FOTOKİMYƏVİ PROSESLƏR	
3.1. Atmosferdə üzvi komponentlər	143
3.2. Atmosferdə mövcud olan kimyəvi birləşmələrin çevrilmələri.....	148
3.3. Atmosferdə politsiklik aromatik karbohidrogenlər	156
FƏSİL IV. NEFT VƏ NEFT MƏHSULLARINDA FOTO-FİZİKİ VƏ FOTOKİMYƏVİ PROSESLƏR VƏ FOTOKİMYƏVİ REAKSİYALARIN MEXANİZMLƏRİ.....	
4.1. Neft və neft məhsullarında fotokimyəvi proseslərin öyrənilməsi sahəsində aparılan elmi tədqiqatlar.....	158
4.2. Katalitik krəkinqin ağır qazoylu komponentlərində fotoşüalanma prosesi zamanı baş verən fotokimyəvi çevrilmələrin mexanizmləri.....	163
4.3. KKAQ-dən ayrılmış neft konsentratında fotokimyəvi çevrilmələr	164
4.4. Neft emalı qalıqlarından ayrılmış qatran- asfalten maddələrdə fotoşüalanma zamanı baş verən fotokimyəvi çevrilmələr	170

4.5. Fotohəyəcanlandırılmış qatran və asfaltenlər: radikalların əmələ gəlməsi və onların kimyəvi çevrilmə proseslərindəki rolu	175
4.6. Neftin ikinci emal məhsullarından alınmış neft lüminoforları və onlarda gedən fotofiziki və fotokimyəvi çevrilmələr	179
4.7. “Şirvanol” neft lüminoforları	182
4.8. “Şirvanol” neft lüminoforlarının həyəcanlanması və lüminessensiyası	187
4.9. Neft lüminoforlarında aşağı temperaturlu fotokimyəvi proseslərin mərhələlər	188
4.10. Neft lüminoforlarında yüksək temperaturlu fotokimyəvi proseslərin elementar mərhələləri	192
4.11. Neft lüminoforlarında bir və ikikvantlı fotokimyəvi proseslər	196
4.12. Neft lüminoforlarında Günəş enerjisinin akkumulyasiyası və onun dinamik qanunauyğunluqları	199
4.13. Neft lüminoforlarında akkumulyasiya edilmiş Günəş enerjisinin termostimullaşma lüminessensiyasının fotoşüalanma müddətindən asılılığı	200
4.14. Neft lüminoforlarında akkumulyasiya edilmiş Günəş enerjisinin termostimullaşma lüminessensiyasının intensivliyinin lüminoforun tərkibindən və oksigenin təsirindən asılılığı	202
4.15. Neft lüminoforlarının foto və radiotermolümines- sensiyası və oksigenin iştirakı ilə fotokimyəvi çevrilmələri.....	205
4.16. Neft lüminoforlarında akkumulyasiya və fotostabillik.....	215
4.17. Piroliz mənşəli neft lüminoforları	219
4.18. Ağır piroliz qətranından alınmış fraksiyalarda politsiklik aromatik karbohidrogenlərin fotooksidləşməsi.....	219
4.19. Fotoşüalanmanın ağır neft qalığı komponentlərinin struktur-qrup tərkiblərinə təsiri.....	223

4.20. Ağır piroliz qətranının karbohidrogenlərinin foto- və radiasiya stabilliyi	229
4.21. Fotoşüalanmanın ağır neft qalıqları karbohidrogenlərinin termokimyəvi lüminessensiyasına təsiri	234
4.22. Olein turşusunun mürəkkəb efirlərinin alifatik spirtlərlə və onların monoalkil (C8 – C12) fenolformaldehid oliqomeri ilə qarşılıqlı təsir məhsullarının termolüminessensiyalarının tədqiqi.....	240

FƏSİL V. AZƏRBAYCANIN XAM NEFTLƏRİNDƏ FOTOŞÜALARIN TƏSİRİ İLƏ GEDƏN KİMYƏVİ ÇEVRİLMƏ PROSESLƏRİ.....

KİMYƏVİ ÇEVRİLMƏ PROSESLƏRİ.....	247
5.1. Suraxanı və Balaxanı təbii quyu neftləri və onların AK komponentlərində fotoşüalanmadan sonra gedən proseslərinin UB- və lüminessensiya metodları ilə tədqiqi.....	247
5.2. Xam neftlərdə UB- şüanın təsiri altında molekulyar oksigenin iştirakı ilə gedən kimyəvi çevrilmə prosesləri.75348 sayılı yüngül Suraxanı quyu neftində gedən fotokimyəvi çevrilmə prosesləri	254
5.3. 1311 saylı ağır Suraxanı quyu nefti və komponentlərində fotokimyəvi çevrilmə prosesləri	257
5.4. Yağlı Balaxanı xam nefti.....	259
5.5. Ağır Balaxanı xam nefti və komponentlərinin fiziki-kimyəvi xassələri, struktur-qrup tərkibi və oksigenin iştirakı ilə bu maddələrdə gedən fotokimyəvi proseslər	275
5.6. Suraxanı xam neftlərinin aromatik karbohidrogenlərdə gedən fotooksidləşmə proseslərinin dinamikası IQ- və NMR- spektroskopik metodları ilə tədqiqi.....	286
5.7. Balaxanı xam neftlərinin aromatik karbohidrogenlərdə gedən fotooksidləşmə proseslərinin IQ- və NMR- spektroskopik metodları ilə tədqiqi.....	291

5.8. Fotoşüalanmanın neftin aromatik karbohidrogenlərinin termolüminessensiyasına təsiri	
5.9. Mayefazalı oksidləşmə reaksiyalarında ağır neft qalıqlarının rolunun termokimyəvi lüminessensiya ilə tədqiqi	304
5.10. Balaxanı xam nefti aromatik qrup karbohidrogenlərinin foto- və termolüminessensiyası və onların oksidləşmə proseslərinin mərhələləri	309
5.11. Balaxanı xam nefti qalıqları karbohidrogenlərinin fotooksidləşməsinə antioksidantların təsirinin kimyəvi lüminessensiya ilə tədqiqi	316
5.12. Xam neftlərin foto- və termofotooksidləşməsinin nəticəsində onların tərkibində gedən kimyəvi çevrilmə proseslərinin araşdırılması sahəsində alınan ən mühüm nəticələr və neftlərin tətbiq sahələrinin araşdırılması	319
5.13. Asfaltenlərdə oksidləşmə prosesləri	321

FƏSİL VI. FOTOOKSIDLƏŞMƏ PROSESLƏRİNİN QARŞISININ ALINMASI ÜÇÜN APARILAN

TƏDQIQATLAR	322
6.1. Politsiklik aromatik karbohidrogenlərlə çirklənmiş mühitlərin təmizlənməsi	322
6.2. Fotooksidləşmə proseslərinin suyun təmizlənməsində tətbiqi	324
6.3. Oksidləşmə proseslərinin üzvi birləşmələrlə çirklənmiş torpaqların təmizlənməsində tətbiq edilməsi	327
6.4. Atmosferdə fotooksidləşmə	336
6.5. Ətraf mühitin qorunması üçün inkişaf etmiş oksidləşmə texnologiyaları	348
6.6. Neftin katalitik krekinqinin qazoyl fraksiyası karbohidrogenlərinin fotooksidləşmə prosesinin inhibirləşməsinin onların lüminessensiyasına təsiri	350
6.7. Fotoşüalanmanın KKAQ və APQ - dən alınan qatran və asfaltenlərin antioksidləşdirmə xassəsinə təsiri	355

6.8. P-Alkilarilfenolamin qətranı və onun neft lüminoforlarına antioksidləşdirici qatqı kimi tədqiqi	361
6.9. Polistirolun strukturunda baş verən fotooksidləşmə çevrilmələrinə qatran-asfalten maddələrin təsiri	365
6.10. İşığadavamlı rənglənmiş polimer kompozisiya.....	371
6.11. Neft lüminoforlarının fotooksidləşmə prosesində 4 – metilsikloheksan- karbon turşusunun etil efirlərinin inhibitor xassələri	373
6.12. Dizel yanacağıının foto- və termooksidləşməsi prosesində kimyəvi lüminessensiya intensivliyinə mürəkkəb efir tərkibli tsiklofenolların fosfit əsaslı inhibitorların təsiri.....	378
6.13. Polistirola 2 - hidroksi-5 - (1metilsikloalkil) asetofenonların stabilləşdirici təsiri.....	385
Ədəbiyyat siyahısı	390

**V.M.Abbasov, R.Ə.Cəfərova,
Ü.C.Yolçuyeva, Ç.Q.Salmanova**

**KİMYƏVİ BİRLƏŞMƏLƏRDƏ FOTOKİMYƏVİ
ÇEVRİLMƏ PROSESLƏRİ VƏ ONLARIN
ARADAN QALDIRILMASI YOLLARI**

Formatı 60x84 ¹/₁₆.
Həcmi 27, 5 ç.v.
Tirajı 100