

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

BƏZİ METAL ÜZVİ BİRLƏŞMƏLƏRDƏN İSTİFADƏ ETMƏKLƏ AVTONƏQLİYYAT VASİTƏLƏRİNİN VƏ NEFT EMALI SƏNAYESİNİN YARATDIĞI EKOLOJİ PROBLEMLƏRİN HƏLLİNİN ELMİ ƏSASLARININ İŞLƏNİB HAZIRLANMASI

İxtisas: 2391.01 – Ekoloji kimya

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Elmina Müsrət qızı Qədirova**

Elmlər doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün
təqdim edilmiş dissertasiyanın

A V T O R E F E R A T I

Bakı - 2024

Dissertasiya işi Bakı Dövlət Universiteti, Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu və Radiasiya Problemləri İnstitutunda yerinə yetirilmişdir.

Elmi məsləhətçilər:

kimya elmləri doktoru, professor

Sevinc Rafiq qızı Hacıyeva

kimya elmləri doktoru, professor

Gülməmməd Ziyəddin oğlu Süleymanov

Rəsmi opponentlər:

AMEA-nın müxbir üzvü, k.e.d., professor

Məhəmməd Baba oğlu Babanlı

AMEA-nın müxbir üzvü, k.e.d., professor

İslam İsrəfil oğlu Mustafayev

kimya elmləri doktoru, professor

Elşad Ərşad oğlu Məmmədov

kimya elmləri doktoru, professor

Çingiz Qnyaz oğlu Rəsulov

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının Azərbaycan Respublikasının Elm və Təhsil Nazirliyi akademik Y. H. Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.16 Dissertasiya Şurası

Dissertasiya şurasının sədri:

kimya elmləri doktoru, akademik

Vaqif Məhərrəm oğlu Abbasov

Dissertasiya şurasının elmi katibi: kimya elmləri doktoru, dosent

Lalə Məhəmməd qızı Əfəndiyeva

Elmi seminarın sədri:

kimya elmləri doktoru, dosent

Zenfira Rza qızı Ağayeva

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Avtonəqliyyat sahəsinin ətraf mühitə vurduğu ziyan günümüzün əsas ekoloji problemlərindəndir. Yanacaqın yanması zamanı havaya buraxılan tüstü qazlarının yaratdığı ekoloji problemlər, yanacağa qatılan qatqıların standartlara cavab verib-verməməsi və bu kimi digər məsələlər hər zaman qabarmaqdadır. Bu problemlərin öz həlli yolunu tapması üçün tədqiqat işləri davam etməkdədir. Tərəfimizdən metal üzvi birləşmələrin əsas nümayəndələri olan ferrosen və simantrenin yeni törəmələrinin sintezi aktual məsələ kimi qarşıya qoyulmuşdur. Məlumdur ki, ferrosen və simantren sənaye əhəmiyyətli metal üzvi birləşmələrdir və ekoloji baxımdan bir çox vacib xüsusiyyətlərə malikdir, məs; onların törəmələri tüstüazaldıcılıq xüsusiyyətinə, yanacaqlarda detonasiya əleyhinə qatqı kimi istifadəyə və digər xassələrə malikdir. Molekul kütləsi artdıqca ferrosen və simantrenin molekulunda dəmir və manqanın kütlə payının azalması əsasən onların törəmələrindən daha effektiv qatqı kimi istifadə etməyə imkan verir. Həmçinin onların törəmələrində aktiv oksigenin olmasına görə daha çevik çevrilmələrə məruz qalması əsasında yeni birləşmələr sintez etmək mümkündür. Bu məqsədlə tərəfimizdən ferrosen və simantrenin fazalararası kataliz şəraitində törəmələri sintez edilmiş və onlar əsasında yeni tədqiqatlar aparılmışdır.

Son zamanlar nanotexnologiyanın sürətlə inkişafı ilə əlaqədar olaraq elm sahələrinin bütün istiqamətlərində nanohissəciklərdən istifadə imkanları artmaqdadır¹. Ona görə də, bu istiqamətdə görülən işlər həm maraqlı, həm də aktual hesab edilə bilər.

Müasir dövrümüzdə su ekosisteminin mühafizəsi üçün tullantı sularının təmizlənməsi məqsədilə nanotexnologiyanın tətbiqi olduqca böyük əhəmiyyət kəsb edir.

Belə ki, ətraf mühitin qorunması məqsədilə tullantı sularının təmizlənməsi və içməli suya olan tələbatı qismən ödəmək üçün müxtəlif dövlətlər nanotexnoloji yanaşmalardan istifadə edir. Bir çox

¹Yeonsig, N., Yong, H.L, Kyoung, C.K. Photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles: a theoretical aspect //Journal of Materials Chemistry,-2019. vol.23, - p.87.

inkişaf etmiş ölkələr hətta bu üsullardan istifadə etməklə tullantı sularını tam içməli suya qədər təmizləməyə müvəffəq olub. Bildiyimiz kimi, dünyada son illər şirin su ehtiyatı getdikcə azalmaqdadır və tükənməyə doğru getməkdədir. Bütün bu deyilənlər tullantı sularının effektiv təmizlənməsi yollarının tapılmasını çox önəmli edir. Bu baxımdan, rutil fazalı TiO_2 nanohissəcikləri əsasında müxtəlif tədqiqatların aparılmasına əsasən tullantı sularından fenolun təmizlənməsi istiqamətində elmi işlər aktual hesab edilir.

Tədqiqatın obyektı və predmeti. Tədqiqat işinin obyektı ətraf mühitin mühafizəsi, predmeti isə hava, su ekosisteminin mühafizəsində müasir və yeni üsullardan istifadə imkanlarının araşdırılmasından ibarət olmuşdur. Laboratoriya şəraitində fazalararası kataliz şəraitində ferrosen və simantren əsasında alınan yeni metal üzvi törəmələrin yanacaqlarda detonasiyaya qarşı istifadə imkanları, həmçinin tüstüazaldıcılıq xüsusiyyətləri araşdırılmışdır. Bundan başqa, tullantı su nümunələrində UB şüalanma altında fenolun TiO_2 nanohissəcikləri iştirakında yüksək faizlə fotokimyəvi parçalanması həyata keçirilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, belə mühitə azot saxlayan komponent daxil edildikdə UB şüalanma oblastını görünən oblastadək uzatmaq mümkündür. Həmçinin TiO_2 nanohissəciklərinin adsorbsiya xüsusiyyəti də tədqiq edilmişdir. Nəticədə onun adsorbsiya qabiliyyəti göstərmədiyi müəyyən edilmişdir.

İşin məqsədi və vəzifələri. Məqsəd ferrosen və simantren əsaslı metal üzvi birləşmələrdən istifadə etməklə avtonəqliyyat vasitələrinin ətraf mühitə mənfi təsirlərini minimuma endirmək və neft emalı sənayesinin yaratdığı ekoloji problemlərin həllinin elmi əsaslarını işləyib hazırlamaq olmuşdur. Bu məqsədə nail olmaq üçün aşağıdakılar həyata keçirilmişdir:

- avtonəqliyyatda detonasiya əleyhinə qatqı kimi istifadə olunan, ekoloji baxımdan qeyri-toksiki olan və kanserogen təsirə malik olmayan ferrosen əsasında fazalararası kataliz mühitində yeni törəmələr sintez edilmiş və tədqiq edilmişdir.

- fazalararası mühit olaraq dietilammonium naftenatdan (DEAN) istifadə edilmişdir;

- H.Əliyev adına Neft Emalı Zavodundan götürülmüş tullantı su

nümunələrinin kompleks kimyəvi analizi aparılmış və ekoloji baxımdan zavodun tullantı sularının su ekosisteminə təsirləri araşdırılmışdır.

- TiO_2 nanohissəcikləri tətbiq olunmaqla tullantı sularından fenolun təmizlənmə metodu işlənib hazırlanmışdır;

- TiO_2 +fenol sistemində fenolun fotokimyəvi parçalanması UB şüalanma iştirakında aparılmışdır;

- TiO_2 +metil3-aminokrotonat+fenol sistemində fenolun fotokimyəvi parçalanması UB şüalanma oblastından görünən oblasta kimi uzatmaq mümkün olmuşdur;

- TiO_2 nanohissəciklərindən istifadə etməklə fenolun adsorbsiya qabiliyyəti tədqiq edilmişdir;

- TiO_2 nanohissəcikləri iştirakında fenolun adsorbsiyası tədqiq edilmiş və qrafen oksid və aktiv kömür iştirakındakı adsorbsiya ilə müqayisə edilmişdir.

- TiO_2 nanohissəcikləri iştirakında fenolun adsorbsiyası öyrənilmişdir;

- tədqiq olunan proseslərdə ümumi qanunauyğunluqlar müəyyən edilmiş və bir sıra proseslərin riyazi modeli tərtib edilmişdir.

Tədqiqat metodları. Dissertasiya işinin müəyyən mərhələlərində müasir tədqiqat metodlarından istifadə edilmişdir, onlara aşağıdakılar aiddir:

- Agilent 6890N/5975 qaz xromatoqrafiyalı kütlə spektroskopiyası;

- ICP-OES, Optima 2100DV emission analiz üsulu;

- İQ spektroskopiya;

- UB spektroskopiya;

- H^1 NMR spektroskopiyası;

- Specord 250 spektrofotometri;

- Varian Cary50 spektrofotometri;

- PHS-25 cihazı;

- TEM-transmissiya elektron mikroskopiyası;

- SEM-skan elektron mikroskopiyası;

- XRD- quruluş difraksiyası metodu

Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar.

- hava və su ekosisteminin ekoloji təhlükəsizliyinin təmini

məqsədi ilə bir sıra reaksiyalar həyata keçirilmişdir;

- ferrosen və simantren əsasında alınmış yeni törəmələrin detonasiya əleyhinə qatqı kimi yanacaqlarda istifadəsi araşdırılmış və onların hava mühitinin mühafizəsində rolu öyrənilmişdir;

- müəyyən edilmişdir ki, ferrosen və simantren əsasında DEAN/H₂SO₄ fazalararası kataliz mühitində alınan yeni metal üzvi törəmələr daha yaxşı detonasiya əleyhinə istifadəyə və tüstü azaldıcılıq imkanlarına malikdir;

- Xəzər dənizinə yaxın müxtəlif sahələrdən, eləcə də Neft Emalı Zavodundan istehsalat tullantı su nümunələri götürülərək analiz edilmişdir. Tullantı su nümunələrində ağır metallar, politsiklik aromatik karbohidrogenlər, eləcə də fenol və onun törəmələri tədqiq edilmişdir. Bir çox hallarda baxılan maddələr yol verilən qatılıq həddini aşmışdır.

- su ekosisteminin mühafizəsi məqsədi ilə TiO₂ nanohissəcikləri iştirakında gedən fotokimyəvi reaksiyaların ekoloji əsasları tədqiq edilmişdir;

- TiO₂ nanohissəcikləri iştirakında və UB şüalanmaya əsasən 99% ilə toksiki təsirli fenolun fotokimyəvi parçalanmasına nail olunmuşdur;

- TiO₂ nanohissəciklərinin adsorbsiya xüsusiyyətləri tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, TiO₂ nanohissəciklərinin çox yaxşı fotokatalitik xüsusiyyətə malik olmasına baxmayaraq, o adsorbsiya xassəsi göstərmir.

Tədqiqatın elmi yeniliyi. Avtonəqliyyat vasitələrinin və neft emalı sənayesinin yaratdığı ekoloji problemlərin həllində yeni perspektiv istiqamətlər təklif olunmuş və inkişaf etdirilmişdir. Bildiyimiz kimi, ferrosen və simantren əsasında alınan törəmələr ekoloji baxımdan toksiki, kanserogen təsirə malik deyildir. Ayrıca, biosferdə dəmir və manqan birləşmələrinin varlığı vacib faktorlardandır, belə ki, onlar fotosintez prosesini və bitkilərə yaşıl rəng verən xlorofilin formalaşmasını sürətləndirir. Bu məqsədlə də, dəmir və manqanın metal üzvi kompleksindən-ferrosen və simantrendən istifadə edilmişdir.

- DEAN/H₂SO₄ (1:2) mühitində ferrosen və simantrenin tsiklik ketonlarla reaksiyaları sintez edilmiş və tədqiq edilmişdir. Bu

məqsədlə, onların tsiklopentanon və tsikloheksanon ilə reaksiyalarına baxılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, metal üzvi birləşmələrin ketonlarla reaksiyaları turş mühitdə baş verir və elektrofil əvəzlənmə ilə gedir. Alınmış yeni törəmələr İQ, EU, $^1\text{H-NMR}$ metodları ilə tədqiq edilmişdir.

-Neft Emalı Zavodunun (NEZ) katalitik krekinq həyata keçirilən sahəsindən götürülmüş istehsalat tullantı suları kompleks tədqiq edilmiş, tərkibində fenol və onun törəmələri, politsiklik aromatik karbohidrogenlər, eləcə də ağır metallar təyin edilmişdir.

-İlk dəfə olaraq, rutil fazaya malik TiO_2 nanohissəcikləri ilə ultrabənövşəyi şüalanma (UB) iştirakında fenolun fotokimyəvi parçalanması reaksiyaları həyata keçirilmişdir. Fenolun fotokimyəvi parçalanması 99% təşkil etmişdir. Prosesdə istifadə olunan TiO_2 nanohissəciklərinin rutil fazaya malik olması XRD metodu ilə, ölçüləri isə SEM metodu ilə tədqiq edilmişdir.

Fotokatalizator kimi istifadə olunan TiO_2 nanohissəcikləri zol-gel metodu ilə sintez edilmiş və ölçüləri 10-30 nm arasında olmuşdur.

- TiO_2 nanohissəcikləri və metil3-aminokrotonat+ TiO_2 +fenol sistemindən istifadə etməklə prosesi UB şüalanma oblastından görünən oblastadək uzatmaq mümkün olmuşdur, bu zaman fenolun fotokimyəvi parçalanması 60-80% təşkil etmişdir.

-Fotokimyəvi reaksiyalarda prosesin gedişinə mühitin pH-nın təsiri də öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, fotokimyəvi reaksiya turş mühitdə ($\text{pH}=4$ olduqda) daha yaxşı gedir.

-Ölçüləri 10-30 nm olan, rutil fazalı TiO_2 nanohissəciklərinin iştirakında fenolun adsorbsiya xüsusiyyətləri tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, TiO_2 nanohissəcikləri iştirakında fenolun adsorbsiyası baş vermir.

İşin nəzəri və praktiki əhəmiyyəti. Tədqiqat işində hava və su ekosisteminin ekoloji təhlükəsizliyinin təminatı işin əsas göstəricilərindəndir. Atmosferə və su ekosisteminin mühafizəsi məqsədlə müasir üsullardan istifadə edilmişdir.

Karbonsuz yanacağa keçid və alternativ energetikadan istifadə hazırda tam mümkün deyildir. Buna görə də, ekoloji baxımdan ətraf mühitə az ziyan vuran yanacaqların istifadəsi çox vacibdir. Yanacağa qatılan əlavələr toksiki təsir göstərmirsə, artıq ekoloji baxımdan

effektli hesab oluna bilər. Bu məqsədlə, metal üzvi birləşmələr əsasında yanacaqlarda antidetonator kimi istifadə edilən törəmələr alınmışdır. Belə ki, DEAN/H₂SO₄ (1:2) mühitində ferrosen və simantrenin tsiklik ketonlar ilə yeni törəmələri sintez edilmişdir.

Su ekosisteminin çirklənməsi problemi hazırda dünyada ən vacib ekoloji problemlərdəndir. Belə sular digər su hövzələrinin də çirklənməsinə səbəb olur. Bu məqsədlə, tərəfimizdən Neft Emalı Zavodundan və Xəzər dənizinin müxtəlif sahələrindən su nümunələri götürülərək analiz edilmişdir. Onlarda politsiklik aromatik, fenol və onun törəmələri, eləcə də ağır metallar tədqiq edilmişdir.

Hazırda dünyada tullantı sularının effektiv təmizlənməsi yolu ilə yararlı hala gətirilməsi əsas prioritet məsələlərdəndir. Müasir üsullardan istifadə etməklə, nano yanaşmalar əsasında bu problemləri müəyyən qədər həll etmək mümkündür. Bu baxımdan, nanotexnoloji üsullar tətbiq edilməklə tullantı sularından fenolun effektiv təmizlənməsinə nail olunmuşdur. UB şüalanma oblastında fenolun 99% fotokimyəvi parçalanması üçün rutil fazaya malik və 10-30 nm ölçülü TiO₂ nanohissəciklərindən istifadə edilmişdir. Eyni proses azotlu birləşmələr iştirakında da aparılmışdır. Bu zaman fenolun fotokimyəvi parçalanmasını UB şüalanma oblastından görünən oblastadək uzatmaq mümkün olmuşdur, bu isə işin praktiki əhəmiyyətini artırmışdır. Eyni zamanda baxılan bütün fotokimyəvi proseslərdə TiO₂ nanohissəcikləri hər hansı bir materialların tərkibində və ya legirlənmiş sistemlərdə deyil, toz halında istifadə edilmişdir ki, bu da prosesin praktikiliyinin və istifadə imkanlarının asanlaşdırılması deməkdir. Rutil fazaya malik TiO₂-nin fotokimyəvi xüsusiyyətləri ilə yanaşı, onun adsorbsiya qabiliyyəti də tədqiq edilmişdir. Tədqiq olunan proseslərin riyazi modelləri tərtib edilmişdir.

İşin aprobasiyası və tətbiqi. Dissertasiya işində aparılan tədqiqatların nəticələri Beynəlxalq və Respublika konfranslarının materiallarında müzakirə və məruzə edilmişdir: Professor A.Ə.Verdizadənin 95 illik yubileyinə həsr olunmuş “Üzvi reagentlər analitik kimyada” Respublika Elmi konfransının materialları (Bakı 2009), BDU-nun 90 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi konfransının materialları (Bakı 2009), H.Ə.Əliyevin anadan olmasının 88-ci ildönümünə həsr olunmuş elmi konfrans (Bakı 2011),

Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 89 illik yubileyinə həsr olunmuş VI Respublika Elmi konfransı “Kimyanın aktual problemləri” (Bakı 2012), Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 91 illik yubileyinə həsr olunmuş “XXI əsrdə ekologiya və torpaqşünaslıq elmlərinin aktual problemləri” Respublika Elmi konfransı (Bakı, 2014), “Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri” Beynəlxalq Elmi konfrans (Gəncə 2018), “Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri” Beynəlxalq Elmi konfrans (Gəncə 2019), WoS (IOP) Conference Series: Materials Science and Engineering (United Kingdom 2019), 3rd International Unidokap Black Sea Symposium. Sustainable Agriculture and Environment (Tokat 2019), Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 96-cı ildönümünə həsr edilmiş “İnsan inkişafı. Dünyaya integrasiya” mövzusunda II Beynəlxalq Elmi konfrans (Bakı 2019), Actual problems of ecology and soil sciences in the XXI century: materials of the VIII Republican Scientific Conference (Baku 2019), Actual problems of ecology and soil sciences in the XXI century, materials of the VIII Republican Scientific Conference (Baku 2019), II International Envirochem Congress(Antalya 2019), III International Scientific Conference. Technogenic systems and environmental risk (Obninsk 2020), International Conference on Building Energy Conservation, Thermal Safety and Environmental Pollution Control (ICBTE).Ecology and Energy Saving. E3S Web of Conferences (Brest 2020), Международная научная экологическая конференция «Охрана окружающей среды-основа безопасности страны» (Кубан 2022), V International Scientific Conference. Technogenic systems and environmental risk (Obninsk 2022), V International Scientific Conference.Technogenic systems and environmental risk (Obninsk 2022), Modern problems of theoretical and experimental chemistry. Internacional conference devoted to the 90th anniversary of academician Rafiqa Aliyeva (Baku 2022), 4th International Environmental Chemistry Congress (Antalya 2022).

Nəşrlər. Dissertasiyaya aid 50 elmi əsər (29 məqalə və 21 konfrans materialı), yerli və xarici mətbuatda çap olunmuşdur. Məqalələr əsasən Web of Science Clarivate Analytics sistemində və Scopus sistemində indeksləşdirilmiş jurnallarda dərc edilmişdir:

“Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Məruzələri” Kimya bölümü (Bakı 2009), “Химия и химическая технология” (Иваново 2010), “Kimya problemləri”(Bakı 2010), “Azərbaycan Kimya Jurnalı” (Bakı 2010), “Bakı Universitetinin Xəbərləri” (Bakı 2013), “Bakı Universitetinin Xəbərləri”(Bakı 2014), “Azərbaycan Kimya Jurnalı” (Bakı 2014), “Bakı Universitetinin Xəbərləri” (Bakı 2015), “Advances in Biology & Earth Sciences” (Baku 2018), “AMEA Gəncə Bölməsi. Xəbərlər məcmuəsi”(Gəncə 2019), “Proceedings of Universities. Applied chemistry and biotechnology” (Russia 2019), “Azərbaycan Kimya Jurnalı” (Bakı 2020), “Journal of Molecular Structure”(Amsterdam 2021), “Azərbaycan Kimya Jurnalı” (Bakı 2021), “Advances in Biology & Earth Sciences” (Baku 2021), “Azerbaijan journal of chemical news” (Baku 2021), “Processes of Petrochemistry and Oil Refining”(Baku 2021), “Fundamental Elmlər.Elmi əsərlər” (Bakı 2021), “Processes of Petrochemistry and Oil Refining” (Baku 2022), “Экологическая химия”(Россия 2022), “Processes of Petrochemistry and Oil Refining” (Baku 2022), “Azerbaijan journal of chemical news” (Baku 2022), “Water and Water Purification Technologies. Scientific and Technical News”(Poland 2022), “Экологическая химия” (Россия 2022), “Russian Journal of General Chemistry”(Russia 2022), “Экологическая химия”(Россия 2022), “Advances in Biology & Earth Sciences” (Baku 2023), “Journal of the Chemical Society of Pakistan” (Pakistan 2023), “Processes of Petrochemistry and Oil Refining” (Baku 2023).

Müəllifin şəxsi iştirakı. Müəllif dissertasiya tədqiqatının əsas vəzifə və məqsədlərini müəyyən etmişdir. Dissertasiya işinin həyata keçirilməsində müəllifin başlıca rolu problemin qoyulduğu, tədqiqatların istiqamətinin müəyyən olunması, texniki tapşırığın işlənilib hazırlanması və təcrübələrin aparılması, həmçinin alınmış nəticələrin təhlili, ümumiləşdirilməsi və elmi cəhətdən əsaslandırılaraq şərh olunması ilə müəyyən olunur. Təqdim olunan iş müəllifin müstəqil araşdırmalarının nəticəsidir.

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi yer. Bakı Dövlət Universitetinin Ekoloji kimya kafedrası və Nanoaraşdırmalar mərkəzi, ARETN-nin akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya

İnstitutu və Radiasiya Problemləri İnstitutu.

İşin həcmi, strukturu və məzmunu. Dissertasiya işi 281 səhifəlik kompüter mətnindən (361856 işarə), girişdən (17215), altı fəsildən (I fəsil-61236 işarə, II fəsil-60873 işarə, III fəsil- 52324, IV fəsil-64185 işarə, V fəsil-86260 işarə, VI fəsil-17691 işarə), əsas nəticələrdən (2072 işarə) və 250 adda ədəbiyyat sihasından ibarətdir. Dissertasiya işinə 2 sxem, 3 qrafik, 51 cədvəl və 108 şəkil daxil edilmişdir.

Girişdə dissertasiyanın həsr olunduğu problemin aktuallığı əsaslandırılmış, tədqiqatın məqsəd və istiqamətləri, elmi yenilikləri, nəzəri və praktiki əhəmiyyəti, dərc olunmuş elmi əsərlərin ümumi sayı haqqında məlumat verilmişdir.

Birinci fəsildə baxılan dissertasiya işinə aid ədəbiyyat məlumatları verilmişdir. Ətraf mühitin çirklənməsi, əsasən su ekosisteminin çirklənməsinə səbəb olan amillər haqqında müasir ədəbiyyat məlumatlarından istifadə edilmişdir.

İkinci fəsildə ferrosen və simantrenin tsiklik ketonlarla fazalararası kataliz mühitində sintezi həyata keçirilmiş, alınmış yeni törəmələrinin quruluş tədqiqi aparılmışdır. Sintez edilmiş yeni birləşmələrin quruluşu əsasən İQ, H^1NMR və $C^{13}NMR$ spektroskopiyaya metodları ilə öyrənilmiş və təsdiq edilmişdir.

Üçüncü fəsildə ferrosen və simantrenin törəmələrinin oktan ədədini qaldırmaq üçün antidetanator kimi istifadə imkanları araşdırılmışdır.

Dördüncü fəsildə H. Əliyev adına Neft Emalı Zavodundan və Xəzər dənizinin müxtəlif sahələrindən götürülmüş su nümunələri analiz edilmiş, onlarda politsiklik aromatik karbohidrogenlər, fenol və fenolun törəmələri, eləcə də ağır metallar təyin edilmişdir.

Beşinci fəsildə TiO_2 nanohissəcikləri iştirakında fotokimyəvi reaksiyalar tədqiq edilmişdir. TiO_2 rutil fazaya malik olmuşdur. Bütün reaksiyalar ultrabənövşəyi (UB) şüalanma iştirakında aparılmışdır.

Altıncı fəsildə TiO_2 nanohissəciklərinin adsorbsiya qabiliyyəti yoxlanılmışdır. Məlum olmuşdur ki, rutil fazaya malik olan TiO_2 nanohissəcikləri çox yaxşı fotokatalitik xüsusiyyətə malik olmasına baxmayaraq, adsorbsiya qabiliyyəti göstərmir.

Dissertasiya işi əsas nəticələr və istifadə edilmiş ədəbiyyat

mənbələrinin siyahısı ilə tamamlanmışdır.

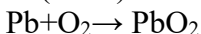
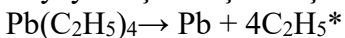
DİSSERTASIYANIN ƏSAS MƏZMUNU

Metal üzvi birləşmələrdən istifadənin ekoloji əsasları

Bu bölmədə dəmir və manqan əsaslı metal üzvi birləşmələr əsasında alınan yeni törəmələrdən bəhs edilmişdir. Dəmir (Fe) və manqan (Mn) elementləri biogen elementlərdir. Xüsusilə bitkilərin inkişafında və fotosintez prosesinin gedişində onların rolu çox böyükdür.

Məlumdur ki, yanacaqlarda oktan ədədini qaldırmaq üçün uzun illər tetraetilqurğuşundan istifadə edilmişdir. Tetrametilqurğuşun və ya tetraetilqurğuşunun (TEQ) ekoloji baxımdan toksikiliyi müəyyən edildikdən sonra isə ətraf mühit üçün az təhlükəli və ya tamamilə təhlükəsiz birləşmələrə ehtiyac artdı. TEQ yanacağa qatılan zaman onun detonasiya qabiliyyətinin artması aşağıdakı ehtimal olunan mexanizmlə izah edilir:

Sokolik nəzəriyyəsinə görə prosesdə yaranan sərbəst radikallar yanacaq-hava mühitində alovlanma zamanı peroksid tip birləşmələrin əmələ gəlməsi prosesini ləngidir. Bu isə alovlanmadan öncə onların qatılığının azalmasına səbəb olur ki, nəticədə normal yanmanın detonasiyaya keçməsi çətinləşir.



Belə olan halda sərbəst qurğuşunun oksidləşməsi nəticəsində PbO_2 alınır və o hidroperoksidlərlə reaksiyaya girdikdə peroksid tip birləşmələr parçalanır, nəticədə az aktiv oksidləşdirici məhsullar və PbO alınır.



Mühitdə sərbəst oksigenin olmasına əsasən PbO oksidləşərək yenidən PbO_2 əmələ gətirir. Əmələ gələn qurğuşun-4-oksidi yenidən peroksidlərlə reaksiyaya girərək radikal oksidləşmənin qarşısını alır. Radikal oksidləşmə prosesinin qarşısının alınması isə detonasiyanın qarşısının alınması deməkdir. Buna əsasən demək olar ki, metal üzvi birləşmələr də radikal oksidləşmənin qarşısını almaqla detonasiyanın

qarşısını alır.

Manqan bitkilərdə xlorofilin əmələ gəlməsində bilavasitə iştirak edir. Bitkilərdə maqnezium və manqan çatışmazlığı zamanı eyni problemlər-yarpaqların saralması baş verir. Həmçinin manqanın nüfuzetməsi zəif olduğundan, onun çatışmazlığı zamanı ilk öncə cavanarpaqların saralması baş verir.

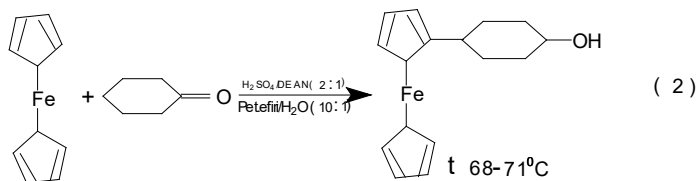
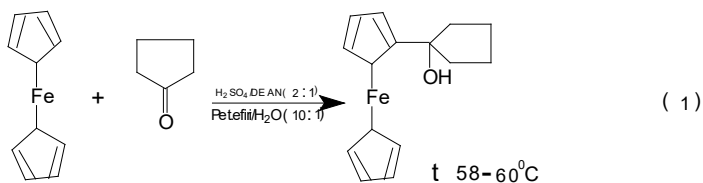
Göründüyü kimi, istər dəmir, istərsə də manqan elementləri biosferdə vacib elementlər hesab edilir, hər ikisi biogen elementlərdir və toksiki təsirə malik deyildir.

Bu məqsədlə, tərəfimizdən dəmir (ferrosen) və manqan (simantren) əsaslı metal üzvi birləşmələr əsasında yeni törəmələri sintez edilmişdir. Onlar yanacaqların oktan ədədini qaldırma xüsusiyyətinə malikdir. Avtonəqliyyatlarda yanacaqlara qatqı kimi istifadə edilən maddələr ətraf mühit üçün maksimum dərəcədə zişansız təsirə malik olmalıdır. Tərkibində dəmir və manqan saxlayan metal üzvi birləşmələr bu baxımdan zişansız hesab edilə bilər. Bu yanaşmadan istifadə edərək, tərəfimizdən metal üzvi birləşmələr əsasında tədqiqatlar aparılmış və yeni sintez prosesləri həyata keçirilmişdir.

Müəyyən edilmişdir ki, metal üzvi birləşmələr əsasında onların karbinol törəmələrinin alınması üçün reaksiyalar turş mühitdə getməlidir. Qələvi mühitdə baxılan reaksiyalar getmir. Simantren molekulu davamsız olduğundan, ferrosen ilə bu reaksiyalar daha xarakterikdir. Müəyyən edilmişdir ki, ferrosenin molekulunda C-H rabitəsinin turşuluq ədədi 10-11 arasında olduqda onun molekulundakı protona təsir etmək qeyri-mümkündür, bu zaman proton mütəhərrikləşmir və nəticədə ketonlarla reaksiyalar baş vermir. Lakin C-H üçün turşuluq ədədi 25-dən yuxarı olduqda karbinol qruplarının protonlaşması baş verir, karbinol qrupundakı hidrogenin mütəhərriqliyi hesabına reaksiya gedir. Bu baxımdan, ferrosenlə gedən reaksiyalar turşuluq ədədi yüksək olan mühitdə baş verməlidir. Simantrenin də karbinol törəmələrinin alınması üçün turş mühitdən istifadə edilmişdir. Reaksiyanın getməsi üçün mühitin turşuluq ədədi 28-30 arasında olmalıdır. Bu məqsədlə baxılan bütün reaksiyalarda qüvvətli turşudan-qatı sulfat turşusundan (92%-li) istifadə edilmişdir. Sulfat turşusunu qatı xlorid və fosfat turşuları ilə əvəz etdikdə isə kimyəvi reaksiya getmir. Digər tərəfdən, metal üzvi birləşmələrin

karbinol tip birləşmələrini almaq üçün, turş mühitdə alifatik və tsiklik ketonların 92%-li sulfat turşusu ilə nisbətinin 1:40 və ya 1:50 götürülməsi daha məqsədə uyğundur. Baxılan reaksiyalar aralıq kompleksin alınması ilə baş verir. Sulfat turşusunun yüksək qatılıqda götürülməsinin əsas məqsədi, götürülən ketonla turşunun qarşılıqlı təsirindən alınan aralıq kompleksin hidrolizə uğramasının qarşısını almaqdan ibarət olmuşdur. Aşağı qatılıqlarda alınan aralıq kompleks dağılır.

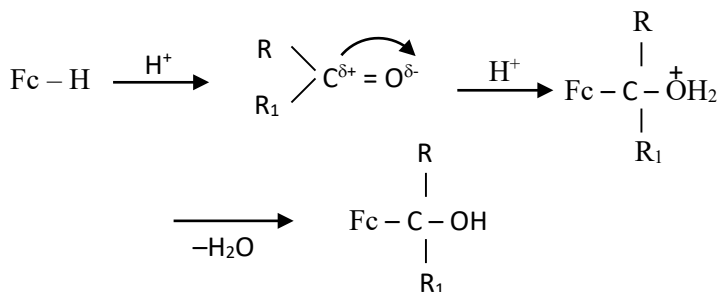
Dəmir və manqan əsaslı metal üzvi birləşmələrin tsiklik ketonlarla fazalararası kataliz şəraitində $H_2SO_4/DEAN$ (2:1) reaksiyaları aparılmış və müvafiq törəmələr əmələ gəlmişdir. Öyrənilmişdir ki, yeni alınmış törəmələr ferrosen və simantrenə nəzərən daha yaxşı detonasiya əleyhinə qatqı kimi effektiv xüsusiyyətə malikdir. Bu xassələrinə görə də baxılan birləşmələr geniş istifadə və tətbiq sahələrinə, eləcə də ekoloji baxımdan bir çox problemlərin həlli istiqamətində müsbət rola malikdir. Ferrosenin tsiklopentanon və tsikloheksanonla fazalararası kataliz mühitində aparılan reaksiyaları aşağıda göstərilmişdir:



Ferrosenin tsiklik ketonlarla reaksiyalarını açıq zəncirli ketonlarla gedən kimyəvi reaksiyalar ilə müqayisə etdikdə, alınan ferrosen törəmələrinin çıxımı daha kiçik olmuşdur. Reaksiya ekzotermik olmuşdur. Lakin aşağı temperaturu saxlamaqla fazalararası kataliz mühitində reaksiya məhsulunun çıxımını artırmaq mümkün olmuşdur. Tsiklik ketonlarla reaksiya çıxımının az miqdarda alınması

isə molekulun protonlaşmasının zəif baş verməsi, tsiklik ketonların yaratdığı fəza çətinlikləri, eləcə də digər faktorlar (temperatur, turşunun qatılığı və s.) ilə əlaqədardır. Baxılan proseslərin hamısında dietilammonium naftenat və qatı sulfat turşusundan 1:2 nisbətində istifadə edilmişdir.

Proses turş mühitdə getdiyindən reaksiyanın ehtimal olunan mexanizmi aşağıdakı kimi göstərilmişdir:



(1) birləşməsi üçün ümumi formul $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{FeO}$, (2) birləşməsi üçün isə $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{FeO}$ formulundan ibarətdir. (1) və (2) birləşmələrinin element analizinin nəticələri aşağıda verilmişdir:

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{FeO}$ C% 66.66 H% 6.61 O%5.92

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{FeO}$ C% 67.60 H%7.04 O%5.63

Məlumdur ki, alifatik ketonlarla ferrosenin reaksiyası tsiklik ketonlara nisbətən daha asan baş verir, çıxım isə onlara nisbətən daha yüksək olur. Bu, maddənin fəza quruluşu ilə izah edilə bilər. Baxılan reaksiyalarda məhsulun çıxımı bu səbəbdən az olmuşdur. Digər tərəfdən, müəyyən edilmişdir ki, istər ferrosen, istərsə də simnatrenin tsiklik ketonlarla reaksiyalarına temperatur faktoru çox təsir edir. Temperaturu daim nəzarətdə saxlamaqla yüksək çıxımla məhsul əldə etmək mümkün olmuşdur. Bunun üçün fərqli şəraitlər seçilməklə baxılan reaksiyalar aparılmışdır. Prosesdə eyni zamanda temperatur faktoru vacib rol oynamışdır. Qeyd etmək lazımdır ki, mühitin düzgün seçilməsi ilə reaksiya məhsulunun çıxımını 85-87%-dək artırmaq mümkün olmuşur. İlk növbədə mühitdə fəza əmələgətirici mühit kimi toluoldan və ferrosenin litum əvəzli törəməsindən istifadə edilmişdir.

Lakin bu zaman da reaksiya məhsulunun çıxımı yüksək olmamış, 23-28 % təşkil etmişdir. Reaksiyanın gedişinə təsir göstərən faktorlar öyrənilən zaman müəyyənləşdirilmişdir ki, prosesin bir istiqamətdə getməsi üçün ən vacib olanı reaksiya mühitinin düzgün seçilməsi və temperatur faktorudur. Fazalararası mühit yaradılarkən, yaranmış ikifazlı sistem bir-birində qarışmamalıdır. Bu məqsədlə, üzvi faza kimi benzinin yüngül fraksiyası olan petroley efirindən, qeyri-üzvi faza kimi isə sudan istifadə edilmişdir. Petroley efinin suya həcmi nisbəti 10:1 götürülmüşdür. Prosesdə temperatur faktoru çox vacib rol oynamışdır, belə ki, temperaturun düzgün seçilməsi reaksiya məhsulunun çıxımını hətta 3-4 dəfə artırma bilər.

Reaksiya qarışıqları müəyyən nisbətdə götürülmüş və ardıcılıqla müəyyən fazalara yerləşdirilmişdir. Prosesdə 94-96%-li sulfat turşusundan istifadə edilmişdir. Sulfat turşusu burada iki funksiyanı daşımışdır: həm katalizator kimi, həm də turş mühitin yaranmasında ondan istifadə edilmişdir. Əvvəlcə qeyri-üzvi fazaya, yəni suya 94-96%-li H_2SO_4 turşusu, daha sonra isə petroley efiri əlavə edilmişdir. Bu zaman üzvi və qeyri-üzvi fazaların ayrılması baş vermişdir. Sakit buraxdıqda kolbanın üst hissəsində üzvi, alt hissəsində isə qeyri-üzvi faza formalaşır. Fazaların ayrılması tam başa çatdıqdan sonra, üzvi fazaya, yəni üst fazaya 1:1 mol nisbətində metal üzvi birləşmə (ferrosen və ya simantren), daha sonra isə tsiklik keton (tsiklopentanon və ya tsikloheksanon) əlavə edilir. Yalnız bundan sonra, reaksiyanın başlanması üçün sistemə daşıyıcı olan DEAN-dietilammonimnaftenat (C_2H_5)₂NHOCONaf əlavə edilir. Proses müsbət temperaturda: 30-40⁰ C temperatur intervalında qızdırılmaqla aparılır. Beləliklə, fazalararası kataliz mühitindən istifadə etməklə metal üzvi birləşmələrin tsiklik ketonlarla müvafiq törəmələrinin alınması bir tərəfdən onun bir mərhələliyini, digər tərəfdən isə itkisiz və yüksək çıxımla alınmasını təmin edir. Eyni zamanda, alınan maddənin təmizlik dərəcəsi də yüksək olur. Bu üsulla alınmış reaksiya məhsulunun çıxımı 85-87% təşkil edir.

Baxılan proses zamanı daşıyıcının əsas funksiyası ketonla qarşılıqlı təsirdə olan sulfat turşusunun əmələ gətirdiyi aralıq birləşməni ferrosenin nüvəsinin tsiklopentadien həlqəsində elektrofil əvəzlənməyə məruz qoymaqla və onu su ilə hidrolizdən qorumaq üçün

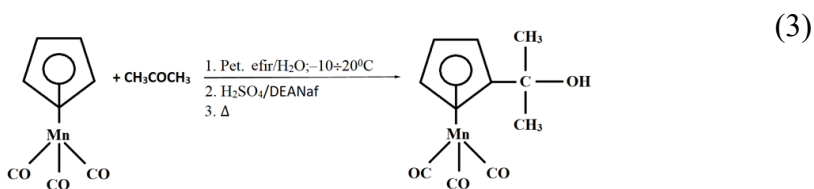
digər fazaya, yəni su fazadan üzvi fazaya daşımaq funksiyasından ibarət olmuşdur. Fazalararası daşıyıcının seçilməsində əsas meyar onun bir-birinə təməmlilə qarışmayan faza əmələ gətirən sistemlərdə ayrı-ayrılıqda həll olmasına əsasən solvatlaşdırması yolu ilə ion əvəzləmə prosesinin təmin edilməsindən ibarət olmuşdur. Dietilammoniumnaftenat (DEAN) bütün bu göstəriciləri özündə daşıyır. Baxılan halda bərk faza ferrosen(simantren), maye faza isə keton və sulfat turşusundan ibarət olmuşdur. Proseslərin gedişatında müxtəlif nisbətlər götürülmüşdür. Reaksiyanın gedişini təmin edən sistemdə maye mühitin bərk fazaya görə nisbəti dəyişməməlidir. Bu baxımdan, qatı sulfat turşusunun 92% götürülməsi məqsədə uyğun hesab edilmişdir. Kiçik qatılıqlarda sulfat turşusunu götürdükdə isə bu nisbət reaksiya gedişində dəyişir. Daha qatı sulfat turşusu (oleum) isə ferrosen molekulunu tam dağıtdığından, ondan istifadə səmərəli deyildir. Bu zaman çox cüzi çıxımla reaksiya məhsulu alınır.

Prosesdə məhsulun çıxımına daha bir faktor təsir edir; belə ki, ferrosenin ketonla oksialkiləşməsi zamanı sulfat turşusu ilə aralıq sulfoalkil karbonilat kompleksi alınır. Bu kompleks hidrolizə uğradığından reaksiya məhsulunun çıxımı azalır.

Fazalararası kataliz metodu ilə ferrosenin törəmələrinin alınmasına təsir edən amillərdən biri də temperatur faktorudur, daha doğrusu temperaturun reaksiya məhsulunun çıxımına təsiridir. Dietilammoniumnaftenat və sulfat turşusu 1:2 nisbətində götürüldükdə, ferrosen ən yüksək çıxımla reaksiya məhsulu alınır. Baxılan reaksiyalar-metal üzvi birləşmələr və ketonların qarşılıqlı təsiri ekzotermik proses olduğundan, istiliyin ayrılması ilə gedir. Proses yüksək temperaturda getdikdə isə məqsədli məhsulun çıxımı kiçik olur. 0°C temperaturda isə reaksiya getmir. Reaksiyanın getməsi üçün ilkin anda reaksiya qarışığını bir az qızdırmaq tələb olunur. Müəyyən edilmişdir ki, proses 10-20°C intervalında getdikdə ferrosenin metal üzvi törəmələrinin çıxımı daha yüksək olur. Yəni bu temperatur intervalı reaksiyanın getməsi üçün optimal hesab edilir. Yuxarıda qeyd edildiyi kimi, DEAN:H₂SO₄ (1:2) nisbətində reaksiya məhsulu üçün ən yüksək çıxım əldə edilmişdir.

İstər ferrosen, istərsə də simantrenin ketonlarla reaksiyaları elektrofil əvəzləmə mexanizmi ilə baş verir. Aşağıda simantrenin

alifatik ketonla baş verən reaksiyası buna misaldır:

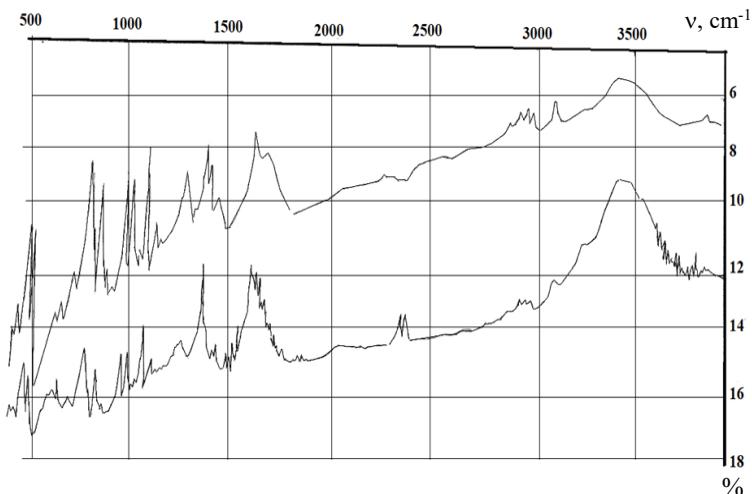


Bu istiqamətdə ferrosenlə gedən reaksiyalar daha çox öyrənilmişdir. Alınan karbokationun hidrolizə uğrama qabiliyyəti, eləcə də bu karbokationun yaratdığı sterik faktorlar alınacaq ferrosenilkarbinolun çıxımına birbaşa təsir göstərir. Ferrosenə nisbətən simantrenlə bu reaksiyalar demək olar ki, getmir və ya çox az çıxımla gedir. Bu simantren molekulunun reaksiya gedişində qatı sulfat turşusu iştirakında dağılması və nəticədə reaksiyanın getməməsi ilə izah edilir. İstər ferrosen, istərsə də simantrenlə müvafiq reaksiyalar qatı sulfat turşusu ilə deyil, xlorid və fosfat turşuları iştirakında da aparılmış, lakin bu zaman müsbət nəticələr əldə edilməmişdir.

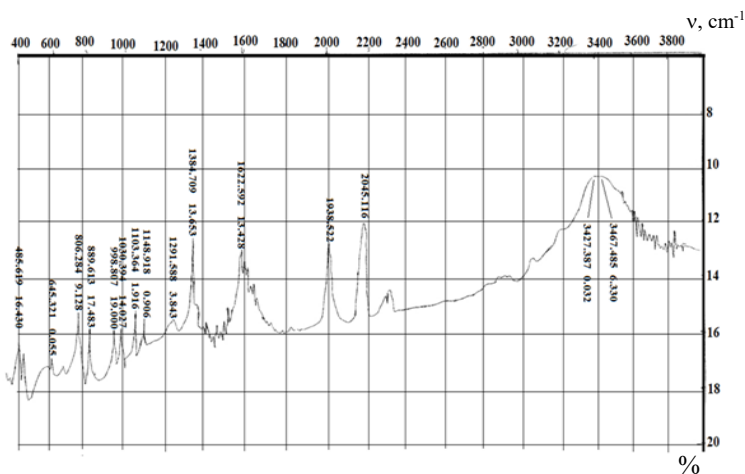
Simantren nüvəsi ferrosen nüvəsindən daha davamsız olduğundan, o dağılmaya malikdir. Ona görə də, ferrosenlə gedən reaksiyalar maksimum 20°C temperatura kimi aparılırsa, simantrenlə gedən reaksiyalar daha aşağı temperaturalarda (-20°C) baş verir.

Ferrosen və simantren əsasında yeni alınmış metal üzvi törəmələrinin quruluş tədqiqi aparılmış və onlar İQ, EU və H¹NMR metodları ilə təyin edilmişdir (şəkil 1 və şəkil 2).

Ferrosenlə reaksiyaya girərək ferrosenilsiklopentanol və ferrosenilsikloheksanol əmələ gətirən tsiklopentanon molekulunun C=O qrupunun İQ spektroskopiyaya əsasən valent udulma tezliyi $\nu_{C=O}$ 1678 sm^{-1} , tsikloheksanonun isə $\nu_{C=O}$ 1690 sm^{-1} olmuşdur. Reaksiyadan sonra isə, bu qruplara uyğun siqnallar müşahidə edilməmişdir. Bu isə keton qrupunun (C=O) molekulda hidrosil (OH) qrupuna keçməsi ilə izah edilir.



Şəkil 1. Ferroseniltsiklopentanol və ferroseniltsikloheksanolun İQ spektri



Şəkil 2. Simantreniltsiklopentanolun İQ spektri

Ferrosenin tsiklopentanon və tsikloheksanonla alınmış metal üzvi törəmələrinin İQ spektroskopiyaya əsasən tədqiqində sahənin 3448-3468 sm^{-1} oblastında OH-qruplarına uyğun siqnallar alınmışdır.

Belə ki, ferroseniltsiklopentanol və ferroseniltsikloheksanol üçün müvafiq olaraq, ν_{OH} 3468 sm^{-1} və ν_{OH} 3448 sm^{-1} valent udulma tezliyi müşahidə edilmişdir. Bu qruplar mərkəzi atomla molekul daxili və molekullararası qarşılıqlı təsirdə olmur. Spektr vazelin yağında çəkilməmişdir. Simantrenin müvafiq törəməsi üçün ν_{OH} 3415 sm^{-1} valent udulma tezliyi müşahidə edilmişdir.

^1H NMR ilə analizlər “Bruker” markalı cihazda aparılmışdır. Spektrlər $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$, 22°C temperaturda çəkilməmişdir. ^1H NMR spektrində metal üzvi birləşmələrin molekulunda -OH qrupu üçün sahənin 2 m.h.-dən 4,30 m.h.-də kimyəvi sürüşməsi baş verir, ferrosen molekulunda əvəzlənməmiş tsiklopentadien (C_5H_5) liqandında protonların kimyəvi sürüşməsi sahənin $\delta\text{C}_5\text{H}_5=4,12$ milyon hissəsində, ferrosen molekulunda əvəzlənmədən sonra simmetriyanın pozulmasına əsasən (C_5H_4) tsiklopentadien liqandında α və β vəziyyətdə çarpazlaşmalar yaranır və protonlar daha da mütəhərrikləşir. Protonlar üçün sahənin 3,82 və 3,91 milyon hissəsində kimyəvi sürüşmələr baş verir.

Ferrosen və simantrenin yeni törəmələrinin EU spektri də öyrənilmişdir. EU analizinin nəticələrinə görə, alınan yeni törəmələr λ_{max} 310-335 nm intervalında udulma zolağına malik olmuşdur. Ferrosen və simantren üçün isə EU analizləri λ_{max} 210-280 nm arasında olmuşdur.

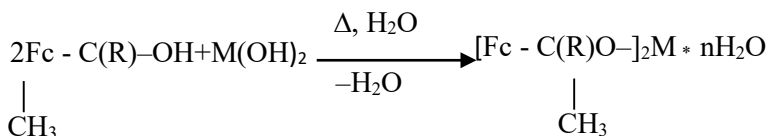
Metal üzvi birləşmələrin avtonəqliyyatda rolu

Ferrosen və simantren əsasında alınmış yeni törəmələrin detonasiya əleyhinə (antidetonasiya) tədqiq edilmiş və onların ekoloji əhəmiyyətli reaksiyalarına baxılmışdır.

Ferrosenilkarbinolların duzları (əsasən onların barium və kalsium duzları) ümumilikdə benzin və dizel yanacaqlarında ferrosen və simnatrenə nəzərən daha çox tüstüazaldıcılıq effektivinə malik olur.

Ferrosenilkarbinolların duzlarının dizel yanacaqlarında tüstüazaldıcılıq xüsusiyyətlərinin sınaqları Azərbaycan Dövlət Neft Şirkətinin “Azneftyağ”ın (indiki Neft Emalı Zavodu) mərkəzi laboratoriyasında aparılmış və bu birləşmələr ferrosenlə müqayisədə 1,2 dəfə çox tüstüazaldıcılıq xüsusiyyətinə malik olmuşdur. Tüstü azaldıcılıq xüsusiyyətləri dizel mühərriklərində sınaqdan

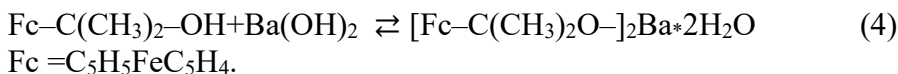
keçirilmişdir. Bu reaksiyalar ətraf mühitin mühafizəsində vacib rola malikdir.



M=Ca, Ba .

R=CH₃, C₂H₅ və s.

Ferrosenildimetilkarbinol ilə barium hidroksid arasında reaksiyaya əsasən ferrosenin karbinol törəməsinin mono əvəzlənmiş barium duzu (I kompleksi) alınmışdır. Reaksiya qaynayan tetrahidrofuranda iki mol suyun ayrılması ilə həyata keçirilmişdir.



Ferrosenilizopropilatbarium (I) 62-70% çıxımla alınmışdır. Lakin kompleks dəqiq ərimə və qaynama temperaturuna malik deyildir, 210°C-dən yuxarı temperaturda parçalanır. Kompleks pentan, heksan, petroleý efiri kimi asan qaynayan karbohidrogen həlledicilərində tez yuyulur, qurudulur və qaldıqda bərk halda olur. Qurudulma zamanı hava qaldıqda isə maye hala keçir, bu isə maddənin hiqroskopikliyindən xəbər verir. Bu halda alınmış kompleks tərkibində iki mol su saxlayır.

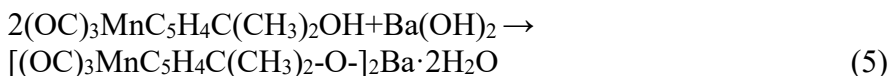
[Fc-C(CH₃)₂O-]₂Ba·2H₂O kompleksi İQ və H¹NMR metodları ilə analiz edilmişdir. Eyni zamanda kompleksin tərkibi karbon və hidrogenə əsaslanan mikroanaliz metodu ilə təyin edilmişdir. Mikroanalizin nəticələrinə görə, kompleks petroleý efiri ilə yuyulduqdan sonra C₂₆H₃₀Fe₂BaO₂·2H₂O formuluna uyğun olmuşdur.

İQ spektroskopiyaya görə, Fc-C(CH₃)₂-OH kompleksində ν_{OH}=3665sm⁻¹ sahəyə uyğun rəqs tezliyi müşahidə edildiyi halda Ba(OH)₂ ilə qarşılıqlı təsirdən sonra itir.

H¹NMR metoduna əsasən (spektr CDCl₃-də çəkilmişdir) Fc-C(CH₃)₂-OH kompleksində üç siqnal sahənin 4-5 m.h.-də müşahidə edilmişdir. Belə ki, əvəzlənmiş C₅H₅ halqasından iki siqnal (C₅H₄) liqandında sahənin 4.85 və 4.33 m. h.-də, əvəzlənmiş C₅H₄ halqasında isə

bir siqnal sahənin 4.04 m. h.-də müşahidə edilmişdir. -CH₃ qrupunun protonlarına aid olan siqnal isə sahənin 2.12 m.h.-də müşahidə edilmişdir. Beləliklə, baxılan kompleksin İQ, H¹NMR üsulları ilə tədqiqi onun quruluşu haqda dəqiq fikir söyləməyə əsas vermişdir.

Baxılan reaksiyalar simantren əsasında da həyata keçirilmişdir. Simantrenilizopropilat bariüm dihidrat metalkompleksi (II kompleksi) simantrenildimetilkarbinol (OC)₃MnC₅H₄C(CH₃)₂OH birləşməsinin Ba(OH)₂ ilə THF mühitində reaksiyası əsasında alınmışdır. Çıxım 60-68% olmuşdur.



Qeyd etmək lazımdır ki, Ba(OH)₂ ilə simantrenilkarbinol törəməsi aşağı temperaturda (-10÷-20°C) reaksiyaya daxil olmuşdur. Reaksiyaya daxil olan ketonun təbiətindən asılı olaraq, əmələ gələn simantrenin karbinol törəməsinin çıxımı aşağı və ya yuxarı ola bilər: məs; alifatik ketonlarla reaksiyada məhsulun çıxımı yüksək, tsiklik ketonlarla (tsiklopentanon, tsikloheksanon) reaksiyada isə kiçik olur. Bu da ketonun fəza quruluşu ilə xarakterizə olunur.

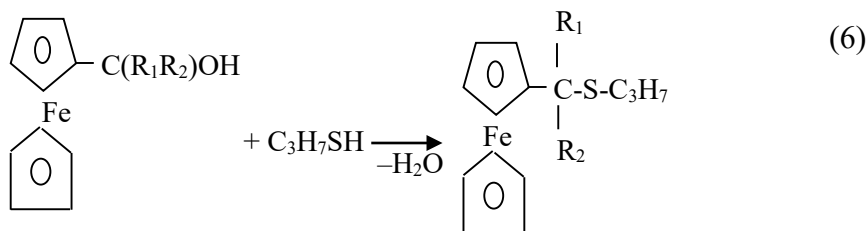
Aparılmış mikroanalizin nəticələrinə görə (II) kompleksi C₂₂H₂₀Mn₂BaO₈·2H₂O element tərkibinə uyğun gəlmişdir. Bu birləşmə (I) kompleksi ilə müqayisədə daha aşağı temperaturda parçalanır, açıq sarı rəngdədir, hidrolizə uğramır və oksidləşmir.

(II) kompleksi İQ spektroskopiyaya əsasən tədqiq edilmişdir (spektrlər vazelin yağında çəkilmişdir). Terminal karbonil (CO) qruplarına xas olan rəqs tezlikləri sahənin 1950, 2018 sm⁻¹ hissəsinə düşmüşdür. Sahənin 3480-3750 sm⁻¹ hissəsində koordinasiya olunmuş su molekullarına uyğun siqnallar alınmışdır.

H¹NMR metoduna əsasən (spektr CDCl₃-də çəkilmişdir) tsiklopentadien halqasının α,β-protonlarına aid δC₅H₄(α, β)=4.56-5.08 m.h. kimyəvi sürüşməyə malik olması tsiklopentadien halqasında əvəzlənmənin getməsindən xəbər verir.

Öyrənilmişdir ki, ferrosen və simantren əsasında alınmış törəmələr onların özündən 1,5-3 dəfə daha çox antide-tonasiya xüsusiyyətinə malikdir.

Bundan başqa, ferrosenilkarbinolların ekoloji baxımdan vacib və səmərəli reaksiyalarına kükürdün çökdürülməsində istifadə edilməsi aiddir.



$\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$.

İQ spektral metodu ilə ferrosenin karbinol törəmələrinin H_2S , eləcə də merkaptanlarla qarşılıqlı təsirindən alınan müvafiq tioefirlərin quruluşları tədqiq edilmiş, bu zaman $\nu_{\text{C-O}}$ üçün $1261\text{--}1281\text{ sm}^{-1}$ və $\nu_{\text{C-S}}$ qrupları üçün $1134\text{--}1151\text{ sm}^{-1}$ sahələrində müvafiq rəqs tezlikləri müşahidə edilmişdir.

Bu reaksiyalar ekoloji baxımdan əhəmiyyətli hesab edilir. Barium əsaslı metal üzvi birləşmələr üçün tüstüazaldıcılıq effektləri həm ferrosen və simantrenlə, həm də mövcud tüstüazaldıcılarla müqayisədə daha üstündür. Belə ki, bu birləşmələr distillə benzinlərində, eləcə də dizel yanacaqlarında mövcud tüstü azaldıcılara nisbətən 1-1,5 dəfə, ferrosen və simantrenlə müqayisədə isə 0,4-0,8 dəfə daha çox tüstü azaldıcılıq effektinə malikdir. Ümumilikdə qeyd etmək lazımdır ki, ferrosen və simantrenə nəzərən onların müvafiq törəmələrində dəmir və manqan elementlərinin kütlə payı daha az olur və belə yanacaqda işləyən mühərriklərin sıradan çıxması çox gec baş verir. Digər tərəfdən, ferrosen və simantrenlə (CO qrupları xaric) müqayisədə yeni sintez edilmiş metal üzvi törəmələrində aktiv oksigenin olmasına əsasən, onlar kimyəvi çevrilmələrə daha tez məruz qalır. Bu baxımdan, metal üzvi birləşmələrin (ferrosen və simantren) yeni sintez edilmiş törəmələri sənaye əhəmiyyətli birləşmələr hesab edilir. Qeyd edildiyi kimi, tədqiq edilən (I) və (II) birləşmələrinin tüstüazaldıcılıq xüsusiyyətlərinin sınaqları 2016-cı ildə Azneftyağ Neft Emalı Zavodunda, indiki H. Əliyev adına Neft Emalı Zavodunda həyata keçirilmişdir.

Qeyd etmək lazımdır ki, yanacaqların ətraf mühitə vurduğu

ziyanlar təkcə atmosferin deyil, su ekosisteminin çirklənməsinə də səbəb olur. Xüsusilə neft emal edən zavodların, kimya sənayesinin tullantı sularının digər su ekosistemlərinin flora və faunasına mənfi təsirini qeyd etmək lazımdır. Bu məqsədlə H.Əliyev adına Neft Emalı Zavodundan su nümunələri götürülərək analiz edilmiş, digər su ekosistemlərinə axıdılması nəticəsində onların çirklənməsi və Xəzər dənizinə yaxın ərazilərin monitorinqi həyata keçirilmişdir.

Neft Emalı Zavodundan götürülmüş su nümunələrinin kimyəvi analizi

Bu bölmədə Xəzər dənizinin müxtəlif sahələrindən və Neft Emalı Zavodundan götürülmüş istehsalat tullantı su nümunələrinin kimyəvi analizinin nəticələri verilmişdir. Bu məqsədlə Neft Emalı Zavodunun katalitik krekinq gedən ərazisindən su nümunələri götürülərək analiz edilmişdir. Su nümunələrində fenol və onun törəmələri, politsiklik aromatik karbohidrogenlər (PAK) və ağır metallar təyin edilmişdir.

Məlumdur ki, istehsalat tullantı suları tərkibində kifayət qədər neft məhsulları saxlayır. H.Əliyev adına Neft Emalı Zavodunun texnoloji qurğularında və əmtəə parklarında toplanan sənaye tullantı suları, eləcə də yağış suları mexaniki təmizlənməyə uğradılır. Bu sular daha sonra bioloji təmizləmə qurğularına daxil edilir. Daha sonra bioloji təmizləyici qurğularda ($50 \text{ min m}^3/\text{gün}$) sənayenin tullantı suları təmizlənir. Təmizlənmə bir neçə mərhələdə həyata keçirilir. Belə ki, tullantı suları birinci və ikinci pilləli aerotenklərə daxil edilir. Burada tullantı suları normativə yaxın dərəcədə təmizlənir, bioloji təmizlənməyə məruz qalır və yalnız bundan sonra dənizə axıdılır. Nəticədə çirklənmələr bütün ekosistemləri əhatə edir. Su təbəqəsinin çirklənməsi hava qatının da çirklənməsinə səbəb olur. Qeyd edildiyi kimi, kimya sənayesi və neft-kimya sənayesinin işləməsi zamanı havaya kifayət qədər müxtəlif qazlar daxil olur. Bu zaman müxtəlif tərkibdə karbohidrogen qarışıqları- C_xH_y , daha sonra CO_2 , N_xO_y , SO_2 kimi zərərli qazların havaya buraxılması nəticəsində ciddi ekoloji problemlər yaranır. Prosesdən ayrılan qazlar $800-850^\circ\text{C}$ temperaturda yandırılma üçün inseneratora verilir. Daha sonra (orta təzyiqli buxar) qazlar 280°C temperaturda tüstü borusu vasitəsilə atmosfərə atılır.

Neft məhsulları su ilə emulsiya əmələ gətirərək (neft şlamları) su hövzələrini ciddi çirkənlir. Tullantı sularında qalan fenol tipli birləşmələr isə su ekosisteminin canlı təbəqəsi üçün əsl təhlükə mənbəyinə çevrilir. Nəticədə istehsalat tullantı suları ümumilikdə ətraf mühidə ciddi fəsadlar törədir. Neft şlamlarının yaranması, saxlanması və emalı zamanı atmosfərə zərərli maddələrin buraxılması baş verir, həmçinin istehsalat tullantı sularının dərinədən təmizlənməsi də çətinləşir, belə sular bütün ekosistemlərdə: atmosfer, hidrosfer, litosfer təbəqələrində ciddi ekoloji problemlərə səbəb olur. Həmçinin təmizləmədən sonra Xəzər dənizinə axıdılan istehsalat tullantı suları oranın flora və faunası üçün də təhlükə mənbəyinə çevrilir.

Bu baxımdan, tərəfimizdən Neft Emalı Zavodunun katalitik krekinq gedən sahəsindən tullantı su nümunələrində fenol üzvi birləşmələr analiz edilmişdir. Aşağıda cədvəl 1-də analizlərin nəticələri göstərilmişdir.

Cədvəl 1.

Neft Emalı Zavodundan götürülmüş tullantı sularında fenol və onun törəmələrinin miqdarı (yay aylarında)

Maddələr (mq/l)	Çən 100	Çən 200	Ümumi çən
fenol	5.34	5.65	1.44
o-krezol	0.76	0.26	0.16
2-nitrofenol	0.59	0.48	0.08
2,4-dimetilfenol	31.99	8.71	0.20
m,p-krezol	20.59	3.81	0.85
2,6-dixlorfenol	1.14	0.67	1.80
4-xloro-3-metilfenol	0.63	0.43	0.69
2,4,5-TCP	0.48	0.28	0.18
2,4,6-TCP	0.14	0.04	0.25
2,3,4,6-tetraxlorfenol	0.27	0.18	0.002
2-metil-4,6-dinitrofenol	<0.04	<0.04	<0.04
pentaxlorfenol	0.27	0.25	0.06
2-butil-4,6-dinitrofenol	<0.08	<0.08	<0.08

Nəticələr onu deməyə əsas verir ki, fenol və onun törəmələri yol verilən qatılıq həddini aşmışdır. Su ekosistemi üçün ümumilikdə fenolun yol verilən qatılıq həddi (YVQH) 0,1 mq/l olmalıdır. Nəzərə alsaq ki, bu sular istehsalat sularıdır, o zaman fenolun miqdarı bir az çox ola bilər (0,1-1 mq/l arasında ola bilər).

Politsiklik aromatik karbohidrogenlər hidrofobdur və

qətranlaşaraq suyun dibinə çökür, bu zaman lil əmələ gətirir. Bu tip maddələr həmçinin öz növbəsində kanserogen olduğundan, ciddi şəkildə suyun toksiki çirklənməsinə səbəb olur. Politsiklik aromatik karbohidrogenlər kanserogen təsirə malik olduqlarına görə ciddi çirkləndiricilər sinfinə aid edilir. NEZ-dan götürülmüş tullantı su nümunələrində PAK-lar da analiz edilmişdir (cədvəl 2).

Cədvəl 2.

Neft Emalı Zavodunun üç müxtəlif nöqtəsindən götürülmüş tullantı sularında PAK-ın miqdarı (yay aylarında)

NEZ-dan götürülmüş su nümunələrində PAK-lar, $\mu\text{q/l} = \text{mkq/l}$	Ümumi çən	Çən 200	Çən 100
	$\text{mkq/l} (\mu\text{q/l})$		
naftalin	0.08	0.23	20
asenaftalin	0.02	0.51	15
asenaften	0.04	0.33	43
flüoren	0.24	0.81	80
fenantren	0.29	4.32	298
antrasen	0.04	0.33	26
fluoronten	0.03	3.01	15
piren	0.05	13	66
benzo(a)antrasen	0.01	3.5	17
krizen	0.02	15	41
benzo(b+k)fluoranten	<0.01	2.2	5.0
benzo (a)piren	<0.01	1.3	5.0
inden(1,2,3-cd)piren	<0.01	0.37	1.5
benzo (ghi)perilen	<0.01	0.63	1.7
dibenzo(ah)antrasen	0.01	0.57	1.8

Ən çox çirklənmə səviyyəsi 100-cü çəndə müşahidə edilmişdir. Kəmiyyət və keyfiyyət analizi HP6890 GC cihazında ZB-5 (Phenomenex, ABŞ) kalonkalı GC-MS (Agilent, ABŞ) kütlə selektiv HP5975 detektorunda aparılmışdır. Bundan başqa, Neft Emalı Zavodundan götürülmüş su nümunələrində ağır metalların da miqdarı təyin edilmişdir (cədvəl 3).

Cədvəl 3.

Neft Emalı Zavodundan götürülmüş su nümunələrində ağır metalların miqdarı

Metallar(mq/l)	Çən 100	Çən 200	Ümumi çən
Fe	0,044	0,042	0,043
Zn	0,111	0,067	0,002
Cu	0,022	0,023	0,020
Mn	0,0168	0,102	0,036
Pb	0,020	0,014	0,007
Cd	0,005	0,003	0,006
Cr	0,002	0,001	0,001
Co	0,007	0,010	0,008
Ag	0,006	0,008	0,006

Ağır metallardan ən çox kadmium (Cd) (0,001 mq/l (mq/dm^3) yol verilən qatılıq həddini aşmışdır. Bu metal toksiki xarakterə malik olduğundan, belə sular canlı aləm üçün çox ziyandır. Qurğuşunun (Pb) dəniz sularında miqdarı 0,0003 mq/l təşkil edir. Pb da Cd kimi yol verilən qatılıq həddini aşmışdır. Bunun müxtəlif səbəbləri ola bilər. Kadmiumdan fərqli olaraq, qurğuşuna yer kürəsində yayılan mineralların tərkibində çox rast gəlinir. Səksəndən çox mineralın tərkibində ona rast gəlinir. Kobalt (Co) dəniz sularında miqdarca $1,7 \cdot 10^{-10}$ mq/l olur. İcməli sularda isə dəfələrlə az olmalıdır.

Bundan başqa, Xəzər dənizinin müxtəlif sahələrindən su nümunələri götürülərək analiz edilmişdir. Dəniz suyu nümunələrində fenol üzvi birləşmələr və politsiklik aromatik karbohidrogenlər (PAK) təyin edilmişdir. Fenol suda daha yaxşı həll olur. Lakin politsiklik aromatik karbohidrogenlər hidrofobdur və qətranlaşaraq suyun dibinə çökür.

Xəzər dənizinin pirogen və petrogen çirklənməsinə aid kifayət qədər məlumatlar vardır. Ətraf mühitin ekoloji qiymətləndirilməsi məqsədi ilə Xəzər dənizinə yaxın bir neçə ərazidən götürülmüş su nümunələrinin monitorinqi aparılmışdır; Şıxov, Sahil, Bilgəh, Hövsan, Günəşli və digər ərazilərin dəniz sularının kimyəvi tərkibi analiz edilmişdir. Qeyd edildi ki, Neft Emalı Zavodunun tullantı suları

qismən təmizlənmədən sonra Xəzər dənizinə axıdılır. Belə olduğu halda, dəniz sularında toksiki maddələrin miqdarının artması danılmaz fakta çevrilir. Qeyd etmək lazımdır ki, bəzi ərazilərdən su nümunələri dəfələrlə götürülmüş və tədqiq edilmişdir. Cədvəl 4-də bəzi ərazilərdən götürülmüş su nümunələrinin kimyəvi analizlərinin nəticələri verilmişdir.

Cədvəl 4.

Xəzər dənizinin yeddi müxtəlif sahəsindən götürülmüş su nümunələrində fenol üzvi birləşmələrin miqdarı

Fenol, mkq/l	Sahil	Şıxov	Dəniz kənarı park	Günəşli	28 may	Hövsan	Bilgəh
fenol	0.14	0.10	0.14	0.12	0.13	0.16	0.08
o-kresol	0.06	0.02	0.03	0.02	0.04	0.45	0.01
2-nitrofenol	0.16	<0.04	0.04	0.04	0.10	0.12	0.02
2,4-dimetilfenol	0.15	0.02	0.04	0.03	0.11	0.13	0.03
2,4-dixlorofenol	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.03	0.04	0.04
2,6-dixlorfenol	0.11	0.02	0.04	0.12	0.07	0.08	0.06
4-xloro-3-metilfenol	0.21	<0.04	0.05	0.05	0.14	0.06	0.04
2,4,5-TCP	0.09	<0.04	<0.04	0.08	0.07	0.10	0.06
2,4,6-TCP	0.10	<0.04	<0.04	0.09	0.07	0.10	0.06
2,3,4,6-tetraxlorofenol	0.09	<0.04	<0.04	0.08	0.10	0.09	0.07
pentaxlorfenol	0.14	<0.04	<0.04	0.12	0.12	0.16	0.04

Su nümunələrində həmçinin politsiklik aromatik karbohidrogenlər (PAK) də təyin edilmişdir (cədvəl 5). Bəzi su nümunələrində təyin olunan maddələrin yol verilən qatılıq həddi aşılmışdır.

Cədvəl 5.

Xəzər dənizinin dörd müxtəlif sahəsindən götürülmüş su nümunələrində politsiklik aromatik karbohidrogenlərin miqdarı

PAK, mkq/l	Günəşli	Hövsan	Şıxov	Dəniz kənarı
------------	---------	--------	-------	--------------

				park
Naftalin	0.09	0.19	0.07	0.04
Aksentilen	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Asenaften	0.01	0.01	<0.01	0.05
Fluoren	0.04	0.07	0.04	0.07
Fenantren	0.09	0.17	0.06	0.17
Antrasen	0.01	0.01	<0.01	0.01
Fluoranten	0.01	0.01	<0.01	0.01
Piren	0.01	0.01	<0.01	0.01
Benz (a) antrasen	<0.01	0.00	<0.01	0.00
Krezen	0.02	0.01	<0.01	0.01
Benz (b + j + k) fluoranten	0.01	0.03	0.03	0.03
Benz (a) pyren	0.01	0.01	<0.01	0.01
İnden (1,2,3-cd) pyren	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Benz perilen	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Dibenzantrasen	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

Beləliklə, su nümunələrinin çirklənmə dərəcəsini yoxlamaq məqsədilə, Xəzər dənizindən, Xəzəryanı sahələrdən və H.Əliyev adına Neft Emalı Zavodundan su nümunələri götürülərək analiz edilmişdir.

Bütün üzvi mənşəli birləşmələr suda mövcudluğu ilə tam və ya qismən suların çirklənmə səviyyəsini artırır. Yuxarıdakı analizlərin nəticələrinə əsasən qeyd etmək lazımdır ki, sənayenin istehsalat tullantı suları bu baxımdan daha təhlükəlidir. Onlar hədsiz dərəcədə dəniz və çay sularının çirklənməsinə səbəb olur. Qeyd etmək lazımdır ki, temperatur faktoru, çirklənmə dərəcəsi və digər faktorlardan asılı olaraq, su nümunələrində politsiklik aromatik karbohidrogenlərin miqdarı dəyişir. Ümumiyyətlə, su sistemi dinamik sistem olduğundan, nümunələrin göstəriciləri tez-tez dəyişə bilər. Lakin soyuq və isti aylarda su nümunələrində politsiklik aromatik karbohidrogenlər, həmçinin fenol üzvi birləşmələrin miqdarının dəyişməsi müəyyən intervalda olur. Baxılan su nümunələrində politsiklik aromatik karbohidrogenlərin miqdarı normanı çox aşmışdır (xüsusilə naftalinin

timsalında bunu görmək olar). Bu onunla əlaqədardır ki, katalitik krekinq, əsasən də riforminq proseslərində karbohidrogenlərin tsiklləşməsi baş verir, riforminq prosesində əsasən aromatikləşmə baş verir.

Baxılan işdə əsas tədqiqat obyekti kimi hava və su ekosistemləri götürülmüşdür. Hər iki mühitin çirklənməsinə təsir edən amilləri araşdırmaq tədqiqatın əsas istiqaməti olmuşdur. Hazırda hava və su ekosistemlərinin çirklənməsi problemi ciddi qlobal ekoloji problemlərdən ən vacibidir. Hava mühitinin çirklənməsi fonunda istixana effekti, istixana effektinin artması fonunda buzlaqların əriməsinə əsasən şirin su ehtiyatlarının azalması və şirin suların axaraq çirkli sulara qarışması, su ekosisteminin çirklənməsi fonunda isə şirin suya tələbat gün-gündən artmaqdadır. Bu məqsədlə, baxılan dissertasiya işində hava və su mühitlərində baş verən problemlərin həlli yolunda ciddi addımların atılması istiqamətində tədqiqat işləri aparılmışdır. Bildiyimiz kimi, biosferin ekosistemləri bir-biri ilə sıx əlaqədədir və bir ekosistemdə çirklənmə digər ekosistemin də çirklənməsinə səbəb olur. Digər tərəfdən, Azərbaycanda mühüm olan neft sənayesi hava və su ekosistemlərinin hər ikisinin çirklənməsinə səbəb olur. Düzdür, torpaq ekosistemindən də çirklənmələr yan keçmir, lakin torpaq qatı hava və su ekosistemləri ilə müqayisədə az dinamik olduğundan, çirklənmələr bu iki sistemdə özünü daha çox büruzə verir.

Neft Emalı Zavodunda neftin demək olar ki, 85%-i avtomobil sənayesində istifadə olunan yanacağın əldə edilməsinə sərf edildiyindən, neft sənayesi avtonəqliyyat sahəsi ilə çox sıx əlaqədədir. Avtonəqliyyatın havaya vurduğu ziyan (xüsusilə Bakı şəhərində) bu gün ən öndə gedən mənfi təsirlərdən biridir. Ona görə də, avtomobil mühərriklərinin çalışması və yanacağın yanması zamanı əmələ gələn tüstü qazlarının bir çoxu istixana qazlarının formalaşmasında birbaşa iştirak edir, bir hissəsi isə ikinci növ çirklənmələrə səbəb olur. Bu zaman yanacağa qatılan qatqıların ekoloji standartlara cavab verməsi və toksiki təsirə malik olmaması ayrıca məsələdir və ekoloji baxımdan çox önəmlidir. Eyni zamanda, yanacağa qatılan qatqıların minimum həddə tüstüazaldıcılığa malik olması ekoloji baxımdan çox əhəmiyyətlidir. Nəticə etibarilə, avtonəqliyyatdan havaya atılan tüstü

qazlarının mənfi təsirə malik olmaması ekoloji baxımdan çox əhəmiyyətlidir.

Digər tərəfdən, neft emalı sənayesində baş verən kimyəvi proseslər nəticəsində havaya bir çox üzvi və qeyri-üzvi mənşəli birləşmələrlə yanaşı, fenol tipli birləşmələrin daxil olması da ciddi ekoloji problemlərə yol açır. Fenol toksiki təsirli maddə olduğundan, onun havada və suda olması çox təhlükəlidir. Xüsusilə burada neft-kimya sənayesinin tullantı sularının su ekosisteminin flora-faunasına mənfi təsirini qeyd etmək yerinə düşər.

Daha sonra isə tullantı sularından toksiki təsirli fenolun nano texnoloji üsullardan istifadə etməklə təmizlənməsinə baxılacaqdır. Baxdığımız halda, tullantı sularından fenol üzvi birləşmələrin nano yanaşmalardan istifadə etməklə təmizlənməsi üsullarının perspektivliyindən bəhs ediləcəkdir.

Bu məqsədlə, tədqiqatlarda ölçüsü 10-30 nm arasında olan rutil fazaya malik TiO_2 nanohissəciklərindən istifadə edilmişdir.

Fenolun tullantı sularından TiO_2 nanohissəcikləri iştirakında fotokimyəvi parçalanmasının tədqiqi

Bu bölmədə TiO_2 nanohissəciklərinin fotokatalitik xüsusiyyətləri tədqiq edilmişdir. TiO_2 nanohissəciklərinin işıq udma xüsusiyyətləri tədqiq edilmiş və bu xüsusiyyətinə görə ondan fotokatalitik reaksiyalarda geniş istifadə edilmişdir. Müxtəlif sistemlərdən istifadə etməklə 10-30 nm ölçülü TiO_2 nanohissəciklərinin ultrabənövşəyi şüalanma altında fotokatalitik reaksiyaları həyata keçirilmişdir. 99% çıxımla fenolun fotokimyəvi parçalanmasına nail olunmuşdur.

Fotokatalitik xüsusiyyətə malik TiO_2 kimyəvi reaksiyalarda geniş istifadə edilir; o müxtəlif üsullarla alınır. Onun kimyəvi reaksiyalar zamanı rekombinasiyası baş verir və fotokatalitik xüsusiyyətləri zəifləyir. Bu problemin həlli üçün müxtəlif üsullar: nanostruktur quruluşların yaranması, oksigen azlığı (elektroakseptorluğuna görə), kimyəvi legirlənmə, səthi sensibilizasiya, nanokompozitlərdən istifadə əsasında TiO_2 nanohissəciklərindən geniş istifadə edilir.

Bizə qədər TiO_2 səthinə gümüş, qızıl, platin kimi qiymətli metalların çökməsi üsulu ilə onun fotokatalitik effektivliyinin artmasına

əsasən su mühitində üzvi mənşəli toksiki birləşmələrin parçalanması həyata keçirilmişdir. Baxılan bu reaksiyalar heterogen fotokataliz reaksiyalarıdır. Heterogen fotokataliz-ötürülən oksidləşmə prosesidir. Bu proses əsasında hava və su mühitində geniş miqyasda çirkləndirici maddələrin parçalanması və ya dağıdılması baş vermişdir. İndiyədək “Degussa P25” (80% anataz və 20% rutil fazadan ibarət TiO_2 suspenziyası) iştirakında fenolun fotokatalitik oksidləşməsi və ya minerallaşması aparılmışdır. Anataz formalı titan 4-oksidi ilə aparılan reaksiyalara ədəbiyyat məlumatlarında çox rast gəlinir. Hesab edilir ki, onun qarışıq formasından (anataz ilə birləşmə) istifadə daha səmərəlidir. Tədqiqatlar zamanı ölçüsü 42,39 nm olan anataz formaya malik TiO_2 modifikasiyasından istifadə edilmişdir. XRD analizi əsasında tetraqonal quruluşlu modifikasiyanın anataz formaya malik olması müəyyən edilmişdir. Anataz formaya malik TiO_2 -nin analizindən alınan əyrilər XRD cihazının biblioqrafik məlumatları ilə tam üst-üstə düşmüşdür.

Bizim tərəfimizdən isə rutil fazalı TiO_2 nanohissəciklərindən istifadə edilmişdir. Bu modifikasiya yüksək temperatura daha davamlıdır. Bildiyimiz kimi, təbiətdə ən çox rutil fazalı titan 4-oksidi rast gəlinir, o yer kürəsində ən çox yayılmış mineraldır. Bu baxımdan, iqtisadi baxımdan rutil fazalı titan 4-oksidi səmərəli və asan əldə edilən olduğundan, ondan reaksiyalarda istifadə etmək daha məqsədə uyğundur. Həmçinin, ekoloji baxımdan da bu maddə qeyri-toksikidir. Deməli, ekoloji problemlərin həllində ondan istifadə etmək məqsədəuyğundur. Buna görə də, TiO_2 hazırda dünyada çox tələbatlı maddədir. Rutil fazalı TiO_2 modifikasiyadan fotokatalitik reaksiyalarda geniş istifadə edilməmişdir, buna aid məlumatlar demək olar ki, yoxdur.

TiO_2 -nin “Degussa” qarışığıyla reaksiya tam fərqli şəraitdə getmişdir. Fotokimyəvi parçalanma yüksək təzyiqli iki civə lampaların: 254 nm (15Vt) və 365 nm (400Vt) iştirakında aparılmışdır. Parçalanma prosesinə qarışdırılma sürəti, fenolun başlanğıc qatılığı, götürülən katalizatorun miqdarı, suspenziyanın və mühitin pH-ı, işığın intensivliyi və digər faktorların təsiri də öyrənilmişdir. Bu parametrlər fenolun sürətli və tam parçalanmasında optimal şəraitin tapılması üçün öyrənilmişdir. Kinetik tədqiqatlar 32°C temperaturda fenolun

qatılığının 2,5-25 mq/l olduğu halda aparılmışdır. Proses spiral reaktorda daimi işıq selinin altında aparılmışdır. Qeyd etmək lazımdır ki, prosesin effektivliyi eksperimentin aparılmasından çox asılıdır. Reaksiyada TiO_2 0,1-1 q/l qatılıq aralığında götürülmüş, suspenziyanın pH-ı isə 3-9 arasında olmuşdur. Prosesdə millivolt (mV) ilə mühitin pH arasındakı asılılıq da öyrənilmişdir.

Tərəfimizdən TiO_2 nanohissəciklərinin tədqiqi və UB şüalanma əsasında fenolun fotokimyəvi parçalanma reaksiyaları həyata keçirilmişdir. Bizim baxdığımız halda, ilk öncə müxtəlif qatılıqlı fenol məhlulları hazırlanmış və onlar əsasında fotokimyəvi reaksiyalara baxılmışdır. Reaksiyalarda 0,05 qram TiO_2 nanohissəciklərindən istifadə edilmişdir. Qeyd etmək lazımdır ki, əvvəl çox qatı fenol məhlulları ilə reaksiyalar aparılmışdır. Bu məqsədlə, qatılığı 5 və 10 q/l olan fenol məhlulları götürülmüş və onların TiO_2 nanohissəcikləri ilə reaksiyaları ultrabənövşəyi şüalanma iştirakında aparılmışdır. Müxtəlif qatılıqlarda fenol məhlulları götürməkdə məqsəd, TiO_2 nanohissəciklərinin hansı qatılıqda fenol məhluluna effektiv təsir göstərəcəyini təyin etməkdən ibarət olmuşdur. Bu zaman yüksək həssaslığa malik olan “Varian Cary 50” spektrofotometrində yuxarı qatılıqlı fenol məhlullarının fotokimyəvi reaksiyadan sonra alınan qarışığı cihazın şkalasından kənar siqnallar vermişdir. Yüksək xətanın alınması o deməkdir ki, böyük qatılıqlarda fenol məhlullarında fotokimyəvi reaksiyanın getməsi üçün TiO_2 nanohissəciklərinin də qatılığını artırmaq lazımdır. Belə olduqda isə, suspenziya şəklində alınan məhlulu həssas spektrofotometrə çəkmək qeyri-mümkün olur. 10 q/l fenol məhlulu ilə 0,05 qram TiO_2 nanohissəcikləri arasında fotokimyəvi parçalanma demək olar ki, baş verməmişdir; bu zaman yalnız 0,01% fenolun fotokimyəvi parçalanması baş vermişdir.

Daha sonra 5 q/l fenol məhlulunun əsasında tədqiqatlar davam etdirilmişdir. Bu zaman da TiO_2 nanohissəcikləri iştirakında fenolun fotokimyəvi parçalanması çox az olmuşdur. Prosesdə 5 q/l fenol məhlulunun fotokimyəvi parçalanmasından sonra məhlulda 92% fenol qalmışdır, bu isə o deməkdir ki, yalnız 8% fenol fotokimyəvi parçalanmaya uğramışdır. Qatı məhlullarda TiO_2 nanohissəciklərinin aqreqasiyası baş verdiyindən dissosiasiya və ya parçalanma zəif gedir.

Lakin duru fenol məhlullarında TiO_2 nanohissəcikləri iştirakında fotokimyəvi parçalanma daha effektiv şəkildə getmişdir. Bu məqsədlə, 1 mq/l fenol məhlulundan istifadə edilmişdir.

Ölçüləri 10-30 nm arasında olan TiO_2 nanohissəcikləri və UB şüalanma əsasında fenolun fotokimyəvi parçalanması prosesinə baxılmışdır. UB şüalanma iştirakında rutil fazalı TiO_2 nanohissəciklərindən istifadə etməklə fenolun 99% fotokimyəvi parçalanması baş vermişdir (cədvəl 6).

Qeyd etmək lazımdır ki, eyni reaksiya bir saat müddətinə deyil, beş saat müddətində aparıldıqda cədvəl 6-da göstərilən fenol törəmələrinin miqdarı kəskin azalmışdır. Bu onunla izah edilir ki, fotokimyəvi prosesin getdiyi zaman ilə reaksiya qarışığındakı maddələrin parçalanması xətti asılıdır. Yəni, proses nə qədər uzanarsa, parçalanma məhsulları da o qədər çox olar.

Cədvəl 6.

1 mq/l fenol+ TiO_2 qarışığında fotokimyəvi prosesdən sonra alınan reaksiya qarışığının analizinin nəticələri

Maddələr	Çıxım (mq/l ilə)
Fenol	10,0
o-krezol	4,8
m+p-metilfenol	4,9
2-nitrofenol	0,5
2,4-dimetilfenol	2,5
2,6-dixlorfenol	1,2
4-xloro-3-metilfenol	0,9
2,4,5-TCP	1,2
2,4,6-TCP	1,7
2,3,4,6-tetraxlorofenol	0,0
pentaxlorfenol	0,0

Fotokimyəvi prosesdən sonra məhlulda qalan fenolun 1 mq-dan 10 mq-a qədər azalması müşahidə edilmişdir, bu isə fenolun 99% parçalanması deməkdir.

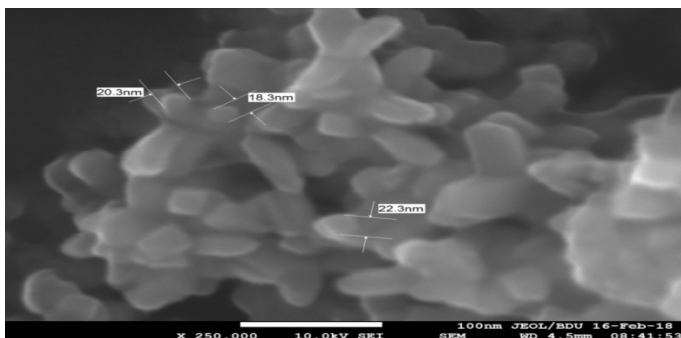
Qrafen oksid və TiO_2 nanohissəcikləri ($\text{GO}+\text{TiO}_2$), eləcə də Al_2O_3 nanohissəcikləri iştirakında 2 mq/l fenol məhlulunun fotokimyəvi reaksiyalarına baxılmışdır. Bunun üçün 0,05 qram qrafen oksid (GO) nanohissəcikləri və 0,05 qram TiO_2 nanohissəcikləri 10 ml distillə suyunda tam qarışdırıldıqdan sonra alınan məhluldan 5 ml götürülmüş və

20 ml 2 mq/l fenol məhluluna (ümumilikdə 25ml) əlavə edilmişdir. Fenolun fotokimyəvi parçalanması üçün ilkin olaraq, $\text{GO}+\text{TiO}_2$ sistemindən istifadə edilmişdir. Bu qarışıq bir saat müddətində UB şüalanma altında şüalandırılmışdır. Baxılan prosesdə fenolun fotokimyəvi parçalanması 40,8% təşkil etmişdir.

İkinci sistem kimi suda həll edilmiş 0,05 qram Al_2O_3 nanohissəciklərinin 5 ml məhlulu hazırlanmış və ümumi həcmi 20 ml olan 2 mq/l fenol məhluluna əlavə edilmişdir. Al_2O_3 nanohissəcikləri və ultrabənövşəyi şüalanma iştirakında aparılan reaksiyada TiO_2 nanohissəcikləri ilə aparılan reaksiyadan fərqli olaraq, fotokimyəvi reaksiya baş verməmişdir. Ultrabənövşəyi şüaların iştirakında baş verən fotokimyəvi reaksiya zamanı Al_2O_3 nanohissəciklərinin prosesin ilk anlarından etibarən reaksiya kolbasının dibinə çökməsi müşahidə edilmişdir. Beləliklə, burada prosesin getməməsi haqda fikir söyləmək olar. Bu hal Al_2O_3 nanohissəciklərinin fotokatalitik xüsusiyyətə malik olmamasının təzahürüdür.

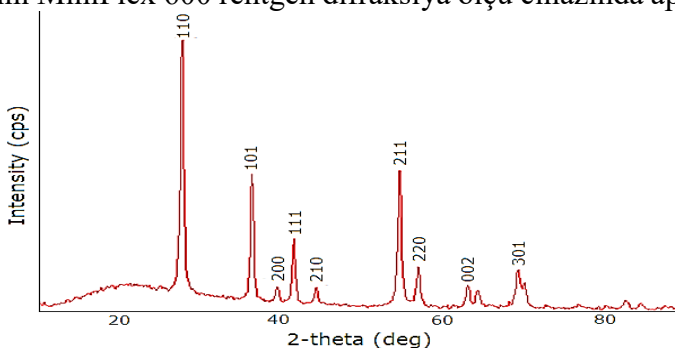
Prosesdəki TiO_2 nanohissəciklərinin SEM analizi JEOL JSM-7600F(15kV gərginlik, SEI rejimində) cihazında aparılmış və aşağıda analizin nəticəsi göstərilmişdir (şəkil 3). TiO_2 nanohissəciklərinin ölçüləri 10-30 nm arasında olmuşdur. Nəticələr XRD analizi ilə təsdiqlənmişdir (şəkil 4).

Rutil fazaya malik TiO_2 nanohissəciklərinin kristallığı və təmizliyi XRD metodu ilə təyini MiniFlex 600 rentgen difraksiyon ölçü cihazında aparılmışdır. Tədqiq olunan nanokompozisiya materiallarının rentgen quruluş analizinin qrafikləri Rigaku Mini Flex 600 spowder difraktometrində qeydə alınmışdır. Mis anodlu rentgen borusu ($\text{Cu-K}\alpha$ radiation, 30 kV and mA)otaq temperaturunda difraksiya spektrlərinin çəkilməsində istifadə olunmuşdur. Bu spektrlər $2\theta = 20^\circ\text{-}80^\circ$ diskret artım rejimində $\Delta 2\theta = 0.05^\circ$ alınmış və təsiretmə müddəti $\tau=5$ saniyə olmuşdur.



Şəkil 3. TiO_2 nanohissəciklərinin SEM analizinin görünüşü

TiO_2 nanohissəciklərinin kristallığı və təmizliyinin XRD metodu ilə təyini MiniFlex 600 rentgen difraksiya ölçü cihazında aparılmışdır.

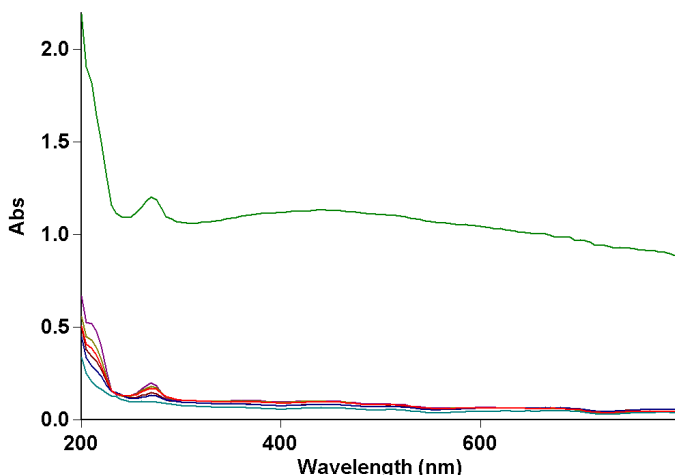


Şəkil 4. Rutil fazaya malik TiO_2 nanohissəciklərinin rentgen quruluş analizi (XRD)

TiO_2 nanohissəciklərinin XRD spektrləri şəkil 5.2-də göstərilmişdir. Bütün zirvələrdəki nöqtələr həssaslıqla yoxlanılmış və TiO_2 nanohissəcikləri rutil fazaya uyğun olmuşdur. Şerrer metoduna uyğun olaraq difraksiya nöqtəsinə (101) uyğun olaraq, TiO_2 -nin orta ölçüsü 10,3 olmuş, kristalların xüsusi səth sahəsi $159,6 \text{ m}^2/\text{q}$ təşkil etmişdir. TiO_2 nanohissəcikləri üçün siqnallar $27,90^\circ$ (110), $36,01^\circ$ (101), $41,58^\circ$ (111), $54,71^\circ$ (211) səviyyəsində xarakterik zirvələrə malik olmuşdur.

Proses üçün 1 mq/l fenol məhlulundan 20 ml götürülmüş, içərisinə 0,05 mq ağ TiO_2 nanohissəcikləri olan 5 ml məhlul (25 ml) əlavə edilmiş və UB şüalanma iştirakında bu məhlulun fotokimyəvi

parçalanması aparılmışdır. Proses bir saat davam etmişdir. Prosesdən sonra reaksiya məhsulunun kütlə xromatoqrafiyasına əsasən miqdarı analizi aparılmış, fenolun fotokimyəvi parçalanması 99% olmuşdur. Aşağıda şəkil 5-də 1mq/l fenol məhlulu və TiO₂ nanohissəciklərindən ibarət sistemin fotokimyəvi prosesdən sonra UB spektri göstərilmişdir.



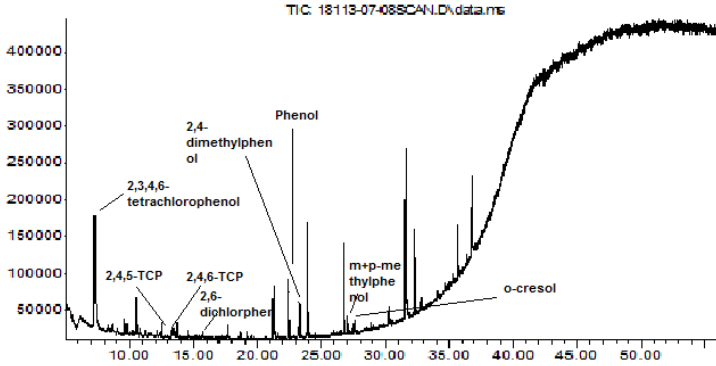
Şəkil 5. 1mq/l fenol məhlulu və TiO₂ nanohissəciklərindən ibarət sistemin fotokimyəvi prosesdən sonra UB spektri

Qeyd: yaşıl xətt-fenol məhlulunun fotokimyəvi reaksiyadan qabaq çəkilən əyri; mavi xətt- fotokimyəvi reaksiyadan 1 saat sonra çəkilən əyridir.

Şəkil 5-dən göründüyü kimi, fenolun qatılığı (alınan qabarıqlığın getdikcə azalmasına əsasən bunu görmək olar) yaşıl xəttə mavi xəttə doğru kəskin azalmışdır. Belə ki, sahənin fenol üçün xarakterik olan 270 nm diapazonunda yaşıl əyridə kəskin qabarma müşahidə olunduğu halda, zaman keçdikcə mavi əyridə bu qabarma demək olar ki, müşahidə edilməmişdir. Bu isə reaksiya qarışığında fenolun miqdarının kəskin azalması ilə izah edilir.

Prosesdən sonra tədqiq edilən reaksiya qarışığının xromatoqramının ümumi görünüşü isə şəkil 6-da göstərilmişdir. Bu şəkildə cədvəl 6-ya müvafiq olaraq, reaksiya qarışığında olan maddələrin hər birinin adları qeyd edilmişdir.

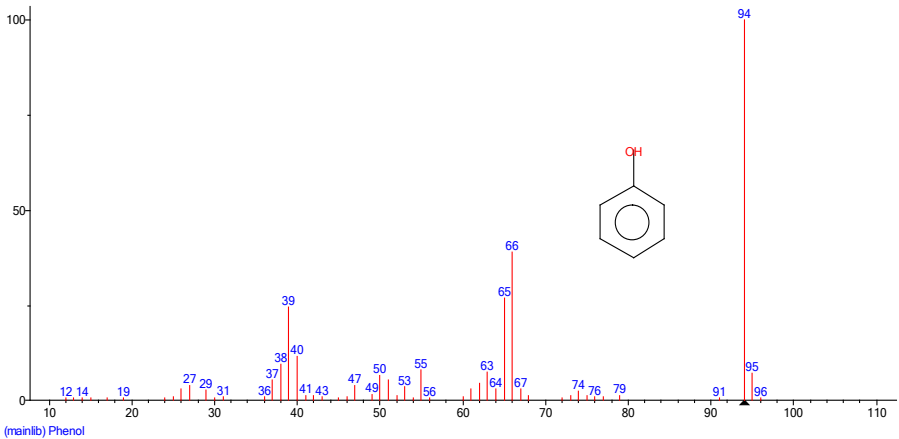
Abundance



Time-->

Şəkil 6. 1mq/l fenol məhlulu+TiO₂ reaksiyasından sonra qarışığın xromatoqramının ümumi görünüşü

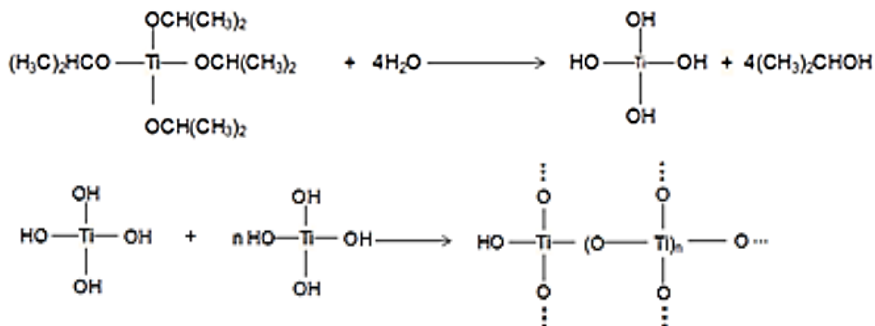
Fotokimyəvi parçalanmadan sonra alınan maddələrdən bəzilərinin molekulyar spektrləri (MS) göstərilmişdir. MS spektrlər fotokimyəvi parçalanmadan sonra reaksiya qarışığında olan maddələrin molekulyar kütləsinə əsasən mövcudluğu haqqında məlumat verir (şəkil 7).



Şəkil 7. Fenolun molekulyar spektri

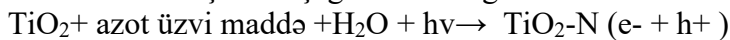
Prosesdə istifadə edilən TiO₂ nanohissəcikləri (IV) titan izopropoksidin zol-gel metoduna əsasən sintez edilmişdir. Proses (IV) titan izopropoksidin hidrolizinə əsasən Ti(OH)₄-in əmələ gəlməsi ilə getmişdir. Ti-O-Ti rabitəsinin qırılması hidroliz dərəcəsinin aşağı olması

ilə baş vermiş və nəticədə $\text{Ti}(\text{OH})_4$ parçalanmasına əsasən nanohissəciklər əmələ gəlmişdir. Reaksiyadan alınmış TiO_2 nanohissəciklərindən fotokimyəvi reaksiyaların aparılması üçün istifadə edilmişdir. Hər bir prosesdə TiO_2 az miqdarda istifadə edilmişdir. Reaksiyanın gedişi aşağıdakı kimi göstərilmişdir.



Eyni proses sistemdə azot saxlayan maddələr iştirakında da aparılmışdır. Proses üçün 1mq/l fenol məhlulundan 20 ml götürülmüş, içərisinə 0,05 mq ağ TiO_2 nanohissəcikləri və 0,05 mq metil3-aminokrotonat əlavə edilmişdir. 10-30 nm TiO_2 nanohissəcikləri və metil3-aminokrotonat iştirakında 1mq/l fenolun fotokimyəvi parçalanması 60% olmuşdur (cədvəl 7). 10-20 nm TiO_2 iştirakında isə fotokimyəvi parçalanma 80%-dək olmuşdur. Bu zaman fotokimyəvi prosesi UB sahədən görünən sahəyədək uzatmaq mümkün olmuşdur. Bu hal isə baxılan işin praktiki əhəmiyyətini artırmağa təkan verir.

Ehtimal olunur ki, fotokimyəvi parçalanma prosesində azot tərkibli üzvi birləşmə, TiO_2 nanohissəcikləri və UB şüalanma iştirakında fenolun oksidləşməsi aşağıdakı kimi gedir:



Fenol+OH. → oksidləşmə məhsulları (görünən sahə)

Fenol + (e^-) → oksidləşmə məhsulları (görünən sahə)

Fenol + (h^+) → oksidləşmə məhsulları (görünən sahə)

Cədvəl 7.

1 mq/l fenol+metil3-aminokrotonat+ TiO_2 qarışığında fotokimyəvi prosedən sonra reaksiya qarışığının analizinin nəticələri

Maddələr	(mq/l)
----------	--------

Fenol	0,40
o-krezol	0,62
m+p-metilfenol	0,54
2-nitrofenol	0,20
2,4-dimetilfenol	0,90
2,6-dixlorfenol	0,48
4-xloro-3-metilfenol	0,36
2,4,5-TCP	0,48
2,4,6-TCP	0,66
2,3,4,6-tetraxlorfenol	0,00
Pentaxlorfenol	0,00

Prosesdə azot atomlarının çoxluğu günəş şüalarını udmasına əsasən fotokimyəvi parçalanmanın UB sahədən görünən sahəyə keçməsinə təmin edir. Bu baxımdan, tullantı sularının maksimum dərəcədə təmizlənməsi metodlarının işlənilib hazırlanması və oradakı toksiki maddələrin yox olması çox önəmlidir. Tərəfimizdən təqdim olunan tədqiqat işinin digər elmi işlərdən əsas fərqi sintez olunan TiO_2 nanohissəciklərinin rutil fazaya malik olmasından ibarət olmuşdur. Rutil fazaya təbiətdə daha çox rast gəlinir, asan əldə ediləndir və toksiklik xüsusiyyətinə malik deyildir. Prosesin üstünlüyü isə ondan ibarətdir ki, daha sadə bir üsuldən istifadə etməklə UB şüalanma iştirakında fotoliz reaksiyası bir saat getmiş və 99% fenolun parçalanmasına nail olunmuşdur. Karbon, azot və oksigen elementlərinin elektron quruluşları yaxın olduğundan, nəzəri cəhətdən karbon və azot saxlayan sistemlərdə TiO_2 nanohissəciklərinin fotokatalitik xüsusiyyətinin necə dəyişməsi çox maraqlıdır. Ədəbiyyatda karbonlu sistemlərdə aparılan fotokimyəvi reaksiyalara dair elmi araşdırmalar vardır. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, karbonlu sistemlərə nisbətən azotlu sistemlər ilə elmi tədqiqatlara daha çox rast gəlinir. Bu baxımdan, tərəfimizdən hər iki sistemdən istifadə etməklə fotokimyəvi reaksiyalara baxılmışdır.

Məlumdur ki, TiO_2 nanohissəcikləri ilə birlikdə azot saxlayan birləşmələrdən istifadə etdikdə, belə sistemlərdə proses ultrabənövşəyi şüalanma diapazonundan görünən şüalanma diapazonuna qədər uzanır. Nəticədə görünən sahədə azotlu birləşmə və TiO_2 nanohissəcikləri iştirakında fotokimyəvi reaksiyalar baş verir. Görünən sahədə

fotokimyəvi reaksiyaların getməsi üçün TiO_2 nanohissəcikləri həyəcənlanmış halda olmalıdır. TiO_2 nanohissəcikləri yalnız UB şüalanma zonasında ($A < 387 \text{ nm}$) həyəcanlanır və görünən sahədə bu nanohissəciklərlə ($A < 400 \text{ nm}$) heç bir reaksiyalar baş vermir. TiO_2 birləşməsində Ti-O arasındakı rabitə enerjisi yüksək olduğundan, UB şüalar TiO_2 -nin həyəcanlanmasına səbəb olur. Görünən sahədə gedən reaksiyaların səbəbi isə azotlu birləşmə və TiO_2 sistemlərində Ti-N arasındakı rabitə enerjisinin Ti-O arasındakı rabitə enerjisindən kiçik olması ilə əlaqədirdir. Ona görə də, reaksiya gedən sistemdə azot saxlayan maddə olduqda fotokimyəvi reaksiyanı görünən sahəyədək uzatmaq mümkün olur.

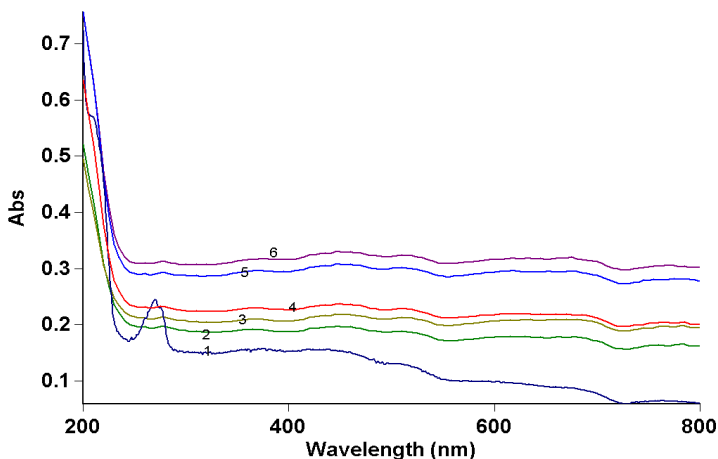
Tərəfimizdən tərkibində həm karbon, həm də azot saxlayan yeni üzvi birləşmədən: etil-3,3,5,5-tetrasiano-2-hidroksi-2-metil-4,6-difenil tsikloheksan karboksilatdan istifadə etməklə 52% fenolun fotokimyəvi parçalanmasına nail olunmuşdur. Alınmış yeni maddənin qeyri-toksikiliyini və tibbdə istifadə imkanlarını nəzərə alaraq ondan və TiO_2 nanohissəciklərindən istifadə etməklə fenolun fotokimyəvi parçalanması reaksiyası tədqiq edilmişdir. Lakin ən yaxşı nəticə metil3-aminokrotonat götürüldüyü halda baş vermişdir. Metil3-aminokrotonatın iştirakında prosesin gedişi belə olmuşdur:

Fenol+C+N+ TiO_2 sistemində reaksiyanın aparılması üçün 10 ml distillə edilmiş suda 0,05 qram TiO_2 nanohissəciklərinin həll olmuş qarışığı hazırlanmışdır. Bu qarışıqdan 5 ml götürülərək 20 ml fenol məhluluna (ümumi 25 ml) əlavə edilmiş və sonra üzərinə 0,05 q metil 3-aminokrotonat əlavə edilmişdir. Reaksiya qarışığı bir saat müddətində ultrabənövşəyi (UB) şüalanma iştirakında aparılmış və reaksiya qarışığı fotokimyəvi parçalanmaya məruz qalmışdır. Fotokimyəvi prosesindən sonra UB şüalandırıcı cihazda reaksiya məhlulunun adsorbsiya əmsalının dalğa uzunluğundan asılılığı çəkilmişdir. Prosesdən sonra fenolun fotokimyəvi parçalanması tədqiq edilmiş və 60% təşkil etmişdir. Qeyd etmək lazımdır ki, TiO_2 nanohissəciklərinin ölçüləri 10-20 nm və 10-30 nm (bəzən 10-32 nm) arasında olduğu hallarda gedən fotokimyəvi reaksiyalara da ayrı-ayrılıqda baxılmışdır. Birinci halda prosesdə fotokimyəvi parçalanma 80% getmiş, ikinci halda isə 60% olmuşdur. Buradan belə qənaətə gəlmək olar ki, TiO_2 nanohissəciklərinin ölçüləri kiçik olduqda fotokatalitik xüsusiyyətləri daha effektiv olur. Bu onunla

izah edilir ki, aktiv toqquşmaların sayı çox olur və reaksiya daha intensiv baş verir.

Digər tərəfdən, UB şüalanma əsasında karbon və azot saxlayan sistemlərdə fotokimyəvi parçalanma reaksiyaları getdikdə onun görünən oblastadək uzanması baş verir. Bu isə prosesin praktiki əhəmiyyətini artırır və praktikada bu kimi reaksiyalardan UB şüalanma iştirakında deyil, günəş işığı altında istifadə etməyə imkan verir. Baxdığımız halda, TiO_2 fotokatalizatoru rentgen difraksiyası metodu ilə (XRD), tədqiq edilmişdir. Bundan başqa, ədəbiyyatda müxtəlif fotokatalizatorların rentgen fotoelektron spektroskopiyası (XPS), qravimetrik-diferensial istilik analizi (TG-DTA), UB-görünən (UV-Vis) və əks-spektr metodu (UV-Vis-DRS) ilə tədqiqinə dair elmi araşdırmalar vardır. Baxılan azotlu birləşmələrin fotokatalitik fəaliyyəti UB və ya günəş şüalarının altında həyacanlanması ilə təsdiqlənmişdir. Bu maddələr TiO_2 ilə doping edildikdə molekulda elektron quruluşlarının ($2p_e^-$) yaxın olmasına əsasən oksigenin azalması və molekulda azot atomlarının çoxalması hesabına güclü günəş şüalarını udması baş verir. Buna əsasən də $\text{C}+\text{N}+\text{TiO}_2$ sistemlərində fotokatalitik həyacanlanma UB şüalanmadan görünən fazayadək keçə bilir. Aşağıda fenol+metil3-aminokrotonat+ TiO_2 sistemi üçün fotokimyəvi şüalanmasının müqayisəli xarakteristikası verilmişdir (şəkil 8).

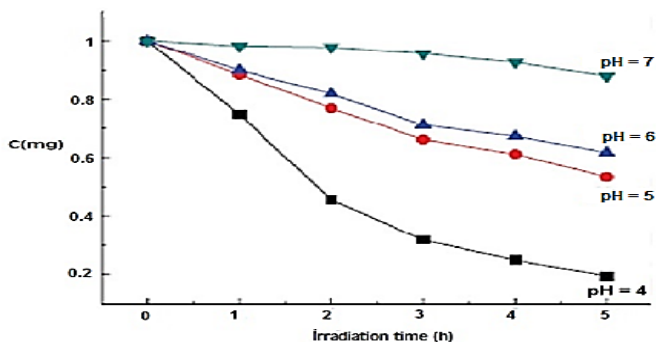
Fotokimyəvi parçalanma prosesindən sonra alınan əyrilərin müqayisəsinə əsasən müəyyən zaman həddlərində get-gedə 270 nm sahədə fenol üçün xarakterik olan qabartılar azalır, bu hal isə fenolun getdikcə fotokimyəvi parçalanmasından xəbər verir. Fotokimyəvi parçalanmadan sonra kütlə xromotoqrafiyasına əsasən fenolun miqdarı analizi aparılmış və nəticələr təsdiqlənmişdir.



Şəkil 8. Fenol+metil3-aminokrotonat+TiO₂ sistemi üçün fotokimyəvi şüalanmaya əsasən spektrlərinin müqayisəsi

- 1 əyrisi- fotokimyəvi prosedən qabaq;
- 2 əyrisi - fotokimyəvi prosesin 60-cı dəqiqəsində;
- 3 əyrisi - fotokimyəvi prosesin 55-ci dəqiqəsində;
- 4 əyrisi- fotokimyəvi prosesin 50-ci dəqiqəsində;
- 5 əyrisi fotokimyəvi prosesin 45-ci dəqiqəsində;
- 6 əyrisi- fotokimyəvi prosesin 40-cı dəqiqəsində çəkilmişdir.

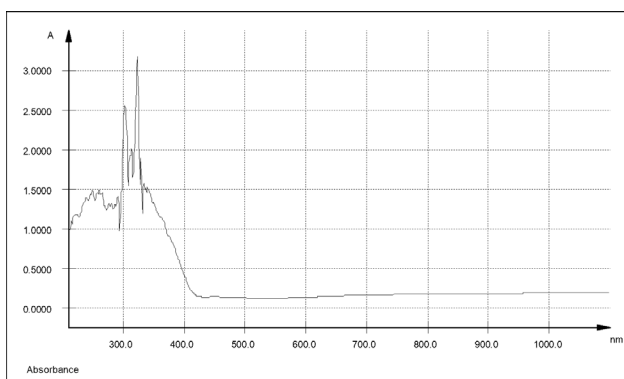
Fotokimyəvi reaksiyanın gedişi zamanı mühitin pH-ı da təyin edilmişdir. 1 mq/l fenol məhlulunun pH-nın dəyişməsi “PHS-25” cihazı ilə təyin edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, TiO₂+ +fenol+metil3-aminokrotonat məhlulunun parçalanması turş mühitdə daha yaxşı gedir. Proses üçün ən optimal hal pH=4 qiymətində olmuşdur. Şəkil 9-da fenol məhlulunun fotokimyəvi dissosiasiyasının mühitin pH-dan asılılığı göstərilmişdir.



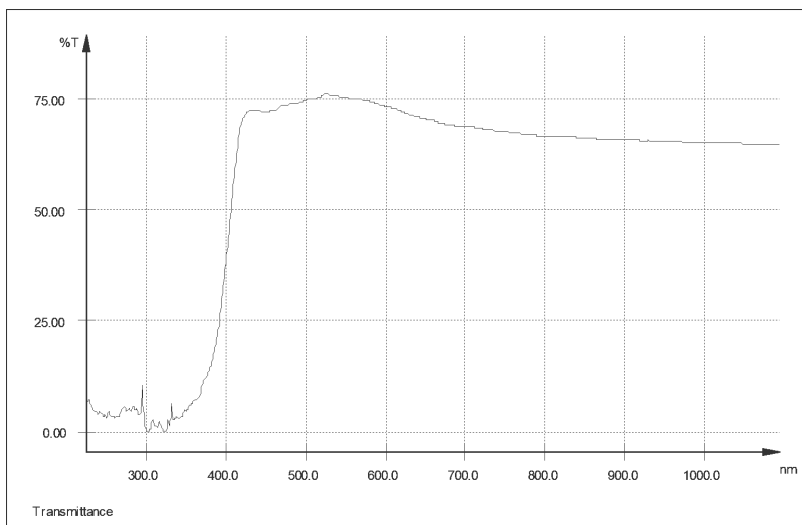
Şəkil 9. 1mq/l fenol+TiO₂+metil3-aminokrotonat sistemində müxtəlif pH-da şüalanmanın zamandan asılılığı

Hesab edilir ki, qələvi mühidə fenol quruluşunu dəyişərək başqa formaya keçir və belə olan halda fenol molekulunun dağılması çətinləşir. Lakin turş mühidə hidrosil qrupu ilə əlaqəli olan benzol nüvəsindən bu funksional qrupu qoparmaq nisbətən asan olur və nəticədə fenol molekulunun dağılması baş verir.

Qeyd etmək lazımdır ki, istər anataz, istərsə də rutil fazaya malik olan TiO₂ nanohissəciklərinin fotokatalitik xüsusiyyətləri birmənalı olaraq turş mühidə daha aktivdir. Rutil fazaya malik nanohissəciklərin işıq udması və işıq şüalandırması aşağıdakı şəkillərdə göstərilmişdir (şəkil 10 və şəkil 11).



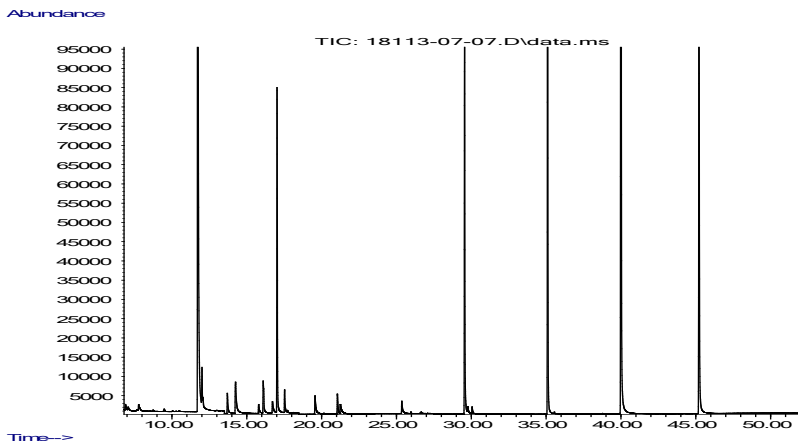
Şəkil 10. Rutil fazaya malik TiO₂ nanohissəciklərinin işıq udması spektri



Şəkil 11. Rutil fazaya malik TiO_2 nanohisəciklərinin işıq şüalandırması spektri

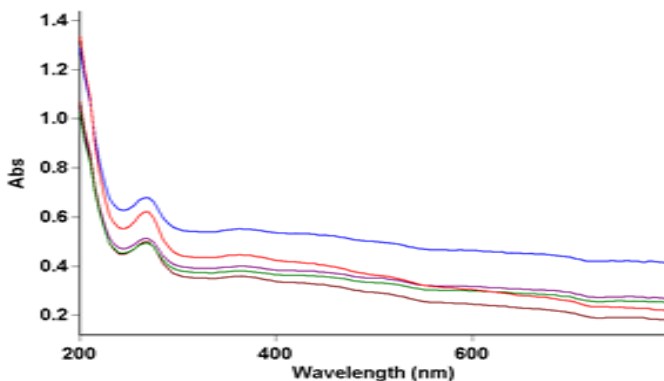
Spektrlər “Specord 250” spektrofotometrində çəkilmişdir. Rutil fazaya malik TiO_2 nanohisəciklərinin udma və şüalanma spektrlərinin hər ikisi də göstərilmişdir. Şəkillərdən görünür ki, TiO_2 nanohisəciklərinin UB şüalanmasından sonra 300-350 nm dalğa uzunluqlarında TiO_2 üçün ən yüksək zirvələr alınmışdır. Bu dalğa uzunluğundan başlayaraq (350 nm) yuxarı rəqəmlərdə isə UB spektrinin emisiyası kəskin şəkildə artır.

Prosesdə fenolun parçalanmasının miqdarı analizi 6890N qaz xromatoqrafı ilə təchiz olunmuş yüksək effektiv Agilent 5975 kütlə-selektiv detektorunda aparılmışdır. Fotokimyəvi prosesdən sonra reaksiya qarışığı qaz xromatoqrafiyalı kütlə spektroskopiyasına əsasən analiz edilmiş və alınan xromatoqramın ümumi görünüşü aşağıdakı şəkil 12-də göstərilmişdir.



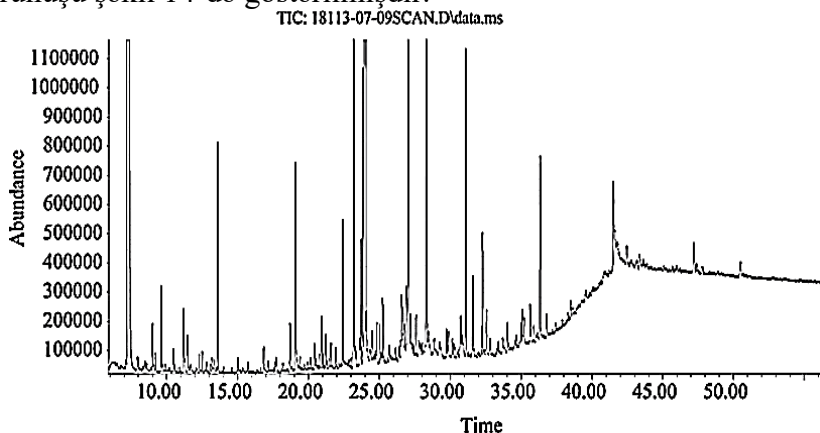
Şəkil 12.1mq/l fenol+metil3-aminokrotonat+TiO₂ reaksiyasından sonra qarışığın xromatoqramının ümumi görünüşü

Xəzər dənizinin Şıxov və Dənizkənarı Milli Park ərazilərindən götürülmüş dəniz sularında fenolun fotokatalitik parçalanmasına baxılmışdır. Proses yuxarıda getdiyi kimi, bir saat müddətində tədqiq edilmişdir. Məlumdur ki, dəniz sularının tərkibi çox komponentlidir və daha çox üzvi komponentlərlə zəngin olur, ona görə də fenolun parçalanmasının tam getməsi üçün hesab edilir ki, daha uzun zaman gərəkdir. Lakin müqayisə xarakterli tədqiqatlar olduğundan, burada da proses digər proseslərdə olduğu kimi bir saat ərzində aparılmışdır. Fotokimyəvi prosesdən sonra alınan əyrilər şəkil 13-dəki kimi olmuşdur.



Şəkil 13. Dəniz suyu nümunəsi üçün fotokimyəvi prosesdən sonra spektrofotometrə alınan əyrilər

Bundan başqa, dəniz suyu nümunəsində də TiO_2 nanohissəcikləri iştirakında fenolun fotokimyəvi parçalanması tədqiq edilmişdir. Dəniz suyu nümunəsinin xromatoqramının ümumi görünüşü şəkil 14-də göstərilmişdir.



Şəkil 14. Dəniz suyu nümunəsinin xromatoqramının ümumi görünüşü

Alınan spektrdən göründüyü kimi, müxtəlif zamanlarda alınan siqnallar dəniz suyu nümunəsində bir çox maddənin olmasından xəbər verir.

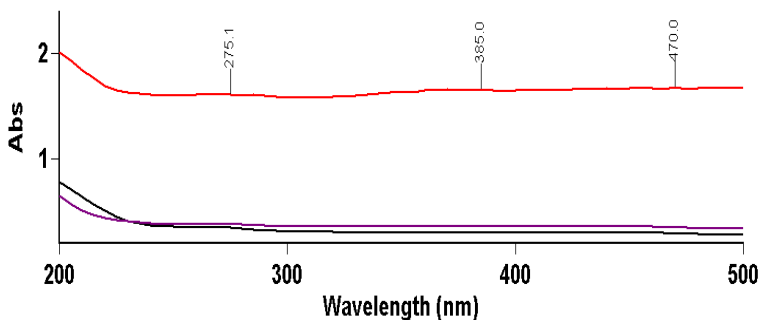
Məlum olmuşdur ki, bir saat müddətində dəniz suyunda fenolun fotokimyəvi parçalanması 38-40% təşkil edir. Dəniz suyunda fenolun az çıxımla parçalanmasına bir çox faktorlar təsir edir. Burada temperatur, pH faktoru və ən əsası orada mövcud olan maddələrin müxtəlifliyi və mühitin çoxkomponentli olması əsas amillərdən hesab edilir. Toksik təsirli üzvi maddələr dəniz suyunda çox olduğundan fotokimyəvi reaksiyanın getməsi üçün daha optimal şəraitin seçilməsi zəruri hesab edilir.

Fenolla çirklənmiş suların TiO_2 iştirakında adsorbsiyasının tədqiqi

Bu bölmədə rutil fazaya malik olan TiO_2 nanohissəciklərinin adsorbsiya xüsusiyyətləri araşdırılmışdır. Müqayisə məqsədilə digər

sistemlərdə də fenol məhlulunun adsorbsiyalarına baxılmışdır. İlk öncə fenol+qrafen oksid (GO) sistemində fenolun adsorbsiyasına baxılmışdır. Qrafen oksid qaramtıl-boz rəngli bərk maddədir. Çox oksidləşməsindən tünd sarı rəngi də keçə bilir; belə olduğu halda maddədə C:O nisbəti 2,1-2,9 arasında dəyişir. Qrafen oksid üçün bir çox quruluşlar verilmişdir, o mürəkkəb amorf quruluşa malikdir. Eyni zamanda belə quruluşları xarakterizə etmək üçün xüsusi analitik metodlar yoxdur. Buna görə də müxtəlif zamanlarda müxtəlif alimlər tərəfindən qrafen oksidin fərqli quruluşları verilmişdir. Bir çox alimlərin fikrinə görə, qrafen oksid qrafit oksidin bir layını təşkil edir, yəni qrafen oksid qrafitin mono molekuludur. Digər alimlərin fikirlərinə görə, qrafen oksid laylardan təşkil olunmuşdur. Layların qeyri-müntəzəm paylanması əsasən indiyədək dəqiq quruluşunu vermək mümkün olmamışdır. Qrafen oksid laylarının qalınlığı 0,9-1,3 nm arasında dəyişmişdir. Rentgen fotoelektron spektroskopiyasına əsasən, qrafen oksidin quruluş analizi aparılmış və molekulda oksigen atomu saxlamayan karbon atomları üçün 284,8 eB, O-C üçün 286,2 eB, C=O üçün 287,8 eB və O=C=O üçün 289,0 eB müəyyən edilmişdir. Baxılan halda fenol+GO sistemində fenolun adsorbsiyası tədqiq edilmişdir. Proses iki saat ərzində, otaq temperaturunda 25°C temperaturda aparılmışdır. Adsorbsiya bu sistemdə yaxşı getmiş və sonda fenola uyğun 270 nm sahədə siqnallar alınmamışdır. Adsorbsiya prosesinin gedişi spektrofotometrə tədqiq edilmişdir. Məhlulun otaq temperaturunda, iki saat müddətində adsorbsiyasından sonra çəkilən əyrilərə əsasən demək olar ki, spektrin fenola uyğun sahəsində (270 nm sahədə) ona uyğun qabartı müşahidə edilməmişdir, bu isə adsorbsiyanın tam getməsindən xəbər verir. Proses təkrar olaraq aparılmışdır. Qeyd etmək lazımdır ki, fenolun məhlulda qatılığı artdıqca adsorbsiya prosesi zəifləmiş, lakin qrafen oksidin miqdarını (0,02; 0,03; 0,05qr) artırdıqca proses əksinə sürətlənmişdir. Adsorbsiyanın gedişinə temperatur, götürülən adsorbentin miqdarı və digər faktorlar mütləq şəkildə təsir edir, ona

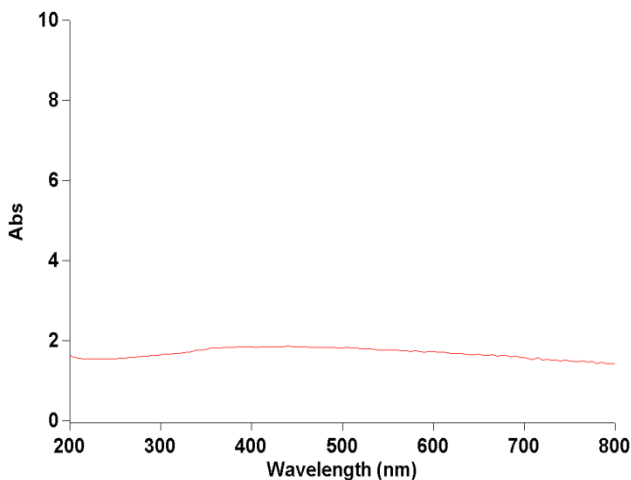
görə də bütün sistemlərdə bu parametrlər sabit saxlanılmışdır. Aşağıda 60, 100 və 120-ci dəqiqələrdə məhluldan nümunələr götürülərək spektrofotometrə çəkilmiş və alınan əyrilər müqayisə edilmişdir (şəkil 15). Baxılan prosesdə adsorbsiya tam getmişdir.



Şəkil 15. 60, 100 və 120-ci dəqiqələrdə alınan əyrilərinin müqayisəsi

Qara xətt-60-cı, bənövşəyi xətt-100-cü, qırmızı xətt isə 120-ci dəqiqələrdə çəkilən əyrilərdir.

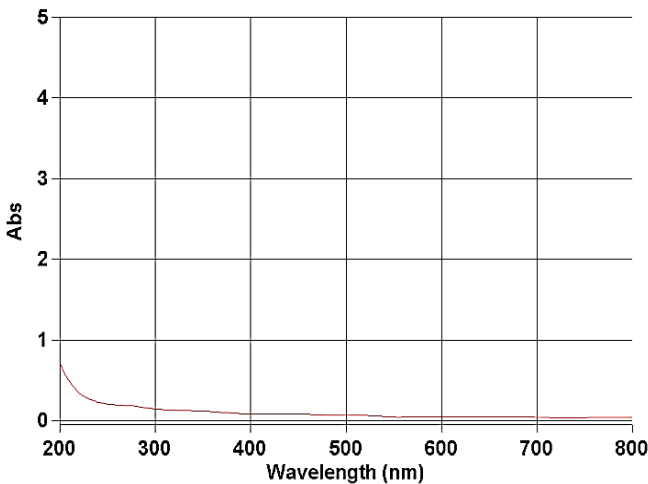
Aşağıda 1mq/l fenol məhlulunun qrafen oksid ilə qarışığının adsorbsiyadan sonra alınan əyrisi göstərilmişdir(şəkil 16).



Şəkil 16. 1mq/l fenol məhlulunun qrafen oksid ilə qarışığının adsorbsiyadan sonra alınan əyrisi

Həmçinin fenol+aktiv kömür (C) sistemində fenolun adsorbsiyası tədqiq edilmişdir. Proses bundan əvvəlki sistemdə olduğu

kimi aparılmışdır. Şərait eyni götürülmüş və adsorbsiya tam getmişdir. Bunu spektrofotometrə çəkilən ayrılardan görmək mümkündür. Bir çox maddələr kimi aktiv kömür çox yaxşı adsorbentdir. Aktiv kömürlə adsorbsiya prosesi qrafen oksidlə olduğu kimi eyni şəraitdə və eyni otaq temperaturunda qarışdırılmaqla, iki saat müddətində aparılmışdır. Adsorbsiyadan qabaq fenol məhlulunun spektrofotometrə adsorbsiya ayrıləri çəkilmiş və fenol üçün 270 nm dalğa uzunluğunda xarakterik siqnallar müşahidə edilmişdir. Adsorbsiya prosesi tam başa çatdıqdan sonra isə məhlul filtr kağızından süzülərək spektrofotometrə çəkilmiş və fenola uyğun siqnallar müşahidə edilməmişdir (şəkil 17).



Şəkil 17. 1mq/l fenol məhlulunun aktiv kömür ilə qarışığının adsorbsiyadan sonra alınan ayrısı

Tərəfimizdən rutil fazaya malik TiO_2 nanohissəciklərinin adsorbsiya xüsusiyyətləri araşdırılmışdır. Məlumdur ki, rutil fazaya malik TiO_2 nanohissəcikləri çox yaxşı fotokatalitik xüsusiyyətə malikdir. Onun nə dərəcədə adsorbsiya xüsusiyyətinə malik olması isə aparılan tədqiqatlar əsasında müəyyən edilmişdir. Belə ki, fotokatalitik xüsusiyyətə malik olan TiO_2 nanohissəciklərinin adsorbent kimi istifadənin bir çox üstünlükləri vardır. Bu üstünlüklər aşağıdakılardan ibarətdir:

1. TiO_2 kimyəvi və termiki baxımdan stabildir;

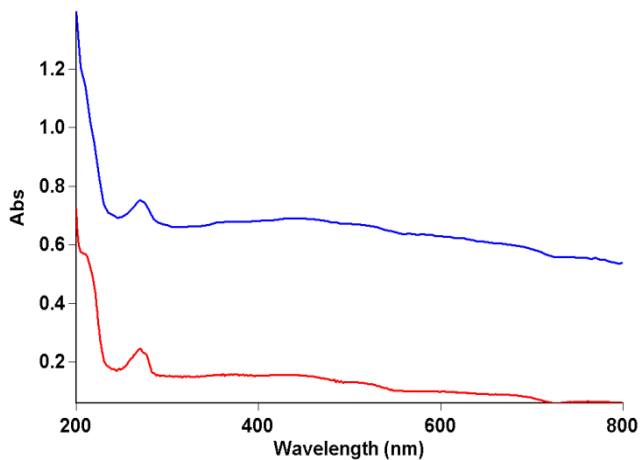
2. Digər tərəfdən isə fotokatalitik təsirə malik olan TiO_2 müxtəlif materiallardan toksiki təsirli maddələrin təmizlənməsində geniş istifadəyə malikdir.

Fenolun qatılığını artırıqda cihazda ölçmələr çətinlik yaratdığından proses üçün kiçik qatılıqlarda fenol məhlulu götürülmüşdür. Əvvəlki iki sistemdə olduğu kimi, proses eyni şəraitdə aparılmışdır. Qarışdırıcı ilə tam qarışdırılmadan qabaq, yəni adsorbsiyadan öncə məhlul spektrofotometrə çəkilmişdir. 20 ml 1 mq/l fenol məhlulu və 0,05 qram TiO_2 nanohissəciklərindən ibarət qarışığın iki saatdan sonra, yəni adsorbsiyadan sonra ağ suspenziyası filtr kağızından süzülərək standart küveytə yerləşdirilməklə “Varian Cary 50” spektrofotometrində çəkilmiş, adsorbsiya prosesindən sonra da fenolun varlığını xarakterizə edən siqnal müşahidə edilmişdir. Məlumdur ki, adsorbsiya prosesi tam getmiş olsa idi təbii ki, fenola uyğun siqnal alınmamalı idi. Bu fakt isə adsorbsiya prosesinin əvvəlki iki sistemə nəzərən getməməsindən xəbər verir.

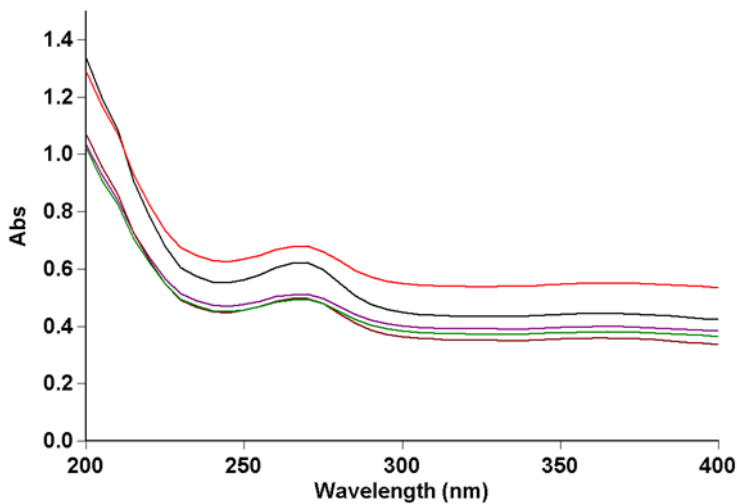
Beləliklə, fenol+ TiO_2 sistemində fenolun adsorbsiyası tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, fenol+ TiO_2 sistemində əvvəlki iki sistemdən fərqli olaraq fenolun adsorbsiyası getməmişdir. Bu onunla izah edilir ki, müəyyən zamandan sonra fenolun TiO_2 nanohissəcikləri ilə xemosorbsiyası baş verir.

Şəkil 18-də qırmızı xətt 60-cı dəqiqədə, göy xətt isə 120-ci dəqiqədə çəkilmişdir.

Aşağıda şəkil 19-da adsorbsiya prosesi zamanı (25 dəqiqədən bir) alınan ayrılərinin müqayisəsi göstərilmişdir. Prosesdə üfük xətt üzrə fenola uyğun dalğa uzunluğunda (240-270 nm) qabartının alınması müşahidə edilmişdir. Prosesin ilk anlarında (qırmızı əyri) bu daha qabarıq görünür, alınan sonuncu əyridə isə çox cüzi də olsa qabartının azalması baş verir (palıdı rəngli əyri).



Şəkil 18. Fenol+TiO₂ sistemində 60 və 120-ci dəqiqələrdə çəkilmiş adsorbsiya ayrılarının müqayisəsi



Şəkil 19. TiO₂ iştirakında fenolun adsorbsiyası ayrılarının müqayisəsi

Hər üç sistemdə gedən adsorbsiya prosesi üçün ümumi halda cədvəl verilmişdir (cədvəl 8).

Cədvəl 8.

Qrafen oksid (GO), aktiv kömür (C) və TiO₂ sistemlərində adsorbsiyanın nəticələri

maddələr	Miqdar (qr)	zaman	adsorbsiya qabiliyyəti
Qrafen oksid(GO)	0.05	2 saat	+
aktiv C	0.05	2 saat	+
TiO ₂	0.05	2 saat	-

Məlumdur ki, adsorbsiya prosesinin gedişinə bir çox faktorlar: temperatur, zaman, maddələrin qatılığı və digər faktorlar təsir edir. TiO₂ nanohissəciklərinin adsorbsiya qabiliyyətinin olmamasına rəğmən adsorbsiya prosesi başqa mühitdə də tədqiq edilmişdir. Bu məqsədlə, temperatur artırılmış və proses daha uzun zaman kəsiyində (3 saat) aparılmışdır. Bu zaman da heç bir dəyişiklik müşahidə edilməmişdir. TiO₂ nanohissəciklərinin miqdarını artırıdıda (iki dəfə) isə sınaq kolbasının dibində həlməşikvari TiO₂ nanohissəciklərinin çökməsi müşahidə edilmişdir. Bu zaman məhlul olan kolbanın temperaturu 10⁰C artırmaqla çökmənin qarşısını almaq istədikdə heç bir dəyişiklik müşahidə edilməmişdir. Temperatur faktoru bu halda prosesinin gedişinə heç bir təsir etməmişdir. Deməli, adsorbsiya prosesinin müddətini uzatdıqda heç bir dəyişiklik müşahidə edilməmişdir. Ona görə də, TiO₂ nanohissəciklərinin adsorbsiya qabiliyyətini yoxlamaq üçün ən optimal şərait prosesi otaq temperaturunda aparmaqdan ibarət olmuşdur. Beləliklə, rutil fazaya malik TiO₂ nanohissəcikləri çox yaxşı fotokatalizator olmasına baxmayaraq, adsorbsiya qabiliyyəti göstərmir.

NƏTİCƏ

1.Hazırda atmosfer və hidrosfer təbəqəsinin çirklənməsi problemi qlobal ekoloji problemlərdəndir. Bu baxımdan, aparılan tədqiqatlar əsasında hava və su ekosisteminin çirklənmə problemlərinin həllində yeni perspektiv istiqamətlər təklif olunmuş və inkişaf etdirilmişdir² [4, 16,17, 21].

2.DEAN/H₂SO₄ (1:2) sistemindən istifadə etməklə ferrosen və simantrenin alifatik ketonlara analoji olaraq tsiklik ketonlarla kimyəvi reaksiyaları aparılmış, bu birləşmələrin yanacaqlarda qatqı kimi ferrosen və simantrenə nəzərən 1,5-3 dəfə daha effektiv olması müəyyən edilmişdir [1, 2, 3, 6, 7, 9, 10, 12].

3.Metal üzvi birləşmələrin tioefir törəmələri sintez edilmişdir. Metal üzvi birləşmələrin tioefir törəmələrindən neftin demerkaptanlaşmasında istifadə edilmişdir [8].

4.Metal üzvi birləşmələr əsasında alınmış karbinollarının barium duzları tüstüazaldıcılıq xüsusiyyətinə malik olmuşdur. Öyrənilmişdir ki, baxılan birləşmələr dizel yanacaqlarında mövcud tüstüazaldıcılara nisbətən 1-1,5 dəfə, ferrosen və simantrenlə müqayisədə isə 0,4-0,8 dəfə daha çox tüstü- azaldıcılıq effektivə malikdir [5].

5.Neft Emalı Zavodunun katalitik krekinq sahəsindən istehsalat tullantı suları götürülmüş, su nümunələrində fenol və onun törəmələri, politsiklik aromatik karbohidrogenlər və ağır metallar təyin edilmişdir [11,13,15, 26, 32, 37,40, 42, 43,47].

6.Xəzər dənizinin müxtəlif sahələrindən götürülmüş su nümunələrində məqsədli olaraq fenol və onun törəmələri, politsiklik aromatik karbohidrogenlər və ağır metallar təyin edilmişdir [14,18, 19, 20, 27, 31, 33, 34, 41, 46].

7.Müxtəlif sistemlərdə rutil fazaya malik olan TiO₂ nanohissəcikləri ilə gedən fotokimyəvi reaksiyalar tədqiq edilmişdir [28,29].

8.TiO₂ nanohissəcikləri iştirakında fenolun 99% fotokimyəvi parçalanmasına nail olunmuşdur [16, 22, 23, 24, 25, 38, 44].

9.Metil3-aminokrotonatdan istifadə etməklə fotokimyəvi

²Gadirova, E.M. Photochemical degradation of phenol in the presence of titanium dioxide nanoparticles //Proceedings of universities. Applied Chemistry and Biotechnology,-2019.2(9), -p.176-182.

parçalanmanı UB şüalanma oblastından görünən oblastadək uzatmaq mümkün olmuşdur. Prosesdə ölçüləri 10-30 nm olan TiO_2 nanohissəcikləri iştirakında fenolun fotokimyəvi parçalanması 60-80% olmuşdur [35,36,45,48].

10.Aparılan reaksiyalar əsasında reaksiya mühitinin pH-nın fenolun fotokimyəvi parçalanmasına təsiri öyrənilmiş və müəyyən edilmişdir ki, proses turş mühitdə ($\text{pH}=4$) daha yaxşı gedir [49,50].

11. 25°C temperaturda iki saat müddətində fenol və nano- TiO_2 sistemində adsorbsiyanın baş vermədiyini müəyyən edilmişdir [30].

12.Rutil fazaya malik TiO_2 nanohissəcikləri iştirakında gedən proseslərin logistik və eksponensial modelləri tərtib edilmişdir [39].

DİSSERTASIYANIN MÖVZUSU İLƏ BAĞLI AŞAĞIDAKI ELMİ ƏSƏRLƏR NƏŞR EDİLMİŞDİR

1.Vəliyev, R.Ə. Fazalararası kataliz şəraitində ferrosenildimetil-karbinolun sintezi və prosesin kinetik qanunauyğunluqlarının öyrənilməsi / R.Ə.Vəliyev, E.M.Qədirova, A.M.Əliyev, G.Z. Süleymanov, A.C.Əfəndi // AMEA-nın Məruzələri, -Bakı:-2009. cild LXV, №4, -s.97-101.

2.İmanov, E.V., Məmmədbəyli, E.H., Qədirova, E.M., Abbasov, M.F., Süleymanova, İ.H.1-ferroseniltsiklopentan-1-olun sintezi və quruluşunun öyrənilməsi// Prof. A.Ə.Verdzadənin 95 illik yubileyinə həsr olunmuş “Üzvi reagentlər analitik kimyada” Respublika Konfransının materialları, -Bakı,-2009,-s.53-54.

3.Məmmədbəyli, E.H., İmanov, E.V., Qədirova, E.M. Süleymanov, G.Z., Abbasov, M.F. 1-ferroseniltsikloheksan-1-olun fazalararası kataliz üsulu ilə sintezi//BDU-nun 90 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfransının materialları,-Bakı,-2009,-s.121-122.

4.Велиев, Р.А. Синтез в условиях межфазного катализа цимантренил диметил карбинольного металлокомплекса и изучение некоторых кинетических закономерностей процесса / Р.А.Велиев, З.К.Курбанов, Э.М.Кадырова, Г.З.Сулейманов // Химия и химическая технология,-Иваново:-2010.том. 53, вып. 1,-с.79-81.

5.Насијева, S.R. Bis-ferrosenil- və bis-simantrenil izopropilat

bariumdihidrat metalkomplekslərinin sintezi və onların tüstüazaldıcılıq xassələrinin tədqiqi / S.R.Hacıyeva, A.R. Rzayeva, E.M.Qədirova, A.Q.Hüseynli, R.M.Muradxanov, G.Z.Süleymanov // Kimya problemləri, -Bakı:-2010. №2, -s.313-315.

6.Vəliyev, R.Ə. α -hidroksiizopropilferrosen və α -hidroksilizopropil-simantrenin yeni alınma metodlarının işlənməsi /R.Ə.Vəliyev, E.M.Qədirova, G.Z.Süleymanov //-Bakı: Azərbaycan Kimya Jurnalı , 2010. №3, -s.94-96.

7.Süleymanov, G.Z., Tahirli, N.M., Qədirova, E.M., Süleymanova, İ.H. İkifazlı katalitik sistemdən istifadə etməklə ferrosenin tsikloheksanonla qarşılıqlı təsir reaksiyası//H.Ə.Əliyevin anadan olmasının 88-ci ildönümünə həsr olunmuş Elmi Konfrans, BDU.-Bakı:-2011,-s.57.

8.Qədirova, E.M. Ferrosenilkarbinolların merkaptanlı neft məhsullarının demerkaptanizasiyası üçün istifadə imkanlarının araşdırılması//Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 89-cu ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların “Kimyanın Aktual Problemləri” VI Respublika Elmi Konfransının materialları, BDU. -Bakı:-2012,-s.58-59.

9.Qədirova, E.M. Ferrosenilkarbinolların tioefir törəmələrinin sintezi //-Bakı: Bakı Universitetinin Xəbərləri,-2013. № 3,-s.45-48.

10.Hacıyeva, S.R., Qədirova, E.M. Ferrosenin tsiklopentanon və tsikloheksanonla qarşılıqlı reaksiyasına təsir edən faktorların təhlili //-Bakı: Bakı Universitetinin Xəbərləri,-2014. № 1,-s.13-16.

11.Qədirova, E.M. Ətraf mühitin qorunması məqsədilə aparılan ekoloji monitorinqlərin müqayisəli təhlili // -Bakı: Azərbaycan Kimya Jurnalı, -2014. №2, -s.115-119.

12.Hacıyeva, S.R.,Süleymanov, G.Z.,Qədirova, E.M., Allahverənova, L.D.Ətraf mühitin qorunması məqsədilə ferrosenin tsiklik ketonlar əsasında alınan məhsullarının tətbiq sahələrinin araşdırılması// Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 91 illik yubileyinə həsr olunmuş III Respublika Elmi Konfransı. “XXI əsrdə Ekologiya və Torpaqşünaslıq elmlərinin aktual problemləri”,-Bakı:7-8 May,-2014,-s.32-33.

13.Qədirova, E.M. Dietilammoniumnaften iştirakında metalüzvi birləşmələrin elektrofil reaksiyaları //-Bakı: Bakı Universitetinin

Xəbərləri,-2015. №4, -s.42-45.

14.Гаджиева, С.Р., Кадырова, Э.М. Определение фенола и его производных, содержащихся в сточных водах после процесса каталитического крекинга // Advances in Biology & Earth Sciences.- Baku:-2018. №3,vol.3,- p.248-256.

15.Насијева, S.R., Qədirova, E.M. Xəzərin Şıxov və Sahil ərazilərindən götürülmüş dəniz sularının kimyəvi analizi // Beynəlxalq Elmi Konfrans. Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri.- Gəncə:-04-05 May,-2018, I hissə, -s.244-246.

16.Кадырова, Э.М. Определение содержания ПАУ в сточных водах нефтеперерабатывающего завода // Гянджинский филиал НАНА. Информационный бюллетень.-Гянджа:-2019.№4 (78), - с.74-79.

17.Gadirova, E.M. Photochemical degradation of phenol in the presence of titanium dioxide nanoparticles // Proceedings of universities. Applied Chemistry and Biotechnology, -Russia:-2019. №.2, vol.9, -p.176-182.

18.Hajiyeva, S.R., Gadirova, E.M., Sharifova, N.Sh., Gilmanshina, S.I., Gilmanshin, I.R. Economy of energy conservation // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, IOP Publishing Ltd, United Kingdom:-2019,vol. 570, N1, -p.012031.

19.Насијева, S.R., Qədirova, E.M., Özdemir, N., Demirak, A. Hövsan və Günəşli yatağından götürülmüş su nümunələrinin kimyəvi analizi//Beynəlxalq Elmi Konfrans. Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri.GDU,-Gəncə:-03-04 May, -2019, I hissə, -s.215-217.

20.Hajiyeva, Sevinj, Gadirova, Elmina, Ozdemir, Nedim, Demirak, Ahmet. Determination of phenol in wastewaters // 3rd International Unidokap Black Sea Symposium. Sustainable Agriculture and Environment.-Turkey, Tokat: -2019, -p.44-49.

21.Насијева, S.R., Qədirova, E.M. Ətraf mühitin mühafizəsi məqsədilə Hövsan və Günəşli yatağından götürülmüş su nümunələrinin kimyəvi analizi // Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 96-cı ildönümünə həsr edilmiş “İnsan inkişafı. Dünyaya inteqrasiya” mövzusunda II Beynəlxalq Elmi Konfrans,- Bakı:-2019, -s.142-146.

- 22.Hajiyeva, S.R., Gadirova, E.M. Photochemical reactions in the participation of TiO₂ nanoparticles and methyl 3-aminocrotonate// Actual problems of ecology and soil sciences in the XXI century;materials of the VIII Republican Scientific Conference.-Baku: BSU,-3-4 May,-2019,-p.88-89.
- 23.Hajiyeva, S.R.,Gadirova, E.M. Purification of phenol from water by using nanoparticles // II Envirochem Congress.-Antalya:-31 October-03 November,-2019,-p.32.
- 24.Gadirova, E.M. Ecological aspects of phenol decomposition based on photolysis reactions // Azerbaijan Chemistry Journal, -Baku:-2020. №1,-p.71-76.
- 25.Gadirova, E. Investigation of photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles belonging to rutile phase / Elmina Gadirova, Sevinj Hajiyeva, Afsun Sujayev // Journal of Molecular Structure.-Amsterdam:-2020. vol.1227, -p.129534-129539.
- 26.Hajiyeva, S.R., Gadirova, E.M. Monitoring of the petrogenically polluted territories//International Conference on Building Energy Conservation, Thermal Safety and Environmental Pollution Control (ICBTE). Ecology and Energy Saving. E3S Web of Conferences (01006): Brest: -26 November, -2020, vol.212,- 6 p.
- 27.Hajiyeva, S.R., Gadirova, E.M. Determination of PAH in wastewaters // III International Scientific Conference. Abstracts of reports.-Obninsk:-2020, -p.221.
- 28.Gadirova, E.M. Photochemical reaction in the participation of TiO₂ nanoparticles and ethyl-3,3,5,5-tetracyano-2-hydroxide-2-metil-4,6-diphenyl cyclohexane carboxylate//Azerbaijan Chemical Journal.-Baku:-2021. №2, -p.101-105.
- 29.Hajiyeva, S.R. Investigation of photochemical reactions in the GO+TiO₂ and nano-Al₂O₃ systems/ Sevinj R. Hajiyeva, Elmina M. Gadirova, Nedim Ozdemir, Osman Ishik, Ulviya N.Rustamova //-Baku: Advances in Biology & Earth Sciences,-2021. vol.6, No.3,-p.213-220.
- 30.Hajiyeva, S.R, Gadirova, E.M. Sorption properties of rutile phase TiO₂ nanoparticles// Azerbaijan Journal of Chemical News.-Baku:-2021. vol 3, No.3, -p.77-85.
- 31.Hajiyeva, S.R. Oil Refinery Wastewater and Environmental

- Assessment /Sevinj R.Hajiyeva, Elmina M.Gadirova, Nedim Ozdemir, Ulviya N. Rustamova //-Baku: Processes of Petrochemistry and Oil Refining,-2021.vol.22, No.4, -p.457-467.
- 32.Gadirova, E.M. Chemical analysis of industrial wastewaters // Fundamental sciences. Scientific works. -Baku:-2021, №1, -p.129-137.
- 33.Hajiyeva, S.R. Assesment and Pollution of Caspian Sea / Sevinj R.Hajiyeva, Elmina M.Gadirova, Nedim Ozdemir // -Baku: Processes of Petrochemistry and Oil Refining,-2022,vol.23, No.2, -p.175-183.
- 34.Кадырова, Э.М. Уровень загрязнения морских вод взятых из разных территорий Каспийского моря // Экологическая химия.-Санкт-Петербург, РФ:-2022. №4(31),-с. 225-231.
- 35.Кадырова, Э.М. Фотолитические реакции в присутствии нано- TiO_2 и азотного компонента // Экологическая химия.-Санкт-Петербург:-2022. №2 (31),-с.87-91.
- 36.Гаджиева, С.Р., Кадырова, Э.М. Реакции в присутствии нано- TiO_2 и азот содержащего органического компонента //Международная научная экологическая конференция. «Охрана окружающей среды-основа безопасности страны», Кубан: -29-30 марта,-2022,-с.310-316.
- 37.Gadirova, E.M. Research of wastewaters from the Oil Refinery // Processes of Petrochemistry and Oil Refining, Baku:-2022, vol.23, No.1, -p.46-54.
- 38.Gadirova, E.M. Ecological features of the photochemical properties of TiO_2 nanoparticles // Azerbaijan Journal of Chemical News.-Baku:-2022. №1, vol.5, -p.13-20.
- 39.Кадырова, Э.М. Моделирование процесса фотохимической реакции фенола с нано- TiO_2 // Экологическая химия.-Санкт-Петербург:-2022. №5(31),-с.276-282.
- 40.Gadirova, E.M. Pollution level of oil industrial water samples // Water and Water Purification Technologies. Scientific and Technical News.-Poland: -2022, -p.57-63.
- 41.Gadirova, E.M. Pollution levels of different areas of the Caspian Sea // Russian Journal of General Chemistry,-Russia:-2022.13(92),-p.3143-3147.
- 42.Hajiyeva, S.R., Gadirova, E.M. Heavy metals in Refinery

- wasterwaters // V International Scientific Conference. Technogenic systems and environmental risk,-Obninsk:-2022,-p.204.
- 43.Hajiyeva, S.R., Gadirova, E.M. Level of toxic organic compounds in Refinery wasterwaters // V International Scientific Conference. Technogenic systems and environmental risk.-Obninsk:-2022,-p.200.
- 44.Gadirova, E.M. Purification of phenol with TiO_2 nanoparticles // Modern problems of theoretical and experimental chemistry. Internacional Conference devoted to the 90th anniversary of academician Rafiga Aliyeva, BSU,-Baku:-29-30 September,-2022,-p.103.
- 45.Gadirova, E.M. Investigation of TiO_2 nanoparticles // Modern problems of theoretical and experimental chemistry. Internacional Conference devoted to the 90th anniversary of academician Rafiga Aliyeva, BSU, -Baku:- 29-30 September,-2022, -p.104.
- 46.Gadirova, E.M. Quantitative analysis of PAHs in the 7 areas of the Caspian Sea//4th International Environmental Chemistry Congress,-Antalya:-2022,-p.76-77.
- 47.Hajiyeva, S.R., Gadirova, E.M. Analysis of phenolic compounds in the industrial wastewaters//4th International Environmental Chemistry Congress,-Antalya:-2022,-p.77-78.
- 48.Hajiyeva, S.R. Ecologically important photochemical reactions / Sevinj R.Hajiyeva, Elmina M.Gadirova, Ulviya N.Rustamova, Hadiya F.Hajiyeva //-Baku: Advances in Biology & Earth Sciences, -2023, vol.8, No.1, -p.36-43.
- 49.Hajiyeva,S.Degradation of phenol in the system TiO_2 nanoparticles and N-containing compound / Sevinj Hajiyeva, Elmina Gadirova, Afsun Sujayev, Nedim Ozdemir //-Pakistan: Journal of the Chemical Society of Pakistan, -Pakistan:-2023. №1,vol.45,-p.36-43.
- 50.Gadirova, E.M. Processes in chemical technology // Processes of Petrochemistry and Oil Refining.-Baku:-2023,vol.24,No.1, -p.66-76.



Dissertasiyanın müdafiəsi **05 iyun 2024-cü il** tarixində saat 10.00-da Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.16 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcəkdir.

Ünvan: Bakı şəhəri, Xocalı prospekti, 30 AZ 1025

Dissertasiya ilə Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi akademik Y.H. Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyaları **www.nkpi.az** rəsmi internet saytında yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat **03 may 2024-cü il** tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 02.05.2024
Kağızın formatı: A5
Həcmi: 76580
Tiraj: 100