

УДК. 541.14; 541.141.18; 535.37; 549.451.

ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЕ АРОМАТИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ НЕФТИ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ФОТОРАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ

А.П.Мамедов, М.А.Наджафова, Р.А.Джафарова, Ч.К.Салманова,
С.Ф.Ахмедбекова, Ш.Ф.Тагиева

*Институт нефтехимических процессов Национальной АН Азербайджана,
AZ 1025 Баку, пр. Ходжалы, 30; e-mail: anipcp@dcacs.ab.az*

Исследовано фоторазложение воды ионами щелочных и щелочноземельных металлов, восстановленными при фотосенсибилизации их низкомолекулярными ароматическими углеводородами. Обсуждается механизм восстановления этих ионов в галогенидах, гидроксидах и цеолитах NaX, NaY путем передачи им энергии высоковозбужденных триплетных состояний ароматических углеводородов, образующихся в результате двухфотонного поглощения.

Ключевые слова: фоторазложение, восстановление, ионы, галогениды, гидроксиды, щелочные, щелочно-земельные металлы

Современная энергетика, являющаяся топливной, вызывает необходимость разработки новых видов энергии из источников, имеющих несравненно большие запасы. Наиболее перспективным видом топлив энергетики XXI века является молекулярный водород, что связано не только с его высокой энергоемкостью и экологической чистотой, но и практически неисчерпаемыми запасами воды для его получения.

Для получения водорода из воды, в основном рассматриваются три альтернативных источника энергии: термоядерная, атомная и солнечная. В связи с большими ресурсами, доступностью и экологической чистотой солнечной энергии становится актуальной солнечно-водородная энергетика, основанная на преобразовании этой энергии в результате разложения воды [1, 2] в химическую энергию водорода.

В настоящее время предложено несколько основных путей для разложения воды под действием солнечного излучения. Некоторые из них являются косвенными и основаны на использовании тепла, полученного от солнечной энергии [3], или электролиза воды за счет электроэнергии от

полупроводниковых солнечных батарей [4] и тепловых электростанций.

Исследование природного процесса конверсии солнечной энергии в химическую (фотосинтез) показывает принципиальную возможность прямого фотохимического разложения воды солнечным светом [5, 6]. В связи с чем, в последние годы весьма интенсивно развиваются фотохимические методы получения водорода из воды, основанные либо на искусственных фотохимических системах, либо на применении биологических систем (растений, микроскопических водорослей, фототропных бактерий) [7, 8].

Заметное поглощение светового излучения водой, способного привести к ее разложению, начинается с длин волн короче 200 нм. Это означает, что процессы прямого фотолиза воды с участием ее электронно-возбужденных состояний не могут быть использованы для конверсии солнечной энергии в химическую. Так как основная часть падающего на поверхность Земли солнечного света приходится на область (300-1000 нм), следовательно, как и в природном фотосинтезе, эффективное фоторазложение воды солнечным светом

возможно только на основе фотокаталитических и фотосенсибилизированных процессов [9, 10]. В связи с этим большой интерес представляет принципиальное решение вопроса о возможности разложения воды в результате фотохимической реакции сенсибилизированного фотолиза. В этом случае в элементарном акте диссоциации используется энергия двух квантов света, последовательно поглощаемых молекулой сенсибилизатора, что существенно сдвигает в длинноволновую сторону область действующего света.

В настоящей работе приводятся результаты исследований фоторазложения

воды, сенсибилизированное за счет атомов щелочных и щелочно-земельных металлов, полученных при восстановлении их ионов путем передачи их галогенидам и гидроксидам энергии высоковозбужденных триплетных состояний ароматических углеводородов (АУ) нефти, выделенных из тяжелой смолы пиролиза (фр. 200-300°C). Эта фракция, как многокомпонентная система, богатая ароматическими углеводородами, перспективна для реализации двойной сенсибилизации при разложении воды с использованием солнечного излучения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования были галогениды, гидроксиды щелочных, щелочно-земельных металлов и цеолиты: NaCl, KCl, KI, KBr – «ч.д.а.»; CsI, BaCl₂ – «х.ч.»; NaOH, KOH, Ca(OH)₂ – «ч.д.а.»; NaX, NaY. В качестве фотосенсибилизаторов разложения воды использовали бензолные растворы тяжелой смолы пиролиза (фр. 200-300°C), состоящей из низкомолекулярных ароматических углеводородов [11, 12].

Эксперименты проводили в воздушно-насыщенной среде при атмосферном давлении и температуре 25°C. Образцы в количестве 2-4 г помещались в кварцевые ампулы диаметром 15 мм, высотой 70 мм, а также на кварцевое дно стеклянной колбы.

В качестве основных физических методов исследования применяли методы ЭПР, ИК- и УФ- спектроскопии, хемилюминесценции (ХЛ) и хроматографии.

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре РЭ-1306 в условиях минимального насыщения. Эталоном интенсивности при измерениях, а также масштаба магнитного поля являлся Mn⁺² (S=5/2). Для измерения g-фактора

применяли ДФПГ.

ИК-спектры исследуемых образцов регистрировали на спектрофотометре «Specord M-80» в диапазоне волновых чисел 700–1200 см⁻¹. Образцы помещались между крышками NaCl. Отнесение полос проводили по [13]. УФ-спектры регистрировали на спектрофотометре «СФ-56». Фототермохемилюминесценция (ФТХЛ) регистрировалась по методике, описанной ранее [14].

Газохроматографический анализ проводили на хроматографе ЛХМ-80 (длина колонки – 2 м, диаметр – 3 мм, носитель – молекулярные сита, газ-носитель – аргон, скорость газа-носителя 40 мл/мин, объем пробы – 1 см³). Количественный расчет проводили по площадям образующихся пиков – H₂, O₂, N₂ [15].

В качестве источника света применяли ртутно-кварцевую лампу сверхвысокого давления – ДРШ-250-3 (рабочий режим: U=90 V, I=4 A, λ > 250 нм, расстояние от лампы до образца 10 см).

Облучение проводили на воздухе как при комнатной, так и при температуре жидкого азота (-196°C).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

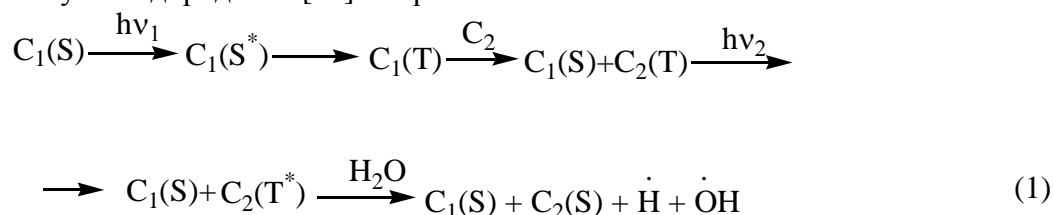
Известно, что двухквантовые реакции более эффективно протекают с участием относительно долгоживущих триплетных

состояний органических молекул [16-19]. Обычно эти реакции используются в твердых растворах, получаемых либо

охлаждением раствора, либо фиксацией молекул в полимерной матрице. Использование твердых растворов объясняется необходимостью получения достаточно большой стационарной концентрации триплетных молекул ($\sim 10^{-6}$ моль/л) для возможности осуществления эффективного триплет-триплетного поглощения при интенсивности света порядка 10^{15} фотон/с, достигаемых с помощью обычных источников света. Используется также гетерогенная система адсорбент-адсорбат, в которой двухквантовые реакции осуществляются за счет длительного времени жизни триплетных молекул на поверхности адсорбента [17].

К настоящему времени экспериментальные данные для воды [19] указывают на то, что ее триплетное состояние распадается на Н и ОН, H_2 и O_2 имеют энергию соответственно 5.11 и 5.03 эВ. Данные работы [17, 19] показывают, что энергии высоковозбужденных триплетных состояний одно-, двух- и трехкольчатых ароматических углеводородов нефти находятся в интервале 5.21-7.54 эВ, что значительно больше указанных величин для воды. Таким образом, используемые ароматические сенсibilизаторы в той или иной степени могут вызвать фоторазложение воды по двухфотонному механизму. Фотосенсибилизирующие свойства АУ нефти были ранее исследованы методом ЭПР на алифатических спиртах и насыщенных углеводородах [20] при

температуре жидкого азота. Было показано, что для эффективности этого процесса играет большую роль время жизни триплетного состояния сенсibilизатора (C_1), которое наименьшее для антрацена (0.1 с) и наибольшее для бензола (5.9 с). Указанные времена жизни можно увеличить при адсорбции этих АУ на поверхность адсорбентов [17, 19]. Следует также учесть возможность двойной сенсibilизации фоторазложения воды в изученных системах. Для этого энергия триплетного состояния первого сенсibilизатора (C_1) с более длинноволновым электронным спектром поглощения должна соответствовать энергии триплетного состояния второго (C_2) с более коротковолновым спектром поглощения (для межмолекулярного безызлучательного переноса энергии). Такими компонентами являются фенантрен ($E_T = 2.68$ эВ) и нафталин ($E_T = 2.62$ эВ), полосы поглощения которых простираются, соответственно до 350 и 320 нм [17, 18]. Отметим, что фоторазложение воды при двойной сенсibilизации можно провести в две стадии. Первой стадией фоторазложения воды является синглет-синглетное возбуждение C_1 ($S-S^*$) и безызлучательный триплет-триплетный перенос энергии от C_1 (Т) к C_2 (Т). Во второй стадии этого процесса происходит возбуждение C_2 (Т) с передачей энергии на триплетное состояние воды по следующей схеме:



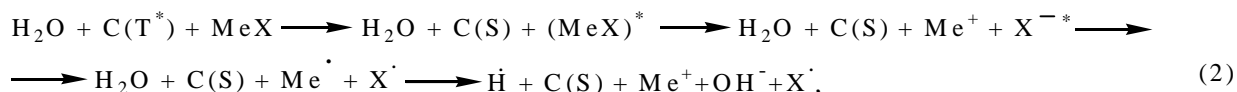
где S, S^* и Т, T^* - соответственно основные и возбужденные синглетные и триплетные состояния молекул сенсibilизаторов.

В обычных условиях и при более низкой температуре образованные по реакции (1) радикалы \dot{H} и \dot{OH} рекомбинируют в результате эффекта «клетки» [21] с образованием исходной молекулы H_2O , что уменьшает эффективность образования молекулярного

водорода. Поэтому реакцию (1) следует вести в условиях, при которых образуются «горячие» атомы водорода, выходящие за пределы «клетки» в силу их большой кинетической энергии. Эти условия можно осуществить в воде при участии в системе сенсibilизатора, а также многих соединений элементов I и II групп периодической системы.

Эти элементы обладают высокой

эффективностью при разложении воды с образованием атомов водорода и гидроксильного радикала. В качестве соединений этих элементов нами использованы их галогениды и гидроксиды. При определенных условиях фотохимических реакций в фотосинтетической системе в последних происходит нейтрализация ионов щелочных или щелочно-земельных



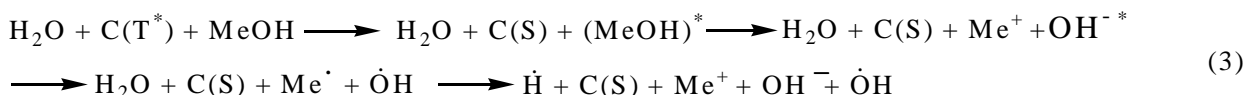
где $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$;
 Me^\cdot - подчеркивает наличие неспаренного электрона.

Из реакции (2) видно, что при первичном фотохимическом процессе в системе образуются молекулы водорода, галогена, гидроксида металла и др. В следую-

металлов, что, в конечном счете, также приводит к образованию их гидроксидов.

Таким образом, роль двухквантовых фотосенсибилизаторов для разложения воды, вероятно, заключается в нейтрализации положительных ионов металлов в галогенидах и гидроксидах, которая протекает по следующей схеме:

щих стадиях фотопроцесса при неизменном количестве ионов металла и галогена происходит накопление ионов OH^- , роль которых при фотохимическом процессе должна увеличиваться. Таким образом, далее фоторазложение воды протекает по схеме:



Из реакций (2) и (3) видно, что в результате фотохимических процессов в воде с участием MeX и MeOH происходит не только образование $\dot{\text{H}}$, $\dot{\text{X}}$, но и радикала $\dot{\text{O}}\text{H}$. Эти частицы в среде способствуют протеканию цепных реакций, в результате которых образуются следующие молекулярные продукты: водород, галоген, галогеноводород, перекись водорода и вода.

Таким образом, в процессе облучения в системе $\text{H}_2\text{O} + \text{MeX}$ суммарный эффект фоторазложения воды будет зависеть от вклада в него как MeX , так и MeOH , эффективность которых в свою очередь зависит от энергии $\text{C}(\text{T}^*)$.

При солнечном фотолизе воды с использованием высокоустойчивых ароматических сенсибилизаторов нефти (бензол, нафталин, дифенил, трифенилен, антрацен и др.) наибольший эффект ожидается для анионов галогенидов металлов с более длинноволновым максимумом полос поглощения, т.е. для ионов I^- (220 нм) [22]. Однако подбором сенсибилизаторов можно достичь увеличения эффекта фотораз-

ложения воды и при использовании соединений указанных выше металлов и с другими ионами, максимумы полос поглощения которых расположены в более коротковолновой области – при 196 нм (Br^-), 185 нм (Cl^-) и 190 нм (OH^-).

Аналогичные закономерности при сенсибилизированном разложении воды должны наблюдаться и при использовании галогенидов и гидроксидов щелочно-земельных металлов – MeX_2 ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OH}$).

Проведенные эксперименты показали, что при облучении изучаемых систем неразложенным светом ртутной лампы, фоторазложение воды с образованием водорода происходит с различной эффективностью (табл.). Как и предполагалось, облучение дистиллированной воды не приводило к ее разложению. Это связано с тем, что полоса поглощения воды находится в вакуумной ультрафиолетовой области (145–186 нм) [23], тогда как излучение ртутной лампы (ДРШ-250) находится в более длинноволновой области спектра.

Относительная активность (А) восстановленных ионов металлов в их соединениях и некоторых адсорбентах, сенсibilизированных ароматическими углеводородами для фоторазложения воды

Образец	А	Образец	А
CsJ	100	Цеолит NaX	52
KCl	94	NaCl	50
BaCl ₂	88	Цеолит NaY	47
CaCl ₂	82	NaOH	47
KBr	82	Каолин	34
Ca (OH) ₂	70	Силикагель	31
KOH	57	α -Al ₂ O ₃	12
KJ	57		

При фотооблучении в системах H₂O/ α -Al₂O₃, H₂O/SiO₂ и H₂O/каолин [24] обнаружен H₂ в относительно меньших количествах (A₂≤10), обусловленный передачей адсорбированным молекулам H₂O энергии фотонов, поглощаемых поверхностными центрами этих адсорбентов. Однако при пропитке H₂O/ α -Al₂O₃, H₂O/SiO₂ и H₂O/каолин бензольным раствором АУ нефти активность этих систем растет (табл.), что, вероятно, связано с переводом адсорбированных молекул воды в возбужденное состояние путем передачи им энергии высокоэнергетических состояний (T*) ароматических углеводородов.

В работе [10] методом абсолютного черного тела определены квантовые выходы фоторазложения воды, нанесенной на Al₂O₃, и показано, что эта величина (0.27 молекул/квант) наибольшая при 200 нм. При увеличении длины волны возбуждающего света (>225 нм) квантовый выход резко уменьшается и доходит до $\geq 10^{-3}$ моль/квант. Полученные нами экспериментальные данные показали, что для фоторазложения воды в системе H₂O/ α -Al₂O₃ относительная активность составляет 3-4. Однако при использовании нефтяных сенсibilизаторов в этой системе относительная активность увеличивается до 12. Учитывая корреляцию между активностью (А) адсорбентов фоторазложения воды и квантовым выходом этого процесса, можно заключить, что участие сенсibilизаторов должно привести к существенному увеличению квантовых выходов.

При адсорбции указанных ароматических углеводородов нефти на галогениды и гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов в присутствии определенных количеств концентрированных водных растворов указанных солей, активность их при фотолизе воды резко возрастает (табл.). При этом эффективность этого процесса увеличивается как при переходе от натрия к цезию, так и от кальция к барию в соответствии с их химической активностью. Большое значение активности фотовосстановителя на основе элементов первой группы периодической системы, по сравнению со второй, при фотолизе воды также связано с их большей химической активностью.

В качестве фотовосстановителей при разложении воды можно использовать и другие соединения щелочных и щелочно-земельных металлов с более сложными по составу и структуре анионами, максимумы электронных спектров поглощения которых находятся в видимой области спектра (анионные красители) [25]. Хотя эти системы могут служить для солнечного фотолиза воды без участия сенсibilизаторов, однако в большинстве случаев они не фотостойки из-за распада молекулярных анионов при фотовозбуждении.

Существует большой класс ионитов на основе щелочных и щелочно-земельных элементов, в частности, цеолитов, в которых распад анионов при их фотовозбуждении малоэффективен [26]. Считаем, что для указанных целей, их можно использовать с участием нефтяных

ароматических углеводородов. Указанные цеолиты примечательны тем, что они являются одновременно и адсорбентами сенсibilизаторов, вызывающих увеличение времени жизни их триплетного состояния и фотокатализаторами разложения воды. Кроме того следует учесть, что в каналах цеолитов содержится определенное количество воды. Поэтому эти системы являются одним из наиболее удобных и доступных для выяснения механизма фоторазложения воды.

В настоящей работе при фоторазложении воды изучена активность двух представителей цеолитов – NaX и NaY. Как видно из приведенной таблицы, хотя активность их несколько уступает галогенидам щелочных и щелочно-земельных металлов, однако, учитывая их большие природные ресурсы, следует считать их использование для указанной цели перспективным.

Проводился расчет количества превращенной воды в определенных условиях ее сенсibilизированного фотолиза для одного из наиболее активных восстановленных ионов металла. Для этой цели образец CsI весом 10г высушивался при температуре 120°C в течение 4-х часов. После охлаждения его в инертной атмосфере до комнатной температуры добавлялась вода в количестве 0.1 мг и образец пропитывался бензольным раствором (10^{-2} моль/л) АУ (1.5 мг). После облучения такого образца в закрытой кварцевой ампуле в течение 1 ч хроматографически определялось количество выделенного водорода, по которому вычислялась доля разложенной воды, которая составляла 3.2 мас. %.

Однако следует отметить, что имеется целый ряд возможностей для увеличения этого показателя: обогащение сенсibilизаторов новыми ароматическими углеводородами нефти, поглощающих в более длинноволновой области солнечного излучения, замена их летучих компонентов более высококипящими аналогами, увеличение площади поглощающего слоя образца к его объему и т.д.

Эксперименты по фотолизу воды с участием ряда фотовосстановителей, обладающих большой активностью при использовании ртутной лампы, были проделаны с применением имитированного солнечного излучения. В этом случае между образцом и ртутной лампой был установлен светофильтр БС-4, поглощающий коротковолновую часть излучения лампы. Результаты этих экспериментов показали, что в этом случае процент превращения воды уменьшается на 10–20 %. Однако следует отметить, что имеются также возможности для увеличения эффективности фоторазложения воды солнечным светом путем подбора сенсibilизаторов. В данном случае может иметь место явление так называемой двойной сенсibilизации [17, 18], позволяющее значительно увеличить длину волны возбуждающего света.

Визуальное наблюдение фотолуминесценции ароматических углеводородов, выступающих в качестве фотосенсibilизаторов, показало, что цвет их люминесценции в адсорбированном состоянии до и после фотолиза воды практически не изменяется. Это указывает на то, что данные углеводороды выступают как физические сенсibilизаторы, действующие по двухфотонному механизму [16-18].

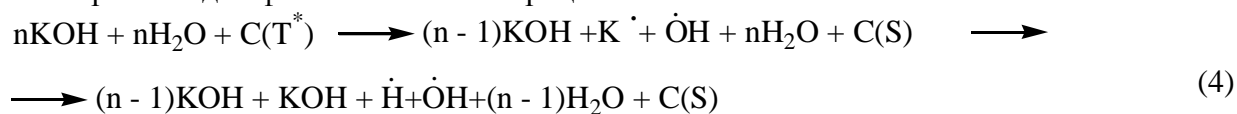
В настоящей работе продукты фоторазложения воды анализировались методами абсорбционной оптической спектроскопии, ЭПР и фототермохемилюминесценции (ФТХЛ).

Исследование электронных спектров поглощения водных растворов наиболее эффективных при фоторазложении воды гидроксидов щелочных и щелочно-земельных металлов с сенсibilизаторами в капиллярных слоях показало, что наблюдается практически только полоса с максимумом при 190 нм, относящаяся к ОН⁻. Однако после фотооблучения образцов в течение 0.5 ч интенсивность этой полосы уменьшается в два раза. При более продолжительном фотооблучении (1 ч) полоса поглощения ОН⁻ практически исчезает. Это указывает на то, что происходит нейтрализация ОН⁻ исходных

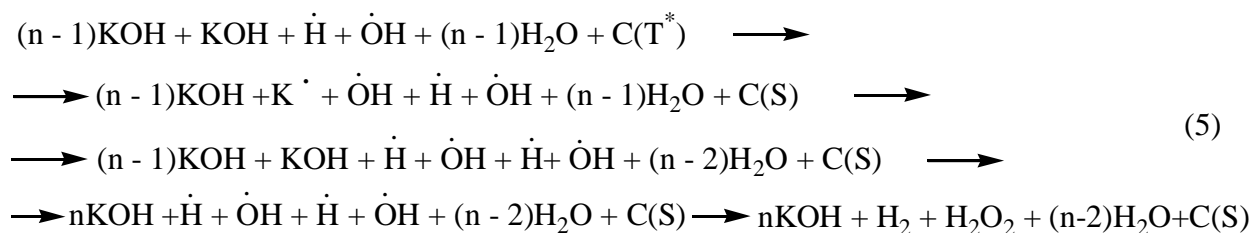
гидроксидов металлов. Можно предположить, что в концентрированных водных растворах гидроксида калия данный

процесс будет последовательно происходить по следующей схеме.

Первая стадия фотохимического процесса:



Вторая стадия фотохимического процесса:



Таким образом, в процессе фотооблучения раствора KOH в результате его фоторазложения происходит уменьшение количества воды, при этом количество KOH остается неизменным. Эти процессы продолжаются до тех пор, пока в системе остается значительно малое количество воды ($n\text{H}_2\text{O} \ll n\text{KOH}$). При этом скорость фотолиза воды соответственно уменьшается, вероятность нейтрализации ионов K^+ и OH^\cdot в KOH увеличивается, что приводит к уменьшению интенсивности полос поглощения, обусловленных ионами OH^\cdot в KOH (рис.1).

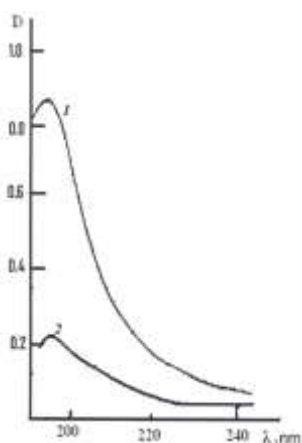


Рис.1. Спектры поглощения водного раствора KOH до (1) и после (2) облучения УФ-светом

Изучение фотохимических процессов по электронным спектрам поглощения капиллярных слоев водных растворов гидроксидов указывает на то, что для большей эффективности фотолиза воды должно быть соотношение между KOH и водой ($n\text{H}_2\text{O} \gg n\text{KOH}$).

Как известно, при радиолизе [21, 27], а также фотолизе [1] воды образуются первичные радикалы $\dot{\text{H}}$ и $\dot{\text{O}}\text{H}$. Радикалы $\dot{\text{H}}$ обнаружены нами при фотооблучении (-196°C) цеолита NaX, пропитанного незначительным количеством АУ нефти. При этом предполагалось образование радикалов $\dot{\text{H}}$ за счет фотосенсибилизированного разложения воды в каналах цеолита NaX. Детальный анализ спектров ЭПР (рис.2) позволил идентифицировать в исследуемом образце одиночную линию, обусловленную катион-радикалами АУ и атомом $\dot{\text{H}}$ [19]. На рис. приведена компонента одной из линий атомарного водорода, которая при размораживании (-110°C) исчезает. Кроме того, в спектре наблюдается сигнал катион-радикалов АУ стабильных до 25°C. Сигналы от $\dot{\text{O}}\text{H}$ радикалов в проведенных условиях опыта не обнаружены.

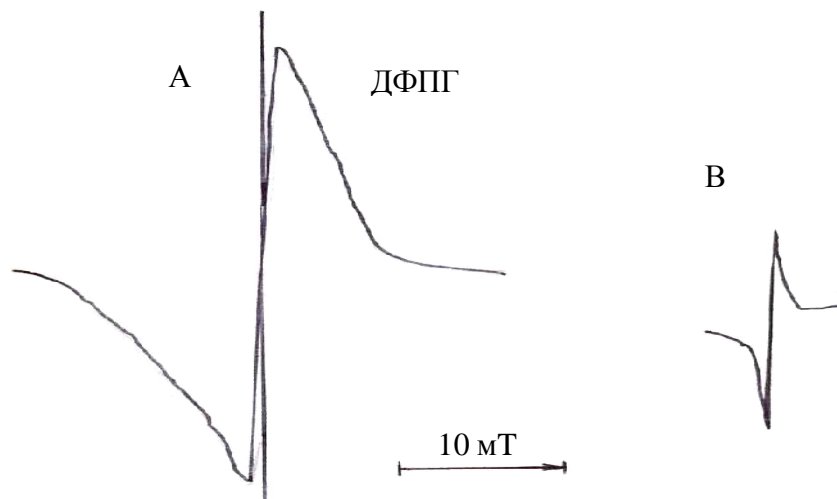


Рис.2. Спектры ЭПР ПАУ ТСП (фр.200-300°C), нанесенного на поверхность цеолита NaX, после фотооблучения при -196°C:

А – ПАУ, В – одна из компонент линии атомарного водорода.

При рекомбинации радикалов $\dot{\text{O}}\text{H}$ образуется перекись водорода (НООН), полосы поглощения которой зарегистрированы методом ИК спектроскопии.

Анализируя ИК-спектры исследуемых образцов до и после фотооблучения, можно заключить, что в отличие от необлученных, в облученных образцах появляются полосы поглощения при 820 и 880 см^{-1} , характерные для -O-O – связи пероксидов. В частности, сравнивая ИК-спектры галогенидов калия, можно констатировать факт

усиления -O-O – полосы в следующей последовательности: $\text{KI} > \text{KBr} > \text{KCl}$.

Для выяснения механизма фоторазложения воды в системе цеолит NaX в интервале температур 25÷200°C был применен также метод ФТХЛ. Известно, что цеолит NaX, а также вода, содержащаяся в нем, не обладают термохемилюминесценцией. Однако, цеолит NaX, пропитанный сенсibilизатором АУ нефти, имеет широкий максимум при 260°C (рис.3).

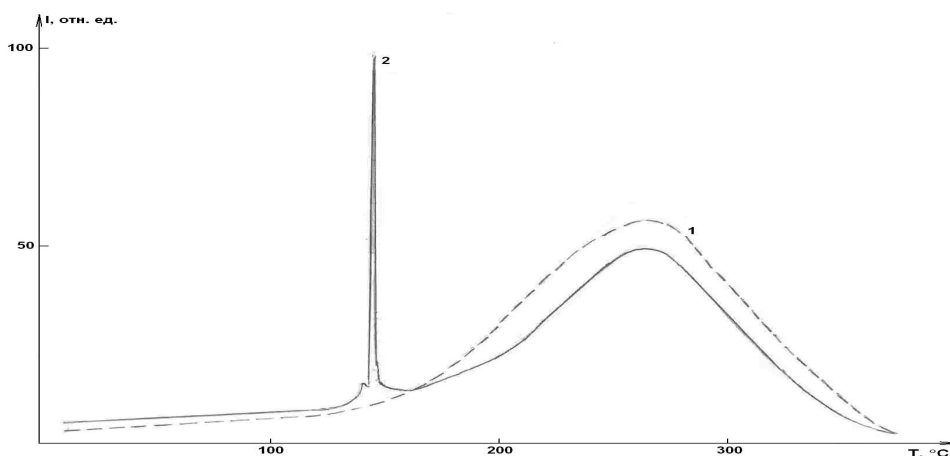


Рис.3. Кривые фототермохемилюминесценции цеолита NaX с нанесенными на его поверхность ароматических углеводородов ТСП (фр.200-300°C).

В отличие от необлученного образца, в облученном возникает дополнительно узкий пик при значительно более низкой температуре 80-100°C. Высокотемпературный максимум следует отнести к окислению ароматических углеводородов. Учитывая результаты, полученные методом ЭПР относительно генерации первичных радикалов – атомов Н, можно предположить образование радикалов $\text{HO}_2\cdot$, рекомбинация которых сопровождается низкотемпературным ФТХЛ.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что фото-разложение воды происходит за счет нейтральных атомов щелочных и щелочно-земельных металлов, образованных при передаче их галогенидам, гидроксидам и др. энергии высоковозбужденных триплетных состояний ароматических нефтяных сенсibilизаторов, образующихся в результате двухфотонного поглощения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пармон В.Н. Проблема фотокаталитического разложения воды. В кн. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Под ред. К.И.Замараева. Новосибирск: Наука. 1985.ч.2. 246 с.
2. Grutzel M. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1980. № 84. p.981.
3. Мак Вейг Д. Применение солнечной энергии. М.: Энергоиздат.1981. 212с.
4. Алферов Ж.И., Андреев В.М. Перспективы фотоэлектрического метода преобразования солнечной энергии. В кн.: Преобразование солнечной энергии. Черноголовка: изд-во. ИФХ АН СССР. 1981. с.20.
5. Климов В.В. Фотосинтез в биосфере. //Соросовский образовательный журнал. 1996. №8. С.6.
6. Скугачев В.П. Эволюция биологических механизмов запасаения энергии. //Соросовский образовательный журнал. 1997. №5. С.11.
7. Джабиев Г.С., Куркина Г.А. //Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». 2007. №6 (50). С.94.
8. Замараев К.И., Пармон В.Н. Разработка молекулярных фотокаталитических систем для преобразования солнечной энергии: катализаторы для выделения водорода и кислорода из воды. //Успехи химии.1983. т.52. № 9. с.1433.
9. Плотников В.Г., Смирнов И.Р., Алфимов М.В. Фотофизические процессы и фотодиссоциация химических связей в многоатомных молекулах.//ХВЭ. 2006. т.40. №3. с.166.
10. Басов Л.Л., Котельников В.А., Солоницын Ю.П. Фотодиссоциация простых молекул на окисных адсорбентах. В кн.: Спектроскопия фотопревращений в молекулах. Л.: 1977. С.228.
11. Салманова Ч.К., Мусаев Дж.Дж., Джафарова Р.А., Мамедов А.П. Нефтяные люминофоры пиролизного происхождения и передача энергии между их компонентами. // Журнал прикладной химии. 2010. т.83. вып. 6. С.978.
12. Джафарова Р.А., Мамедов А.П., Фархадова Г.Т. и др. Термолюминесценция фотооблученных нефтяных люминофоров пиролизного происхождения. // М.: Нефтехимия. 2004. т.44. №3. С.232.
13. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.1985. 210 с.
14. Салманова Ч.К., Джафарова Р.А., Мусаев Дж.Дж. и др. Термолюминесценция кристаллических нефтяных люминофоров. //ХВЭ. 2009. т.43. №5. с.465.
15. Шингляр М. Газовая хроматография в практике. М.: Химия.1964. 195 с.
16. Коротков В.Е., Холмогоров В.Е. Двухквантовая диссоциация воды в гетерогенной системе. В кн.: Возбужденные молекулы. Кинетика превращений Л.: Наука. 1982. С.176.
17. Холмогоров В.Е., Рылков В.В., Бобровский А.П. Двухквантовые фотореакции сенсibilизированного распада органи-

- ческих соединений. В кн.: Молекулярная фотоника. Л.: Наука. 1970. С.106.
18. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. Л.: Наука. 1967. С.221.
 19. Коротков В.И., Басов Л.Л., Холмогоров В.Е. Двухквантовые реакции адсорбированных молекул: сенсibilizированный фотолиз воды. // ДАН СССР. 1973. Т.209 №2. С.392.
 20. Наджафова М.А. Сенсibilizированная генерация свободных радикалов и их гибель при фотооблучении тяжелых нефтяных остатков. Автореф. док. дисс. Баку. 2009. 46 с.
 21. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. М.: Наука. 1985. 375 с.
 22. Лущик Ч.Б., Лущик А.Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. М.: Наука. 1989. 246с.
 23. Xie John R.H., Zhao Iijun, Kaz Tapas, Ludwig Ralf. Ultraviolet-optical absorption spectra of Water clusters: from molecular dimer nanoscaled cage-like hexakaidcahedron.// J.Comput. und Theor. Nanosci. 2007. v.4. № 3. p.453.
 24. Лисаченко А.А., Вилесов Ф.И. Фотокаталитические свойства окислов в области несобственного поглощения. В.кн.: Успехи фотоники. вып.4. Л.: Наука. 1974. с.18.
 25. Бороткин В.Ф. Химия красителей. М.: Химия. 1981. 248с.
 26. Рабо. Д. Химия цеолитов и катализ на цеолитах. Мир. 1980. т.1 (132с.), 506; ч 2. 422 с.
 27. Наджафова М.А., Шарпатый И.А., Эмануэль Н.М. Радикалы в γ -облученных замороженных растворах глюкозамина.//ДАН СССР. 1972. С.202. №1. С.128.

SUYU FOTOPARÇALAMAQ ÜÇÜN NEFTİN AROMATİK KARBOHİDROGENLƏRİNİN FOTOSENSİBİLLƏŞDİRİCİ TƏSİRİ İLƏ METAL İONLARININ REDUKSİYASI

***Ə.P.Məmmədov, M.A.Nəcəfova, R.Ə.Cəfərova, Ç.Q.Salmanova,
S.F.Əhmədbəyova, Ş.F.Tağıyeva***

Aromatik karbohidrogenləri ilə reduksiya edilmiş qələvi metalların ionları ilə suyun fotoparçalanması tədqiq olunub. Onların iki kvant udması nəticəsində yaranan yüksəkhəyəcanlaşmış halının enerjisinin halogenidlər, hidroksidlər və NaX, NaY seolitlərinə ötürülməsi nəticəsində bu ionların bərpa mexanizmi müzakirə edilmişdir.

Açar sözlər: fotoparçalanma, reduksiya, halogenidlər, hidroksidlər, qələvi metallar

RESTORATION OF METAL IONS FOR PHOTODECOMPOSITION OF WATER THROUGH THE USE OF PHOTOSENSIBILIZED AROMATIC HYDROCARBONS OF OIL

***A.P.Mamedov, M.A.Najafova, R.A.Jafarova, Ch.G.Salmanova,
S.F.Ahmedbekova, Sh.F.Tagiyeva***

Photodecomposition of water by means of ions of alkaline and alkaline-earth metals restored by means of their photosensibilization with the help of low molecular aromatic hydrocarbons. Under discussion is a mechanism of restoration of these ions in halogenides, hydroxides and ceolytes of NaX, NaY through transferring the energy of highly-excited triplet states of aromatic hydrocarbons of oil which form as a result of two-photon absorption.

Keywords: photodecomposition, restoration, ions, hydroxides, alkaline, halogeniodes, alkaline-earth metals

Поступила в редакцию 26.05.2012