

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

C₂-C₃ ALKENİL ƏVƏZLİ AROMATİK KARBOHİDROGENLƏRİN VƏ PİROKONDENSATIN HİDROGENPEROKSİDLƏ KATALİTİK OKSİDLƏŞMƏSİ

İxtisas: 2314.01-Neft kimyası

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Elnarə Sahib qızı Musayeva**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

BAKI – 2021

Dissertasiya işi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının akademik Y.H. Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun «Alitsiklik birləşmələr» laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər: kimya elmləri doktoru, professor
AMEA-nın müxbir üzvü,
Hafiz Mütəllim oğlu Əlimərdanov

Rəsmi opponentlər: kimya elmləri doktoru, professor,
AMEA-nın müxbir üzvü
Eldar Bahadır oğlu Zeynalov
kimya elmləri doktoru, professor
Minavər Cəfər qızı İbrahimova
kimya elmləri doktoru, professor
Vaqif Laçın oğlu Bağıyev

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının 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 Məcid oğlu Fərzəliyev

Dissertasiya şurasının elmi katibi:

kimya elmləri doktoru, dosent
Lalə Məhəmməd qızı Əfəndiyeva

Elmi seminarın sədri:

kimya elmləri doktoru, dosent
Füzuli Əkbər oğlu Nəsirov

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Müxtəlif oksigen saxlayan funksional fraqmentlərin doymuş və doymamış karbohidrogenlərin tərkibinə daxil edilməsi və bu proseslərin həyata keçirilməsi üçün yeni effektiv katalitik sistemlərin hazırlanması müasir neft kimyasının vacib istiqamətlərindən biridir.

Məlumdur ki, oksigen saxlayan funksional qrupların (oksid, hidroksil, karbonil, karboksil və s.) doymuş və doymamış karbohidrogenlərin, o cümlədən, alitsiklik sırası nümayəndələrinin tərkibinə daxil edilməsi üçün, substratların çevrilməsi üçün prosesin əsasən, iki ümumi istiqaməti seçilmişdir: maye fazada¹ aerob oksidləşmə və ya peroksiturşular, peroksidlər, hidroperoksidlər, hidrogen peroksid və s. kimi oksidləşdiricilərin iştirakı ilə oksigen atomunun elektrofil daxil edilməsi. Aparılan tədqiqatların əsas istiqaməti bu və ya digər məhsulun yüksək selektivliyinin əldə edilməsi üçün aktiv katalitik sistemlərin seçilməsidir.

VI-VIII qrup metallarının iştirakı ilə etilbenzol (və ya kumol) hidroperoksidinin parçalanmasının və propilenin sənaye miqyasında epoksidləşməsinin birgə həyata keçirilməsi, doymamış karbohidrogenlərin oksigenlə funksionallaşması sahəsində yeni bir istiqamət açdı. Bu istiqamət hələ də aktual olaraq qalmaqdadır.²

Son illərdə ekoloji cəhətdən təmiz oksidləşdirici kimi hidrogen peroksidin və heterogenləşdirilmiş katalitik sistemlərin iştirakında doymamış karbohidrogenlərin funksionallaşdırılması ilə bağlı tədqiqatlar inkişaf etdirilir.

¹ Sheldon, R.A. Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds/ R.A.Sheldon, J.K. Kochi // Academic Press, -New York, -1981, - p. 418. p.456

² Алимарданов, Х.М. Каталитическое окисление циклических соединений в дикарбоновые кислоты. Новые перспективы. /Х.М. Алимарданов, Н.И. Гарибов, М.Ю. Абдулаева, Э.Т.Сулейманова // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. -2012, №1, с.37-62.

Bu sistemlərin iritutumlu sənaye proseslərində tətbiqi ilə bağlı ilk məlumat, XX əsrin sonlarında, Enichem (İtaliya) şirkətinin mikroməsəmli titan silikalitlərinin iştirakı ilə pirokatexin və hidroxinonun fenoldan alınması prosesinin işlənilməsindən sonra ortaya çıxdı. Müxtəlif karbohidrogenlərin və onların törəmələrinin oksidləşməsi üçün hazırda metal-karbon sistemləri və mezoməsəmli silikatlar təklif olunmuşdur.

Bununla birlikdə, bu sistemlərin makrotsiklik doymamış və alkeniləromatik karbohidrogenlərin oksidləşməsində tətbiqinə dair məlumatlar sistemləşdirilməmiş və hələ də epizodik xarakter daşıyır. Feniloksiran makrotsiklik, epoksidlər kimi birləşmələr neft-kimya və zərif üzvi sintezin qiymətli məhsulları olmaqla bərabər, əzcaçılıq, ətirli maddələrin, bioloji aktiv birləşmələrin istehsalında, epoksid qatranların və plastifikatorların, eləcə də yanacaq komponentlərinin istehsalında geniş tətbiq sahəsinə malik olduğundan, bu istiqamətdə tədqiqatlar müasir dövrdə çox aktualdır.

Tədqiqatın obyektı və predmeti. Maye fazalı katalitik oksidləşmə reaksiyasının əsas tədqiqat obyektləri kimi aşağıdakı karbohidrogenlər seçilmişdir: tsiklododesen, pirokondensat, stiol, α - və p -metil-stiollar, tetrahidroinden.

Serium (III) nitrat və polioksovolframat əsasında müxtəlif nisbətlərdə katalitik sistemlər hazırlanmış və stiolun, onun metil törəmələrinin, tsiklododesen, tetrahidroinden və pirokondensatın 130-190°C fraksiyasının epoksidləşməsi reaksiyalarında aktivliyi öyrənilmişdir. Bu karbohidrogenlərin seçimi, alınmış epoksidlərin bioloji aktiv birləşmələrin, dərman preparatlarının və ətirli maddələrin sintezində, yarım məhsul və sintonlar kimi, həmçinin, pirokondensatın 130-190°C fraksiyasının oksidatından dizel yanacağına tüstü əleyhinə aşqarın alınması kimi praktiki əhəmiyyətinə əsaslanmışdır.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri. Dissertasiyanın əsas məqsədi, stiolun, onun metil törəmələri - α -metilstiol, p - metilstiolun, həmçinin, tetrahidroindenin (THİ) və pirokondensatın oksidləşməsi üçün NTE və polioksovolframat əsaslı effektiv katalitik sistemlərin hazırlanması, bu karbohidrogenlərin oksigen saxlayan

törəmələrinin, xüsusən epoksidlərin, diolların və onların törəmələrinin, aldehidlərin alınmasıdır. Məqsədli məhsulların çıxımı və katalizatorun təbiəti, həmçinin, başlanğıc karbohidrogenlərin quruluşu və reaksiyanın aparılma şəraiti arasında korrelyasiya asılılığının qurulması işin əsas məqsədlərindən biridir.

Dissertasiya işində həll olunacaq məsələlərə aşağıdakılar daxildir:

✓ NTE saxlayan heterogenləşdirilmiş polioksovolframata nümunələrinin sintezi və stirolun, onun metil törəmələrinin, həmçinin, tsiklododesenin epoksidləşməsi reaksiyaları üçün yüksək effektiv və aktiv katalizatorların seçilməsi;

✓ Sintez olunmuş katalizatorların fiziki-kimyəvi xüsusiyyətlərinin müxtəlif fiziki metodlarla öyrənilməsi;

✓ aralıq peroksokompleksin aktiv oksigen atomunun substratın ikiqat rabitəsinə elektrofil birləşməsinin təsirini müəyyənləşdirmək, alkenilbenzolların və tsiklododesenin müvafiq olaraq epoksid və aldehidlərə selektiv oksidləşməsi üçün optimal şəraitin tapılması;

✓ seçilmiş katalizator iştirakında stirolun epoksidləşdirilməsinin kinetik qanunanyğunluqlarının və mexanizminin tədqiqi

✓ yanacaq komponentləri kimi istifadəsinə dair tövsiyələrin hazırlanması məqsədi ilə piroliz məhsullarından ayrılmış pirokondensatın oksidləşməsi ilə oksigenatların alınması.

Tədqiqat metodları. Stirol və onun alkiltörəmələrinin epoksidləşmə reaksiyalarının mexanizminin öyrənilməsi üçün kinetik tədqiqat metodlarından istifadə edilmişdir. Dissertasiya işinin yerinə yetirilməsi zamanı sintez olunmuş katalitik sistemlərin və epoksidlərin tərkib və strukturu İQ, NMR, EPR, QMX və Rentgen faza analiz metodları ilə öyrənilmişdir.

Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar

• Stirol və onun metil törəmələrinin hidrogen peroksid və onun karbamidlə adduktu (hidroperit) və NTE oksidləri ilə modifikasiya

olunmuş polioksovolframat iştirakında oksiranlara və aldehidlərə oksidləşdirilməsi istiqamətində aparılan tədqiqatların nəticələri;

- Prosesin epoksid və ya aldehidə görə yüksək seçiciliyini təmin edən yeni nadir –torpaq elementləri ilə modifikasiya olunmuş polioksovolframat katalizatorlarının sintezi, aktivliyinin müəyyən edilməsi və fiziki-kimyəvi metodlarla tədqiqindən əldə edilən nəticələr;

- Makro- və politsiklik doymamış karbohidrogenlərin bəzi nümayəndələrinin –tsiklododesen və tetrahidroindenin seçilmiş serium-polioksovolframat katalizatorunun iştirakı ilə oksidləşdirilməsi istiqamətində aparılan tədqiqatların nəticələri;

- Göstərilən karbohidrogenlərin oksidləşmə dərəcəsi ilə onların quruluşları arasında asılılığının müəyyən olunması istiqamətində əldə edilən nəticələr;

- Müəyyən edilmiş optimal şəraitdə piroliz prosesindən alınan pirokondensatın oksidləşdirilməsi haqqında əldə edilmiş məlumatlar və alınan oksigenata dair sınaqların nəticələri.

Tədqiqatın elmi yeniliyi elektrofil reagentlərin induksiya-laşdırıcı şəraitdə C₂-C₃ alkenilaromatik karbohidrogenlərindən epoksid, diol və aldehidlərin alınmasına əsaslanan selektiv oksidləşməsinə dair elmi istiqamətinin inkişaf etdirilməsidir.

Müxtəlif analiz metodlarından istifadə edərək, sintez olunmuş serium-polioksovolframat katalizatorlarının aktivliyi ilə seçilmiş daşıyıcıların təbiəti arasında asılılıq öyrənilmiş və onların stiro, α- və p-metilstiro, tsiklododesen və tetrahidroindenin oksidləşdirilməsi reaksiyasında yüksək selektivlik nümayiş etdirməsi müəyyən edilmişdir. Oksiran və aldehidlərin yüksək çıxımı substratların oksidləşməsində istifadə olunan hidrogen peroksid və həlledicinin qatılığından əhəmiyyətli dərəcədə asılı olduğu aşkar edilmişdir.

Seçilmiş katalitik sistemlər pirokondensatın müxtəlif oksigenatlarının alınması ilə gedən oksidləşməsi prosesində də yüksək dərəcədə aktivdirlər.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti. Nadir torpaq elementləri (NTE) ilə modifikasiya olunmuş (Ce, Tb, Pr) homogen və karbon materialı ilə heterogenləşdirilmiş Keqqin quruluşlu

polioksovolframatların iştirakı ilə stirolun və onun metil törəmələrinin maye fazada oksidləşməsi reaksiyasının "yaşıl" kimya tələblərinə cavab verən şəraitdə həyata keçirilməsinin nəzəri və təcrübi əsaslandırılması molekulunda oksigen saxlayan çoxfunksiyalı birləşmələrin sənayedə alınmasına imkan yaradır;

➤ Polioksovolframat (POV) və NTE oksidləri əsaslı yeni yüksək effektivlikli katalizatorlar hazırlanmış, alkeniləromatik və makrotsiklik doymamış karbohidrogenlərin oksiranlara və aldehidlərə maye fazalı oksidləşməsinin selektiv üsulu təklif edilmişdir;

➤ Sintez olunmuş katalitik sistemlər pirolizin maye məhsullarından ayrılmış pirokondensatın 130-190°C fraksiyasının oksidləşməsində istifadə edilmiş və əldə edilmiş oksigenat dizel yanacağında tüstü əleyhinə aşqar kimi sınaqdan keçirilmiş və müsbət nəticə əldə edilmişdir.

➤ Stirolun oksidləşməsi reaksiyasının kinetik modeli tərtib edilmişdir. Bu model prosesin riyazi modelləşdirilməsi və optimallaşdırılması və texnoloji qurğuların hazırlanması üçün istifadə oluna bilər.

Müəllifin şəxsi iştirakı. Dissertasiyada qarşıya qoyulan məsələlərin həll edilməsi, katalizatorların hazırlanması, onların aktivliyinin substratların oksidləşdirilməsində yoxlanılması, müxtəlif amillərin katalizatorun aktivliyinə təsiri bilavasitə müəllif tərəfindən yerinə yetirilmişdir. Alınmış nəticələr şəxsən müəllif tərəfindən işlənilmiş və məruzələr, elmi məqalələr şəklində təqdim olunmuşdur.

Bəzi nəticələrin şərhində, katalizatorların fiziki üsullarla tədqiqində müəllifin payı daha çox olmuşdur.

Dərc olunmuş əsərlər. Dissertasiyanın mövzusunə dair 23 elmi əsər dərc olunmuşdur. Onlardan 8 məqalə, 3 konfrans materialı və 11 məruzə tezisi çapdan çıxmışdır. 1 Azərbaycan patenti alınmışdır.

Aprobasiyası və tətbiqi. Dissertasiyanın nəticələri: «Механизмы каталитических реакций» X Beynəlxalq konfransında Svetloqorsk, Kaliningrad vilayəti 2016; XXX Beynəlxalq elmi-texniki konfransda, Ufa, 2016 il; Neftkimya üzrə IX

Bakı Beynəlxalq Məmmədəliyev konfransında 2016; IV International Scientific Conference of Young Researchers , 2016, Bakı; II Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» Нижний Новгород, Новосибирск 2017г; 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists “Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level” 20 May 2018 - 23 May 2018 Moscow, Russia; Akademik B.K. Zeynalovun 100-illiyinə həsr olunmuş Beynəlxalq elmi-texniki “Neft-kimya sintezi və mürəkkəb kondensləşmiş sistemlərdə kataliz” konfransında müzakirə olunmuşdur.

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı.

AMEA-nın akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunda yerinə yetirilmişdir.

Dissertasiyanın struktur bölmələrinin ayrılıqda həcmi qeyd olunmaqla dissertasiyanın işarə ilə ümumi həcmi.

Dissertasiya giriş, 4 fəsil, 148 ədəbiyyat istinadından, 29 şəkil, 27 cədvəl, 8 sxemdən ibarətdir və 150 səhifədə çap edilmişdir. Təcrübə aktları əlavə olaraq verilmişdir. Təqdim edilən dissertasiya işi 162138 işarə həcmindədir. Buraya giriş (11359 işarə), I fəsil (54252 işarə), II fəsil (13838 işarə), III fəsil (57969 işarə), IV fəsil (21842 işarə), nəticələr (2878 işarə) daxildir. Sınaq aktları əlavələrdə verilmişdir.

Girişdə dissertasiya işinin qarşıya qoyulmuş məqsədinin aktuallığı, elmi yeniliyi və praktiki əhəmiyyəti əsaslandırılmışdır.

Birinci fəsildə əsasən son 15-20 ildə stirolun, onun müxtəlif törəmələrinin, habelə makrotsiklik doymamış karbohidrogenlərin oksidləşməsinə dair ədəbiyyat materiallarının icmalı verilmiş və onların tənqidi analizi aparılmışdır. Yekunda dissertasiyanın mövzusunun seçimi əsaslandırılmışdır.

İkinci fəsil başlanğıc maddələrin sintezinə, təcrübə metodların təsvirinə və hazırlanmış katalizatorların analizi, habelə onların fiziki-kimyəvi xüsusiyyətlərinin müəyyənləşdirilməsinə həsr edilmişdir.

Üçüncü fəsildə stirol və onun metil törəmələrinin maye fazalı oksidləşməsinə dair tədqiqatların nəticələri verilmişdir. Eyni fəslin ayrı bir bölməsində hidrogen peroksidin sulu məhlulunun iştirakı ilə

stirolun oksidləşməsinin kinetik tədqiqatlarının nəticələri təqdim olunur. Riyazi modelləşdirmə və optimallaşdırma üçün tövsiyə olunan reaksiyanın kinetik modeli tərtib edilmişdir.

Dördüncü fəsildə, hidrogen peroksid və serium-polioksovolframatin iştirakı ilə C₉-C₁₂ makrotsiklik doymamış karbohidrogenlərin, habelə, pirokondensatın epoksidləşmə və oksidləşmə istiqamətində tədqiqatlarının nəticələri təqdim olunmuşdur. Eyni fəslin ayrı bir bölməsində tetrahidroinden və tsiklododesenin konversiyasına və oksidləşmə məhsullarının tərkibinə təcrübəninin temperaturu və müddətinin təsiri haqqında məlumat verilmişdir. Struktur amillərinin tsiklododesen və tetrahidroindenin çevrilmə sürətinə və istiqamətinə təsiri nəzərdən keçirilir. Substratların quruluşu ilə onların çevrilmə istiqaməti arasında korrelyasiya müəyyən edilmişdir. Təcrübələrə əsasən, əldə edilən oksigenat, dizel yanacağı üçün tüstü əleyhinə aşqar kimi tövsiyə olunmuşdur.

Ayrı bir bölmədə alkeniləromatik və makrosiklik doymamış karbohidrogenlərin maye faza oksidləşməsindən əldə edilmiş məlumatların nəzəri aspektləri nəzərdən keçirilmişdir.

Dissertasiya işinin sonunda ümumi nəticələr verilmiş və aparılan tədqiqatlarda əldə edilən əsas nailiyyətlər qeyd edilmişdir.

DİSSERTASIYANIN ƏSAS MƏZMUNU

1. Katalizatorlar və tədqiqat metodları

Tədqiqat prosesində karbohidrogenlərin oksidləşdiricisi kimi 30-42,5%-li H₂O₂-in sulu məhlulu (ГОСТ 10292-76) və karbamidlə H₂O₂ klatrat kompleksi (hidroperit) tətbiq edilmişdir.

Katalitik sistemlər (NH₄)₆Mo₇O₂₄ və ya (NH₄)₁₀W₁₂O₄₁ və NTE-nin nitratları, oksalat turşusu iştirakında, 90-95⁰C-də sintez edilmiş, alınan məhlul buxarlandırılmış və NTE saxlayan polioksobirləşmələr əmələ gələncə qədər 200-250⁰C-də qızdırılmışdır. Katalizatorun su mühitində hazırlanması tərkibində hidroksiqruplar iştirak etməyən, M-O-M və ya M=O fraqmentlərindən ibarət olan kondensləşmiş çoxnüvəli anionların formalaşmasına səbəb olur.

Heteropolibirləşmələrin anion fraqmentləri düzgün həndəsi quruluşa malik olub $[\text{MO}_6]^{6-}$ oktaedr və $[\text{MO}_4]^{2-}$ tetraedrlərdən ibarətdir. İzopolianion oktaedrləri arasında boşluqlar mövcuddur və bu boşluqlara NTE, xüsusən, Nd, Ce və s. kimi heteroatomlar daxil ola bilirlər. HPT-ın heteroatomları qonşu oktaedrlərin oksigen atomlarından formalaşan, anionun tetraedrik və ya oktaedrik boşluqlarında yerləşirlər.

Oksidləşmə və epoksidləşmə üçün katalizatorlar, həmçinin $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ və ya $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$, NTE-nin nitratlarının qaynayan sulu məhlullarında və H_3PO_4 iştirakında 5-6 saat ərzində hazırlanmışdır. Sonradan alınmış məhlul otaq temperaturuna kimi soyudulmuş, 110-120°C-də buxarlandırılmış, 220-250°C-də 2-3 saat ərzində tünd sarı rəng alınana kimi qurudulmuşdur. Katalizatorlar reaksiya sisteminə qarışqa və ya sirkə turşusu iştirakında suspenziya şəklində verilmişdir.

NTE saxlayan polioksometalatlərin səthinin morfoloqiyası Oxford Instruments Nano Analysis (OINA) mikroanaliz şirkətinin S-3400 N skan elektron mikroskopunun köməyi ilə müəyyən edilmişdir.

Katalizator nümunələrinin və oksidləşmə məhsullarının İQ spektrləri $400\text{-}4000\text{ sm}^{-1}$ sahəsində İQ-Furye spektrometrində «Alpha» (Bruker) və ya Vertex (Bruker) $100\text{-}700\text{ sm}^{-1}$ sahəsində vazelin yağında suspenziya şəklində və KBr-lə həblər formasında qeydə alınmışdır.

Rentgen analizi Miniflex (Rigaku) difraktometrində ölçülmüşdür. Difraktoqramda 2θ ölçüsünə əsasən məsafələrin hesablanması, katalizatorunda MPO_4 , $\text{M}[\text{PW}_{12}\text{O}_{41}]$, (burada $\text{M}=\text{Ce}$, Pr, Nd) fazasının olduğu müəyyən edilmişdir.

Sintez olunmuş katalizatorların radikal təbiətinin tədqiqatı üçün elektron maqnit rezonansı (EPR) üsulundan istifadə edilmişdir.

H_2O_2 -in sərfiyyatına nəzarət permanınatometrik üsulla vasitəsilə həyata keçirilmişdir. Hidroperoksidin miqdarı isə yodometrik üsulla müəyyənləşdirilmişdir.

İlkin karbohidrogenlərin tərkibi və təmizliyi, eləcə də oksidləşmə məhsulu QMX analizi ilə alov ionlaşma detektorlu,

kolonka 2000×2mm, xromosorbda (5 küt.%) polietilen-qlikolsuksinat (PQSE) fazasında, qaz-daşıyıcı-helium, $T_{kal.} = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{bux.} = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ olan Svet—500 xromatoqrafında müəyyən edilmişdir.

Sintez edilmiş birləşmələrin ^1H və ^{13}C NMR spektrləri 300,18 MHs tezlikli “Bruker-Furye spektrometrində çəkilmiş, daxili standart kimi tetrametilsilan (TMS), həlledici kimi isə deuteriumlu aseton və ya benzoldan istifadə edilmişdir. Struktur fraqmentlərində protonların nisbi payı uyğun udma zolaqlarının inteqrallanması yolu ilə təyin edilmişdir.

Xromato-kütlə spektrləri GC 7890A-MSD 5975C Agilent Technologies (kalonka HP5-MS, temperatur rejimi 40-dan 280°C-yə kimi, qaz daşıyıcı-helium) cihazında qeydə alınmışdır.

2. C₂-C₃ alkenilarenlərin NTE tərkibli polioksovolframat katalizatorları iştirakında hidrogen peroksid ilə oksidləşdirici çevrilməsi

Son illərin tədqiqat işlərinin təhlili göstərir ki, Mo və W polivalent metalların əsasında, hazırlanmış polioksobirləşmələrin tərkibinə kationları maqnit momentinə malik NTE ilə modifikasiya olunması, bu sistemdə sərbəst radikalların meydana gəlməsinə əhəmiyyətli təsir göstərir.

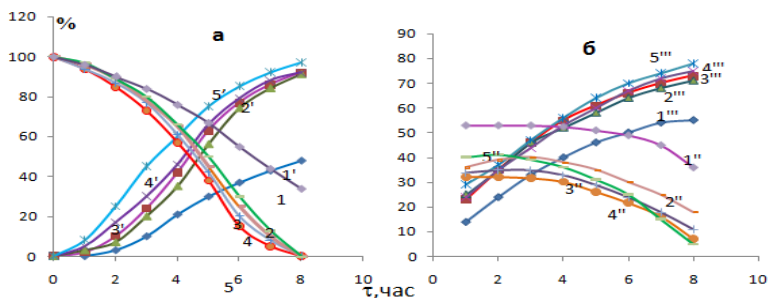
Ədəbiyyat məlumatlarını nəzərə alaraq stiroil və α -metilstirolun maye fazalı epoksidləşmə reaksiyasında effektiv katalizator seçmək məqsədi ilə ilk növbədə polioksometalat klasterləri formalaşdıran fosformolibden və fosforvolfram turşuları, əvvəlcə sınaqdan keçirilmişdir. İş zamanı müxtəlif NTE saxlayan polioksometallat nümunələri hazırlanmış və yuxarıdakı reaksiyalarda aktivlikləri yoxlanılmışdır. Oksidləşmə məhsullarının seçiliyinin artırılması və stirolun polimerləşmə dərəcəsinin azaldılması üçün təcrübələrdə borat turşusunun n-butanol məhlulundan (butan-1-olda 3,0%-li H_3BO_3) və α -naftoldan polimerləşmə inhibitoru kimi istifadə edilmişdir. Doymamış karbohidrogenlərin hidrogen peroksid ilə oksidləşməsində sintez olunmuş katalitik sistemlərin-nadir torpaq elementləri ilə modifikasiya olunmuş polioksomolibdat və polioksovolframat effektivliyinin onların faza tərkibindən asılılığının

müəyyən edilməsi məqsədilə IQ, NMR, EPR, elektron mikroskop və rentgen faza analizi metodlarından istifadə etməklə fiziki-kimyəvi tədqiqatlar aparılmışdır. Təcrübələrin nəticələri göstərdi ki, [6-8, 10, 12-19, 22] NTE modifikatorlarının, polioksometalatın və aktiv oksigen mənbəyinin təbiətindən asılı olaraq stiolun çevrilməsi və oksidləşmə məhsullarının çıxımı geniş diapazonda dəyişir.

3. Stiolun konversiyasına və çevrilmə istiqamətinə müxtəlif amillərin təsiri

Tədqiqatlar göstərir ki, oksidatın tərkibi seçilmiş oksidləşdiricinin qatılığından və miqdarından çox asılıdır. Bunu nəzərə alaraq, mezoməsəməli karbon materialı üzərinə hopdurulmuş $CePO_4PW_{12}O_{41} \cdot nH_2O$ tərkibli katalizatorunda oksidləşdirici maddənin qatılığı və substrat:oksidləşdirici mol nisbətindən təsiri öyrənilmişdir [12-19].

Stiolun oksidləşməsi iki variantda aparılmışdır: a) H_2O_2 -nin sulu məhlulu və b) H_2O_2 -nin $CO(NH_2)_2$ (hidroperit) adduktu ilə. Oksidləşmənin ilkin məhsulu feniloksirandır. Lakin oksidləşdiricinin seçilməsindən asılı olmayaraq, oksidatda benzaldehyd, fenilasetaldehyd, feniletan-1,2-diol və ya onun monoasetatı və benzoy turşusunun olduğu da müəyyən edilmişdir. Onların nisbəti oksidləşdiricinin qatılığından və temperaturdan asılıdır. Minimal nisbətdə $St:H_2O_2=1:0,5-1$ götürüldükdə və temperatur $70^\circ C$ -dən yuxarı qalxmadıqda, epoksidin çıxımı 26.4-47.6% təşkil edir. Hidroperitin (H_2O_2 və karbamidin adduktu) sirkə turşusu məhlulunu oksidləşdirici kimi istifadə etdikdə oksidatın tərkibi nəzərə çarpacaq dərəcədə dəyişir. Eyni şəraitlərdə reaksiyanın əsas məhsulları feniloksiran və feniletan-1,2-diolun monoasetatdan ibarətdir. $St:H_2O_2$ -nin mol nisbətini 1:0,5-dən 1:2-yə qədər artırıqda stiolun oksidləşməsinin induksion müddəti azalır. Güman edilir ki, hidrogen peroksidin çox olması, onun həm polioksovolframdan müvafiq peroksokompleksin formalaşmasında, həm də H_2O_2 -nin aktiv oksigenin substrat molekuluna ötürülməsində iştirakına səbəb olur (şəkil 1).



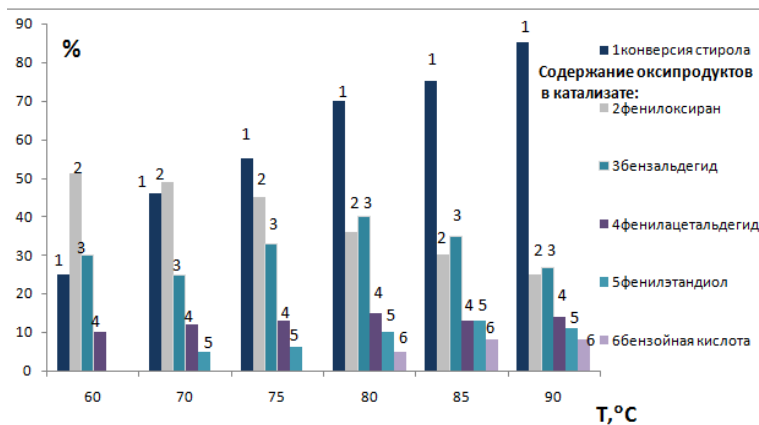
Şəkil 1. Stiol və hidrogen peroksidinin çevrilmə

dinamikası (a) və stiolun oksidləşmə məhsullarının miqdarı (b).

**Katalizator $CePO_4 \cdot PW_{12}O_{41} \cdot n H_2O / MKM$ $T = 70^\circ C$ St: H_2O_2 -
 1,1', 1'', 1''' -1: 0,5; 2,2', 2'', 2''' -1: 1; 3,3', 3'', 3''' -1: 1,2; 4,4', 4'',
 4''' -1: 1,5; 5,5', 5'', 5''' -1: 2**

1-5- H_2O_2 çevrilmə dərəcəsi; 1'-5'-stiolun çevrilmə dərəcəsi;
 1''-5'' - epoksidin çıxımı ; 1'''-5''' - aldehydlərin çıxımı

Verilmiş reaksiyada çevrilməyə, temperatur rejiminin seçilməsi əhəmiyyətli dərəcədə təsir göstərir (şəkil 2). $50^\circ C$ temperaturda, stiolun H_2O_2 -nin sulu məhlulu ilə oksidləşməsi böyük induksiya müddəti ilə müşayiət edilir. Bu temperaturda 5 saat ərzində oksidləşmə məhsullarının çıxımı 5-7% -dən çox deyil. Belə ki, hidrogen peroksidin çevrilməsi 48-52%-ə çatır. Güman edilir ki, bu şəraitdə aktiv oksigenin ötürülməsi və volframın peroksokompleksinin əmələ gəlməsi reallaşmır. Bu kompleksin molekulyar oksigenin ayrılması ilə monomolekulyar parçalanması baş verir. $50-100^\circ C$ temperatur intervalında stiolun çevrilməsi kəskin şəkildə artır və 92.0-98.0%-ə çatır. Katalizatda feniloksiranın miqdarı eyni şəraitdə ($\tau = 7$ saat, mol nisbəti St: $H_2O_2 = 1: 2$) 52,5%-dən 26,0%-ə qədər azalır, aldehyd və ketonların (fenilsirkə aldehydi, benzaldehyd və fenilasetofenon) miqdarı isə kəskin şəkildə artır.



Şəkil 2. Stiolun 35%-li H₂O₂ sulu məhlulu ilə oksidləşməsinə və alınan oksidatın tərkibinə temperaturun təsiri (τ=7 saat, St : H₂O₂=1:2 mol nisbəti katalizator CePO₄ ·PW₁₂O₄₁·n H₂O)

Yuxarıda deyilən faktorlarla yanaşı, stiolun oksidləşməsinin sürətinə və reaksiya məhsullarının tərkibinə istifadə olunan həlledicilərin təbiəti və sistemin qarışdırılma sürəti əhəmiyyətli dərəcədə təsir edir.

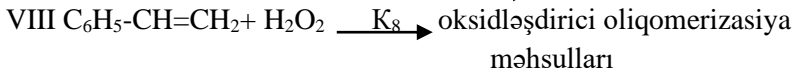
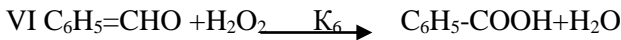
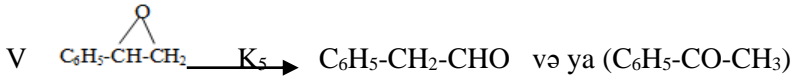
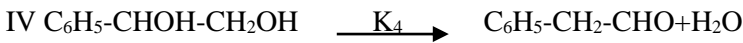
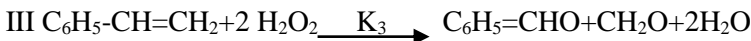
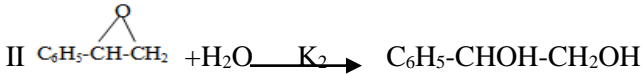
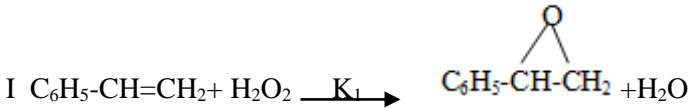
Oksidləşdirici kimi H₂O₂-nin sulu məhlulu istifadə edildikdə proses fazalararası kataliz şərtləri daxilində davam edir, volframın peroksokompleksi su fazasında formalaşır, ancaq substratın oksidləşməsi fazalararası səthdə və üzvi fazada baş verir. Stiolun çevrilməsi qarışdırılma sürətinin 100-dən 700 dövrə qədər artması ilə çoxalır. Məhlulun qarışdırılma sürətinin 700-dən 1000-ə qədər artırılması substratın çevrilməsinə praktiki olaraq təsir göstərmir. Əldə edilən məlumatlara əsasən, oksidləşmə reaksiyasında qarışdırma sürəti 600-700 dövr/dəq aralığında saxlanılır.

Həlledici kimi həm fərdi, həm də binar qarışıqlardan istifadə edilmişdir. Stiolun yüksək çevrilmə dərəcəsi (62.6%) həlledici kimi toluol və dioxlormetanın - 1:1 mol nisbətində binar qarışıqından istifadə edildikdə müşahidə olunur. Oksidatın tərkibi isə bu zaman praktiki olaraq dəyişmir.

4. $CePO_4 \cdot PW_{12}O_{41} \cdot nH_2O$. iştirakı ilə stirolun hidrogen peroksidlə oksidləşməsinin kinetik qanunauyğunluqlarının və mexanizminin tədqiq edilməsi

Stirolun Ce kationları ilə modifikasiya olunmuş polioksovolframat iştirakında hidrogen peroksidlə maye fazalı oksidləşməsinin kinetik qanunauyğunluqları və mexanizmləri öyrənilmişdir [19].

Reaksiyanın gedişinin əsas marşrutlarını təsvir edən kinetik tənliklər və mərhələli kinetik model təklif edilmişdir. Stirolun iki variantda oksidləşdirici çevrilməsinin və reaksiya məhsullarının yığılmasının aşağıdakı müstəqil marşrutlarının məcmusu nəzərdə tutulur:



Hesablanmış və təcrübi məlumatların ən yaxın uyğunluğu aşağıdakı kinetik tənliklərindən istifadə etməklə əldə edilmişdir:

$$r_1 = k_1 [c_1] [c_2] \quad (1)$$

$$r_2 = k_2 [c_3] \quad (2)$$

$$r_3 = k_3 [c_1] [c_2]^2 \quad (3)$$

$$r_4 = k_4 [c_6] \quad (4)$$

$$r_5 = k_5 [c_3] \quad (5)$$

$$r_6 = k_6 [c_2] [c_4] \quad (6)$$

$$r_7 = k_7 [c_2] [c_6] \quad (7)$$

$$r_8 = k_8 [c_1] [c_2] \quad (8)$$

burada, $k_1 - k_8$ I-VIII marşrutları üzrə sürət sabitləri, $r_1 - r_8$ - müvafiq stexiometrik tənliklər üzrə reaksiya məhsullarının toplanma sürətləri, $C_1 - C_6$ -birləşmələrin qatılığı, mol/l. I-VIII marşrutları ilə oksidləşmə məhsullarının alınma sürəti aşağıdakı tənliklərdən istifadə edilməklə hesablanır:

$$\omega_1 = -r_1 - r_3 - r_8 \quad (9)$$

$$\omega_4 = r_3 - r_6 + r_7 \quad (12)$$

$$\omega_2 = -r_1 - 2r_3 - r_6 - r_7 \quad (10)$$

$$\omega_5 = r_4 + r_5 \quad (13)$$

$$\omega_3 = r_1 - r_2 - r_5 \quad (11)$$

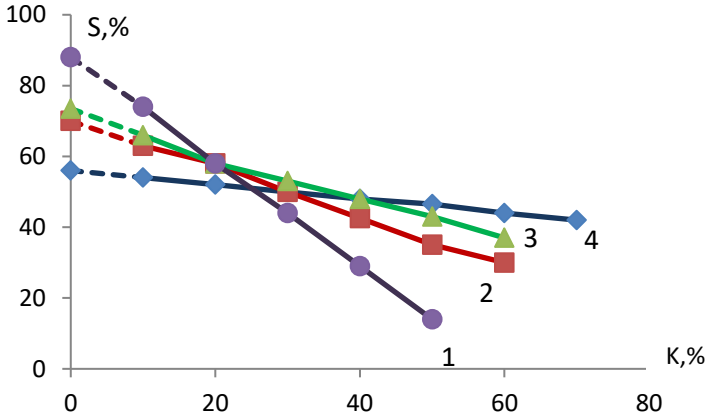
$$\omega_6 = r_2 - r_4 - r_7 \quad (14)$$

$$\omega_7 = r_6 \quad (15)$$

$$\omega_8 = r_8 \quad (16)$$

Bu tənliklərdə ω_1, ω_2 - təcrübi olaraq müəyyən edilmiş stirol və hidrogen peroksidin aktiv oksigenin sərfəllünmə sürəti, $\omega_3 - \omega_7$ - feniloksiran, benzaldehyd, feniletan-1,2-diol, benzoy turşusu və oksidləşdirici oliqomerləşmə məhsulunun yığılma sürətidir.

İlkin variantda, reaksiyanın əmələ gələn epoksidlərin ardıcıl sxem üzrə çevrilməsi yolu ilə getdiyi güman edilirdi. Bu versiyanı yoxlamaq məqsədi ilə, stirolun çevrilməsinin S→K koordinatlarında ayrıləri qurulmuşdur (şəkil.3), (S - epoksidə görə selektivlik, K - stirolun çevrilməsi). Göründüyü kimi, başlanğıc anında epoksid stirolun oksidləşməsinin yeganə məhsulu deyildir (müxtəlif etdiyi güman edilirdi temperaturlarda ayrılərin ekstrapolyasiya edilməsi yolu ilə tapılmışdır). Epoksid ilə yanaşı, fenilasetaldehyd, benzaldehyd və feniletan-1,2-diol da əmələ gəlir. Bu nəticələr göstərir ki, bu halda reaksiya stirolun və oksidləşmə məhsullarının paralel-ardıcıl sxem üzrə çevrilməsi ilə gedir. Bu sxem, ehtimal ki, reaksiyada aktivliyinə görə fərqlənən müxtəlif strukturlu volfram peroksokomplekslərinin formalaşması ilə bağlıdır. Yəqin ki, benzaldehyd, fenilasetaldehyd və feniletan-1,2-diol kimi məhsulların yalnız stirol oksidlin çevrilməsi mərhələsində əmələ gəlməsi əsassız hesab edilə bilər. Reaksiya məhsulları stirolun birbaşa oksidləşməsi ilə də alınrlar.



Şəki 3 . Müxtəlif temperaturalarda feniloksirana görə reaksiyanın seçicilik qabiliyyətinin strolun çevrilməsindən asılılığı: 1. 50 °C 2. 70°C,3. 75°C, 4.80°C

Sürət sabitlərini hesablanması üçün modifikasiya olunmuş dördüncü tərtib Runge-Kutt üsulundan və Matlab- 6.5. proqramından istifadə edilmişdir. Sürət sabitlərinin eksperimental qiymətləri qrafiki üsulla müəyyən edilmiş (9)-(16) tənliklər üzrə hesablanmış və təcrübə əldə edilmiş qiymətlərinin orta kvadratik paylanması yolu ilə dəqiqləşdirilmişdir.

Oksidləşdirici kimi H_2O_2 -nin sulu məhlulundan istifadə etdikdə I-VIII marşrutları üzrə alınmış sürət sabitlərinin qiymətləri:

$$\kappa_1 = 7 \cdot 10^6 \exp(-53649/RT) \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{saat}^{-1}$$

$$\kappa_2 = 5 \cdot 10^6 \exp(-37579/RT) \text{ saat}^{-1}$$

$$\kappa_3 = 1.2 \cdot 10^8 \exp(-52731/RT) \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{saat}^{-1}$$

$$\kappa_4 = 4 \cdot 10^6 \exp(-36859/RT) \text{ saat}^{-1}$$

$$\kappa_5 = 4.41 \cdot 10^5 \exp(-29846/RT) \text{ saat}^{-1}$$

$$\kappa_6 = 2.0 \cdot 10^6 \exp(-33337/RT) \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{saat}^{-1}$$

$$\kappa_7 = 0.43 \cdot 10^2 \exp(-13034/RT) \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{saat}^{-1}$$

$$\kappa_8 \approx 0$$

qiymətlərində və hidroperitdən oksidləşdirici kimi istifadə etdikdə isə:

$$k_1=2.1 \cdot 10^6 \exp(-48286/RT) \text{ l mol}^{-1} \cdot \text{saat}^{-1}$$

$$k_2=6.1 \cdot 10^{11} \exp(-16885/RT) \text{ saat}^{-1}$$

$$k_3=7.2 \cdot 10^{10} \exp(-15239/RT) \text{ l mol}^{-1} \cdot \text{saat}^{-1}$$

$$k_4=2.1 \cdot 10^{10} \exp(-18784/RT) \text{ saat}^{-1}$$

$$k_5=5.3 \cdot 10^{10} \exp(-23669/RT) \text{ saat}^{-1}$$

$$k_6=6.2 \cdot 10^{10} \exp(-23669/RT) \text{ l mol}^{-1} \cdot \text{saat}^{-1}$$

$$k_7=2.1 \cdot 10^4 \exp(-25314/RT) \text{ l mol}^{-1} \cdot \text{saat}^{-1}$$

$$k_8 \approx 0$$

(R-universal qaz sabitidir $8,3144 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) qiymətlərində stiroulun maye fazada oksidləşmə reaksiyasının sürəti daha dəqiq təsvir olunur. (9)-(16) tənlikləri üzrə hesablanmış və I-IV marşrutları əsasında təcrübi tapılmış qiymətlərin orta kvadratik xətalrı 9,2-11,4%, V-VII marşrutlar üzrə isə 14,6-18,0% təşkil edir. K_8 sürət sabitinin sıfıra bərabər olması stiroulun I-VII marşrutları üzrə oksiran və aldehidlərə çevrilməsini göstərir. Digər növ tənliklər üzrə aparılan hesablamalarda uyğunsuzluq və alıan xətalər böyükdür.

Alınan nəticələrin əsasında stiroulun epoksidləşmə reaksiyasının kinetik modeli tərtib olunmuş və riyazi modelin hesablanması üçün istifadəsi tövsiyə edilmişdir.

5. Hidrogen peroksid və serium polioksovolframat iştirakı ilə C₉, C₁₂ makrotsiklik doymamış karbohidrogenlərin və pirokondensatın epoksidləşməsi və oksidləşdirici çevrilməsi

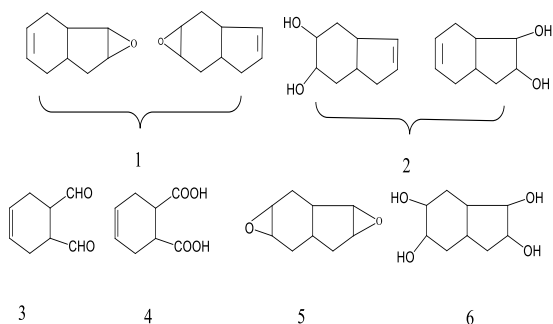
Ədəbiyyat materiallarına və tərəfimizdən aparılan tədqiqatlara əsasən, pirolizin maye məhsullarından alınan pirokondensatın tərkibində stiroolla və onun alkiltörəmələri ilə yanası, digər doymamış karbohidrogenlər də mövcuddur. Xüsusilə, 130-190°C fraksiyasının tərkibində inden, tsiklopentadienin dimeri və fəzi kondensləşmiş doymamış karbohidrogenlər vardır. Bu karbohidrogenlərin hidrogen peroksidlə, müxtəlif oksidləşmə

məhsullarının, o cümlədən, epoksidlər, aldehidlər və poliolların əmələ gəlməsi ilə maye fazalı oksidləşməsi mürəkkəb bir sxem üzrə gedir.

Stirol və onun metil törəmələrindən fərqli olaraq, tetrahidroindenin (bitsiklo [4.3.0] nona-3.7-dien) molekulundakı ikiqat rabitə ilə yanaşı aktiv oksigen atomuna həssas iki ədəd üçlü karbon atomu da vardır. Deməli, bitsiklo- [4.3.0] nona-3.7-dienin oksidləşmə məhsulu olduqca mürəkkəb olmalıdır [1, 2, 9, 20, 21].

Tərəfimizdən tetrahidroindenin oksidləşdirilməsinə müxtəlif amillərin təsiri öyrənilmiş və müəyyən edilmişdir ki, ilkin karbohidrogenlərin çevrilməsi və alınmış oksidatın tərkibi turşu və hidrogen peroksidin qatılığından, temperatur, təcrübənin aparılma müddəti, katalizatorun miqdarı və substrat: oksidləşdiricinin mol nisbətindən birbaşa asılıdır.

QMX, xromato-kütlə və IQ-spektroskopiya, eləcə də kimyəvi analiz metodları ilə, tetrahidroindenin oksidləşmə məhsulları arasında monoepoksid (1), diol (2), dialdehid (3), daha sərt şəraitlərdə ikiasanlı turşu (4), diepoksid (5) tetraol (6) və tərkibi məlum olmayan oliqomer məhsullarının olduğu müəyyən edilmişdir.



Tetrahidroindenin hidrogen peroksiddə serium saxlayan peroksovolframata iştirakında yuxarıda verilmiş şəraitdə maye fazalı oksidləşməsi, ilkin karbohidrogenlərin dərin olmayan çevrilməsi ilə aparılmışdır.

THI-nin oksidləşməsi tədqiq olunan sahədə, stirol və onun metil törəmələrindən fərqli olaraq, əsasən epoksidləşmə və

dihidroksilləşmə istiqamətində gedir. Sərt şəraitlərdə daha dərin oksidləşmə məhsullarının- α -poliol, aldehid və turşuların meydana gəlməsi müşahidə olunur. Belə ki, sirkə turşusu iştirakında $\text{THI}:\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:0.2:2$ mol nisbətində, 70°C temperaturda, reaksiya 3 saat davam etdiyi təqdirdə, THI-nin konversiyası 31,7%, monoepoksidə görə selektivlik isə 20,5% olduğu halda, reaksiya müddətinin 7 saata qədər artırılması nəticəsində oksidatın tərkibində onun miqdarının 14,5% -ə qədər azalması müşahidə edilir. Bunun səbəbi oksiranın hidrolizlə əlaqədardır. Bu da katalizatda diolun miqdarının artmasına gətirib çıxarır. Epoksidləşmə halında olduğu kimi, dihidroksilləşmə reaksiyasında da (Cədvəl 1), reaksiya əsasən THI-nin beşüzvlü ikiqat rəbitəsi ilə gedir. NMR^1H və ^{13}C analizlərinə əsasən, oksidləşmədən sonra THI-nin tsiklopenten fraqmentinin ikiqat rəbitəsinin protonlarından gələn siqnalların intensivliyi (NMR^1H $\delta = 5.26-5.41$ m.h.-də) azalır. $-\text{CH}=\text{CH}$ -tsikloheksen fraqmentinin protonlarının siqnalları ($\delta = 5.78-5.96$ m.h.) demək olar ki, dəyişməz qalır. Bununla bərabər, epoksid tsiklinin protonlarına ($\delta = 3.75-3.95$ m.h.) siqnallar metiloksatsiklopentanın epoksid fraqmentinə aiddir.

QMX analizinə əsasən, $85-87^\circ\text{C} / 0,5$ kPa fraksiyası kütlə nisbətləri a:c = 87: 13 [3-oksatritsiklo [4.4.0^{1.6}.0^{2.4}]des-8-en (a): 4-oksatritsiklo[5.3.0^{1.7}.0^{3.5}]des-8-en (c)]olan iki izomerdən ibarətdir. Bu fraksiyanın fiziki-kimyəvi göstəriciləri aşağıdakı kimidir:

T.qay. $85-87^\circ\text{C} / 0,5$ kPa; $n_D^{20} 1,5154$, $d_4^{20} 0,9842$. İQ-spektrlərinə görə ν, sm^{-1} : 3020 ($\nu_1=\text{CH}$), 2935(ν_1, CH_2), 1640 ($\nu, \text{C}=\text{C}$), 1240, 1200, 920, 840 (oksiran fraqmenti) NMR^1H -spektri, δ , m. h.: 5,78-5,96 (2H, 2CH=, tsikloheksen fraqmenti), 5,26-5,41m (2H, 2CH=, tsiklopenten fraqmenti) 3,75-3,90m (oksiran fraqmentinin CH protonları), 1,60-2,45m (beş və altıüzvlü həlqənin CH və CH₂ protonları).

Bitsiklo[4.3.0^{1.6}]non-7-en-3,4-diol və bitsiklo[4.3.0^{1.6}] non-3-en-7,8-diol qarışığı aşağıdakı İQ-spektr məlumatları ilə xarakterizə olunurlar: 3411-3398 (ν, OH), 3050-3040 ($\nu, =\text{CH}$), 1640 ($\nu, \text{C}=\text{C}$), 1340, 1380 (δ, CH), 110-1078(δ, OH). $^1\text{H NMR}$, δ , m. h.: 6.15

m (1H CH⁷=), 6.41m (1H,CH⁸=), 4,8 g.s. (OH),1,48-2.28 m (6H,3CH₂).

Cədvəl .1

Tetrahidroindenin hidrogen peroksidin sulu məhlulu ilə oksidləşməsinə sirkə turşusu və hidrogen peroksidin qatılığının təsiri (katalizator CePO₄ ·PW₁₂O₄₁·n H₂O/MKM-15q/l, T=70°C, τ=7s, THI: H₂O₂ mol nisbəti =1:2,C_{THI}=0,05 mol.

CH ₃ COOH,%-lə qatılığı	H ₂ O ₂ ,%-lə qatılığı	THI-nin çevrilməsi, %	Oksidatın tərkibi, %					
			monoepoksid	diol	Monoasetatın qlikolu	α-oksiketon	diepoksid	qayıdan THI
95	35	76,4	14,5	50,8	9,4	3,0	2,8	19,5
80	35	75,3	12,8	53,5	9,6	1,9	1,9	20,3
65	35	66,0	10,5	56,9	1,8	-	-	30,8
50	35	41,3	10,5	30,3	6,6	-	-	52,6
30	35	22,4	7,2	19,5	-	-	-	73,3
95	28	71,0	12,7	51,7	6,8	-	4,6	24,2
95	23	54,8	11,2	44,6	4,9	-	-	39,3
95	18	20,3	5,4	18,7	-	-	-	75,9

Yuxarıda göstərilənləri nəzərə alaraq, CePO₄·PW₁₂O₄₁·nH₂O /MKM iştirakı ilə THI-nin hidrogen peroksid ilə epoksidləşməsi və dihidroksilləşməsi, setiltrimetilammoniumbromid (STMB) (fazalararası ötürücü agent) və trietilammonium dihidrofosfat (ion mayesə) iştirakı ilə həyata keçirilmişdir. Tədqiqatların nəticələri cədvəl 2-də göstərilmişdir

Daşıyıcı üzərinə hopdurulmuş katalizatordan fərqli olaraq, daşıyıcısız CePO₄·PW₁₂O₄₁·nH₂O, STMB və trietilammonium dihidrofosfatı götürdükdə 70 °C-də və reaksiya müddəti 4 saat olduqda, THI-nin çevrilməsi və oksidatın tərkibi əhəmiyyətli dərəcədə dəyişir (Cədvəl 3). Bu şərtlər daxilində THI-nin çevrilməsi 57.4, epoksidin çıxımı isə 28.2% -dir. Diolun çıxımı demək olar ki,

dəyişməz qalır. Bununla birlikdə, reaksiya müddətinin 7 saata qədər davam etməsi ilə, diolun çıxımı da artır və 60,2% -ə çatır.

Cədvəl 2.

Hetrogenləşdirilmiş $CePO_4 \cdot PW_{12}O_{41} \cdot nH_2O$ /MKM, seliltrimetilammonium bromid (fazalararası ötürmə agent) və trietil ammonium dihidro fosfat (ion mayesi) iştirakı ilə THI-nin H_2O_2 -nin 35% sulu məhlulu ilə maye fazada oksidləşməsi. (THI H_2O_2 :STMB:İM mol nisbəti =100:200:1:1, T=70°C, C_{CH_3COOH} =0,01 mol, C_{THI} =0,05 mol):

τ, saat	THI-nin, çevrilməsi %	Oksidatın tərkib, mol%					Çıxım,%	
		Mono-epoksid	diol	Qlikolmono-asetat	diepoksid	Doymamış karbohidrogenlər	epoksid	diol*
1	18,4	67,0	28,2	4,8	-	-	12,3	6,1
2	31,2	54,5	36,6	5,2	2,0	1,7	17,0	13,0
3	40,4	47,3	42,1	4,8	2,0	3,8	19,1	18,9
4	52,3	36,8	49,4	5,7	3,0	5,1	19,2	28,8
5	61,8	26,2	57,0	6,0	3,2	7,6	16,2	38,9
6	71,0	18,3	65,0	4,3	3,8	7,4	13,0	49,2
7	79,2	17,2	72,4	3,7	2,9	5,0	13,6	60,3

* qlikolmonoasetatla birgə

Çox güman ki, su fazasında formalaşan homogen serum polioksovolframattan istifadə edilərkən, sulu fazada formalaşan peroksokompleksin STMB köməyi ilə üzvi fazaya keçir və THI molekullarının epoksidləşmə və dihidroksilləşmə reaksiyalarında aktiv şəkildə iştirak edir.

Cədvəl 3.

CePO₄·PW₁₂O₄₁·nH₂O, seliltrimetil-monium bromid (fazalararası ötürmə agentı) və trietilammonium dihidrogen fosfatı (ionlu maye) iştirakı ilə tetrahidroindən H₂O₂-nin 35% sulu məhlulu ilə maye fazalı oksidləşməsi (THİ:H₂O₂:STMB:İM mol nisbəti =100:200:1:1, T=70°C, C_{CH₃COOH}=0,01 mol, C_{THİ}=0,05 mol)

τ, saat	THİ-nin, çevrilməsi %	Oksidatın tərkibi, mol%					Çıxım, %	
		Mono-epoksid	diol	Monoasetatın qlikolu	diepoksid	Doymamış birləşmələr	epoksid	diol
1	23,0	71,4	24,7	3,9	-	-	16,4	6,6
2	34,7	70,3	26,0	2,2	1,5	-	24,4	9,8
3	48,3	57,6	32,2	4,1	2,8	3,3	27,8	17,5
4	57,4	49,2	42,1	4,1	2,1	2,5	28,2	26,5
5	65,2	35,0	53,6	5,2	3,6	2,6	22,8	38,3
6	76,0	27,0	62,4	5,1	3,4	2,1	16,8	51,3
7	83,8	25,2	67,0	4,8	0,8	2,2	21,1	60,2

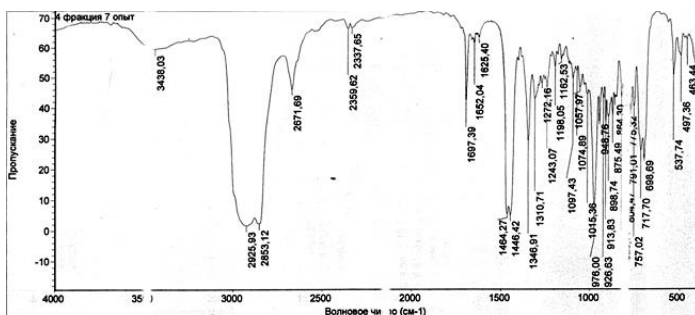
6. Serium polioksosfosforvolframat katalizatorunun iştirakında hidrogen peroksidlə tsiklododesenin epoksidləşməsi və dihidroksilləşməsi

Bu bölmədə CePO₄·PW₁₂O₄₁·nH₂O/MKM iştirakında hidrogen peroksidlə tsiklododesenin epoksidləşməsinin nəticələri təqdim edilmişdir [5, 11, 23].

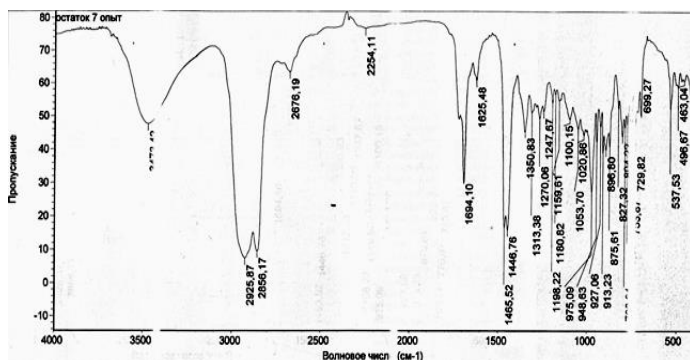
Verilmiş makrotsiklik karbohidrogenlərin oksidləşməsi tetrahidroindən üçün əvvəlcədən tapılmış reaksiya şəraitində yerinə yetirilmişdir.

Tədqiqat termometr, damcı qfı və əks soyuducu ilə təchiz edilmiş termostatik şüşə mikrorektorda reaksiya qarışığının maqnit qarışdırıcı ilə (700 dövr/dəq) intensiv qarışdırılması ilə aparılmışdır. Reaktora eyni zamanda hesablanmış miqdarda tsiklododesen, həlledici kimi toluol, katalizator və tələb edilən pH mühitinin yaradılması üçün sirkə turşusu daxil edilmişdir. Tələb olunan temperaturun (50-100°C) alınmasından sonra intensiv qarışdırılma ilə H₂O₂-nin 35%-li sulu məhlulu və ya hidroperitin sirkə turşusu məhlulu damcılarla əlavə edilmişdir.

İQ-spektroskopiya (şək.4) metodları ilə reaksiya məhlullarının analizi göstərdi ki, tsiklododesenin oksidləşməsi əsasən, epoksidləşmə və dihidroksilləşmə istiqamətində gedir.



a

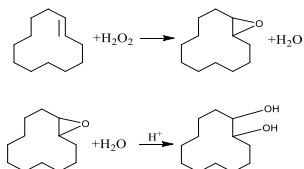


b

Şəkil 4. Tsiklododesenin oksidatının İQ spektri (a); su fazasından ekstraksiya ilə çıxarılan və həlledici qovulandan sonra qalığın İQ-spektri (b)

Epoksitsiklododekanın çıxımının optimal şəraitinin tapılması üçün temperaturun təsiri, reaksiya müddəti, katalizatorun miqdarı və substrat:oksidləşdirici mol nisbəti öyrənilmişdir.

Reaksiyanın marşrutlar üzrə istiqamətiləri aşağıdakılardır:



Cədvəl 4.

H_2O_2 -nin 35%-li sulu məhlulu ilə tsiklododesenin oksidləşməsi zamanı epoksitsiklododekanın (13-oksabitsiklo[10.1.10^{1.12}]tridekan) və tsiklododekan-1,2-diol əmələ gəlməsinin seçiciliyinə bir sıra amillərin təsiri (mol nisbəti TDD: $\text{H}_2\text{O}_2:\text{CH}_3\text{COOH}=1:2:0,2$)

T, °C	τ , saat	Su fazasının pH-1	Kat.miqdarı, q/l	çevrilmə,%		seçicilik,%	
				TDD	H_2O_2	Epoksidə görə	Diola görə
50	7	2.5	15	42.3	79.4	89.7	10.3
60	7	2.5	15	44.0	81.8	88.8	11.2
70	7	2.5	15	57.2	89.0	82.2	17.8
80	7	2.5	15	69.8	95.0	57.4	42.6
90	7	2.5	15	77.2	96.1	50.2	49.8
70*	7	1.5	15	81.8	97.4	24.8	75.2
70*	7	1.8	15	80.4	92.3	26.5	73.5
70	7	2.0	15	79.6	94.8	31.1	68.9
70	7	3.0	15	68.0	91.7	70.4	29.6
70	7	4.0	15	64.2	89.6	78.3	21.7
70	3	3.0	15	44.6	58.2	73.0	27.0
70	5	3.0	15	58.4	69.0	75.2	24.8
70	8	3.0	15	74.0	94.9	69.0	31.0
70	7	3.0	10	67.5	76.3	49.0	51.0
70	7	3.0	5	54.5	68.2	44.7	55.3
70	7	3.0	20	74.7	92.0	71.7	29.3

* qarışqa turşusunun iştirakında

su fazasının turşuluğundan və reaksiya temperaturundan asılıdır (cədvəl 4). Cədvəldə verilən məlumatlardan görüldüyü kimi reaksiyanın yuxarıda göstərilən marşrutlar üzrə istiqaməti mühitin pH-ndan asılıdır. $\text{pH} > 4$ -də katalitik sistemin aktivliyi əhəmiyyətli dərəcədə azalır və hidrogen peroksidin qeyri-məhsuldar termokatalitik parçalanma payı artır.

13-oksabitsiklo[10.1.0^{1.12}]tridekanın yüksək çıxım ilə əmələ gəlməsi TDD-nə çevrilməsinə görə (75,2-78,3%) 85-90°C temperaturunda 6-7saat müddətində və su fazasının pH-2,5-3 olduğunda formalaşır. pH dəyərinin 1,5-2-yə qədər enməsi və temperaturun 90-100°C-yə qədər artması tsiklododekan-1,2-diolun çıxımının artmasına gətirib çıxarır (cədvəl 4).

7. Serium saxlayan polioksovolframat iştirakında pirokondensatın 130-190 ° C fraksiyasının hidrogen peroksid ilə maye fazada oksidləşdirilməsi

Məlumdur ki, müasir neft kimyasının əsas proseslərindən biri pirolizin maye məhsullarının məqsədli istiqamətləndirilmiş emalıdır. Xüsusən, pirokondensatın yüngül və ağır fraksiyaları əsasında yüksək oktan ədədli benzin, yüksək təmizliyə malik monomerlər-izopren, tsiklopenten, tsiklopentadien (və ya onun dimeri), stirol və başqalarının alınmasının sənaye prosesləri işlənmişdir. N-metilpirrolidon, dimetilasetoamid iştirakı ilə hidrotəmizləmə və ekstraktiv qovulma kimi proseslər tətbiq edilmişdir.

Bu fraksiyaların hidrotəmizlənməsində zamanı dien karbohidrogenləri benzinin istismarı zamanı qatran birləşmələri əmələ gətirən monoolefinlərə çevrilirlər.

Qeyd etmək lazımdır ki, pirokondensatın ayrı-ayrı fraksiyalarının tərkibi piroliz prosesinin ilkin xammalından asılıdır. Cədvəl 5-də birbaşa qovulan benzinin pirolizindən alınmış pirokondensatın 130-190°C fraksiyasının tərkibi verilmişdir.

Doymamış karbohidrogenlər real şəraitdə konstruktiv materialların təsiri altında dizel yanacağına tərkibində, onda həll olmuş oksigen ilə oksidləşmə reaksiyasına daxil olur. Bu da qatranın miqdarının artmasına səbəb olur.

Doymamış karbohidrogenlərin çox asanlıqla oksidləşməsini nəzərə alaraq, tərəfimizdən pirokondensatın tərkibindən doymamış karbohidrogenlərin ayrılması mərhələsindən keçərək, fərdi fraksiyaların ilkin oksidləşməsi və alınmış oksidatın praktiki əhəmiyyətinin araşdırılması qarşıya məqsəd kimi qoyulmuşdur [3, 4, 20].

Pirokondensatın 130-190°C fraksiyasının tərkibində tədqiqatımızın predmeti olan doymamış karbohidrogenlərin (stirol və onun metil törəmələri, inden, tsiklopentadienin dimeri) miqdarı 27-28%-ə çatır və buna əsaslanaraq, sonrakı tədqiqatlar üçün bu fraksiya seçilmişdir. Cədvəl 5-dən görüldüyü kimi verilən fraksiyanın əsas doymamış karbohidrogenləri, (%) : stirol 11,7, α -metilstirol 6,2, tsiklopentadienin dimeri 4, viniltoluolun izomerləri 3,2, inden 2,8 kimidir. (Yod ədədi 48.0-dir).

Verilmiş fraksiyanın oksidləşməsi termometr, damcı qıfı və soyuducu ilə təchiz edilmiş termostatik şüşə mikroreaktorda reaksiya qarışığının maqnit qarışdırıcı ilə (700 dövr/dəq) intensiv qarışdırılması ilə aparılmışdır. Reaktora eyni zamanda hesablanmış miqdarda pirokondensatın 130-190°C-lik fraksiyası, katalizator və tələb edilən pH mühitinin yaradılması üçün sirkə turşusu daxil edilmişdir. Həllədiçi rolunu pirokondensatın tərkibində olan aromatik karbohidrogenlər oynayır. Reaksiya qarışığının temperaturu 90-100°C-ə çatdıqdan sonra 1 saat ərzində H₂O₂-in 35%-li məhlulu damcılarla əlavə edilmişdir. Reaksiya mühitinin qarışdırılması 6-8 saat ərzində davam etdirilmişdir. Üzvi lay, su layından ayrılmış, su layı 2 dəfə toluol və propanol-2 qarışığı ilə ekstraksiya olunmuşdur. Ekstrakt və üzvi lay birləşdirilərək atmosfer qovulmasına uğradılmışdır.

İlkin və reaksiyaya uğramayan qarışığın tərkibi cədvəl 5-də təqdim edilmişdir. Qayıdan karbohidrogen qarışığının yod ədədi 2.0-dir.

Yuxarıda göstərilən şərtlər daxilində doymamış karbohidrogenlərin çevrilməsi 97,4%-dir.

Alınan oksidatın tərkibi QMX və İQS-analiz metodlarına əsasən, oksiranlar, müvafiq diolların monoasetatları, aromatik aldehidlər əsas oksigensaxlayan məhsullardan ibarətdir.

Alınan oksigenat dizel yanacağına tüstü əleyhinə əlavə kimi sınaqdan keçirilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, dizel yanacağının

Cədvəl 5.

Pirokondensatının ilkin 130-190 °C fraksiya qarışığının və oksidləşmədən qayıtmış karbohidrogen fraksiyasının tərkibi

İlkin xammalın tərkibi	kütlə, %	Qayıdan karbohidrogenin tərkibi	kütlə,%
benzol	3,0	benzol	4,0
toluol	12,6	toluol	16,8
etilbenzol	4,6	etilbenzol	6,1
ksilolun izomerləri	16,4	ksilolun izomerləri	21,9
stirol	11,7		
üçmetilbenzol izomerləri	9,0	üçmetilbenzol izomerləri	12,0
α-metilstirol	6,2	α-metilstirol	0,1
ditsiklopentadien	4,0	ditsiklopentadien	0,4
viniltoluolun izomerləri	3,2	indan	6,9
indan	5,2	inden	0,2
inden	2,8	C ₁₀ aromatik karbohidrogenləri	11,2
C ₁₀ aromatik karbohidrogenləri	8,4	Identifikasiya olunmamış maddələr	20,4
Identifikasiya olunmamış maddələr	12,9		

yanması zamanı 0,25-1,0 % (kütlə) miqdarında oksigenatın əlavə edilməsi tüstülənmənin əhəmiyyətli dərəcədə aşağı düşməsinə səbəb olur. Oksigenatın sınaqdan keçirilməsinə dair akt dissertasiya işində təqdim edilib.

NƏTİCƏLƏR

1. İlk dəfə olaraq, ammonium dodekavolframat, serium (III)nitrat, H_3PO_4 və mezoməsəməli karbon materialı əsasında hazırlanmış $CePO_4 \cdot PW_{12}O_{41} \cdot nH_2O$ /MKM katalitik sistemin iştirakında, stirol, α -metil və *p*-metilstirolların müvafiq aldehid və epoksidlərə maye fazalı selektiv oksidləşməsi üsulu işlənib hazırlanmışdır [6-8, 23] .

2. Stirolun, onun metiltörəmələrinin oksidləşməsinə və alınan oksidatın tərkibinə müxtəlif faktorların (temperatur, reaksiya müddəti, reagentlərin mol nisbəti, oksidləşdiricinin təbiəti və katalizatorun miqdarı) təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, stirol və onun metil törəmələrinin çevrilməsi iki istiqmətdə gedir:

- ilkin substratın quruluşunun dəyişilməməsi ilə ikiqat rabitə üzrə epoksidləşməsi;

- müvafiq aldehidlərin əmələ gəlməsi ilə oksiran tsiklinin izomerləşməsi. Stirolun 25,0-44,3% çevrilməsində feniloksiran üzrə selektivlik 46,3-52,6%-a çatır. Lakin onun 68,7-96% çevrilməsi zamanı isə benzaldehid və fenilasetaldehid üzrə selektivlik 55-60%-dir. Optimal şəraitdə α -metilstirolun çevrilməsi 68,5-76,2%, 2-fenilpropanal (hidrotrop aldehid) üzrə selektivlik isə 81,9-85,3%-dir [12-19] .

3. Stirolun hidrogen peroksidlə $CePO_4 \cdot PW_{12}O_{41} \cdot nH_2O$ /MKM iştirakında maye fazalı oksidləşməsinin kinetik qanunauyğunluqları və mexanizmi öyrənilmişdir. Dördüncü tərtib Runqe-Kutta metodu və Matlab-6,5 proqramının istifadəsi ilə hesablanmış məlumatlar əsasında prosesin kinetik modeli tərtib edilmiş və sərbəst kinetik marşrutların sayı müəyyən edilmişdir [19].

4. Serium poliooksovolframat sisteminin iştirakında, tetrahidroindenin 50-80°C-də hidrogen peroksiddə katalitik oksidləşməsi reaksiyası tədqiq olunaraq müəyyən edilmişdir ki, stirolun və onun metiltörəmələrindən fərqli olaraq reaksiyanın əsas məhsulları müvafiq monoepoksid və diollardır. Hidroperitlə reaksiya müddəti 3-4 saat, 50-60°C-də THİ-nin konversiyası 62,4-65,7%, çevrilmiş THİ-nə görə monoepoksidin çıxımı 72-75,5%-dir. Müəyyən edilmişdir ki, THİ-nin monoepoksidi iki izomerdən ibarətdir: 3-oksatriksiklo-[4.4.0^{1.6.0^{2.4}}] və 4-oksatriksiklo[5.3.0^{1.7} 0

^{3.5]}des-8-en, 4:1 mol nisbətində, temperaturun 60-dan 80°C-yə və reaksiya müddətinin 8 saata qədər artırılması ilə monoepoksidin miqdarı azalır, diolların isə artır [9, 20, 21].

5. İlk dəfə olaraq, makrotsiklik doymamış karbohidrogen tsiklododesenin hidrogen-peroksidlə müvafiq epoksidə katalitik oksidləşməsi öyrənilmişdir. 85-90°C-də, reaksiya müddəti 6 saat və pH=2,5-3 olduqda, TDD-nə görə 13-oksabitsiklo[10.1.0^{1.12}]tridekanın maksimal çıxımı 75,2-78,3-dir. pH-ın 1,5-2-ə qədər azalması və temperaturun 90-100°C-yə kimi artması tsiklododekan-1,2-diolun çıxımının 21,7 –dən 75,2%-ə kimi artmasına gətirib çıxarır [5, 11, 23].

6. Pirokondensatın 130-190°C fraksiyasının (27.9% doymamış karbohidrogenlər saxlayan) hidrogen-peroksidlə katalitik oksidləşmə prosesi öyrənilmiş və müəyyən tərkibli oksigenatın alınma şəraiti müəyyən edilmişdir. Alınmış oksigenat fraksiyası dizel yanacağına tüstü əleyhinə əlavə kimi yoxlanılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, dizel yanacağına 0,25-1,0% miqdarında əlavə edilən oksigenat, onun istifadəsi zamanı tüstülənmənin əhəmiyyətli dərəcədə azalmasına səbəb olur [3, 4, 20].

DİSSERTASIYA İŞİNİN ƏSAS MƏZMUNU AŞAĞIDAKI ELMİ ƏSƏRLƏRDƏ DƏRC EDİLMİŞDİR

1. Qəribov, N. İ., Alimardanov, H.M., Musayeva, E.S. Heteropoly compounds of tungsten and molybdenum modified containing rare-earth elements as active catalysts of oxydation unsaturated alicyclic C₆-C₁₂ hydrocarbons in the presence of hydrogen dioxide// X Международная конференция «Механизмы каталитических реакций»- Светлогорск, Калининградская область, Россия, 2-6- октября, -2016,- с. 206
2. Алимарданов, Х.М., Садыгов, О.А., Гарибов, Н.И., Дадашова, Н.Р., Мусаева, Э.С., Алмарданова, М.Б. Эпоксидирование тетрацикло [6.2.1.1^{3.6}0^{2.7}]додец-4-ена и его алкилпроизводных пероксидом водорода в присутствии полиоксопероксометаллатных катализаторов. // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии реактив-2016 XXX Международная научно-техническая конференция, посвященная памяти академика АН РБ Дильюса Лутфуллича Рахманкулова, - Уфа: -14-16 ноября,- 2016,- с.39-40
3. Алимарданов, Х.М., Гарибов, Н.И., Мусаева, Э.С. Жидкофазное окисление пироконденсата фракции 120-150°С пероксидом водорода с участием ГПС модифицированными катионами церия и гадолия // IX Бакинская Международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии, -Баку: 4 – 5 октября,- 2016,- с. 79
4. Дадашова, Н.Р., Алимарданов, Х.М., Мусаева, Э.С, Гарибов, Н.И., Рзаева, Н.А., Джафарова, Р.А. Жидкофазное окисление С₇-С₉-циклоолефинов пероксидом водорода с участием РЗЭ-содержащих полиоксомолибденовых систем // IX Бакинская Международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии, -Баку :4 – 5 октября, - 2016, -с. 80
5. Алимарданов, Х.М., Гарибов, Н.И., Мусаева, Э.С., Гусейнова, М.Е. Кулиев, А.Д. Эпоксидирование циклододецена пероксидом водорода в присутствии РЗЭ -содержащих гетрополисоединений // Сборник трудов

международной ежегодной научно -практической конференции «Актуальные Проблемы Современной Химии И Биологии» посвященной 93 –ей годовщине рождения Национального Лидера Гейдар Алиева , -Баку: -12-13 мая,- I т, -с. 124-128

6. Алимарданов, Х.М., Гарибов, Н.И., Мусаева, Э.С. Гетерополисоединения вольфрама и молибдена модифицированные катионами редкоземельных металлов, как активные катализаторы окисления C_6-C_{12} непредельных алициклических углеводородов пероксидом водорода. // IV International Scientific Conference Of Young Researchers 1 St Book, -Baku, 2016, -p. 237-238
7. Alimardanov, Kh.M., Qaribov, N.I., Musayeva, E.S., Dadashova, N.R., Djafarova, R.A. Polyoxocomplexes containing rare earth elements (Gd, Nd, Ce, La) as effective catalysts of oxidation reaction of unsaturated hydrocarbons in the presence of hydrogen peroxide // Международная научно-техническая конференция «Нефтехимический синтез и катализ в сложных конденсированных системах», посвященная 100-летию юбилею академика Б.К.Зейналова, -Баку: -29-30 июня,- 2017, - с.157
8. Алимарданов, Х.М., Наджафова, М.А., Мусаева, Э.С., Гарибов, Н.И., Касумов, Р.Дж. Влияние природы модифицирующих добавок оксидов РЗЭ на свойства молибден- и вольфрамсодержащих гетрополисоединений // II Российский конгресс по катализу «РОСКТАЛИЗ», - Нижний Новгород, Новосибирск:- 22-26 мая,- 2017,- с.621
9. Алимарданов, Х.М. Эпоксидирование тетрациклододецен-овых углеводородов $H_2O_2 \cdot CO(NH_2)_2$ в присутствии гетерополисоединений, содержащих катионы редкоземельных металлов / Х.М. Алимарданов, О.А. Садыгов, Н. Р. Дадашова, Э.С. Мусаева, Н.И. Гарибов, М. Б. Алмарданова. // Журнал общей химии, Санкт-Петербург:- 2017.- т. 87,-вып. 2,- с.208-214

10. Алимарданов, Х.М., Наджафова, М.А., Гарибов, Н.И., Мусаева, Э.С. Радиальная природа тербийполиоксидвольфрамовых систем в присутствии H_3PO_4 и $H_2C_2O_4$ кислот // Международная научно-техническая конференция «Нефтехимический синтез и катализ в сложных конденсированных системах», посвященная 100-летию академика Б.К.Зейналова, -Баку :-29-30 июня,-2017,- с.184
11. Алимарданов, Х.М., Наджафова, М.А., Гарибов, Н.И., Мусаева, Э.С. Празеодим полиоксидвольфрамат в качестве катализатора эпоксирирования додецена пероксидом водорода // Республиканская научная конференция, посвященная 110-летию академика Муртузы Нагиева, -Баку: -2018,-с.205
12. Алимарданов, Х.М., Наджафова, М.А., Гарибов, Н.И., Мусаева, Э.С. Эпоксирирование стирола пероксидом водорода в присутствии Tb- и Pr-содержащих полиоксидвольфрамов / Х.М. Алимарданов, Н.И. Гарибов, М.А. Наджафова, Э.С. Мусаева. // Москва: Нефтепереработка и нефтехимия, - 2018,- № 4,-с. 25-30
13. Алимарданов, Х.М. Исследование радикальной природы тербийполиоксидвольфрамата, катализатора эпоксирирования стирола / Х.М. Алимарданов, Н.И. Гарибов, М.А. Наджафова, Э.С. Мусаева. // Москва: Нефтепереработка и нефтехимия, - 2018,- № 4,-с. 25-30
14. Гарибов, Н.И., Алимарданов, Х.М., Наджафова, М.А., Мусаева, Э.С. Эпоксирирование стирола пероксидом водорода в присутствии Tb- и Pr-содержащих полиоксидвольфрамов // XII Международная конференция молодых ученых по нефтехимии,-Звенигород:- 04-05мая,-2018,- с.435-439

15. Алимарданов, Х.М., Гарибов, Н.И., Наджафова, М.А., Мусаева, Э.С. Эпоксидирование стирола пероксидом водорода в присутствии РЗЭ-содержащих гетерополи-соединений / Международная научно-практическая конференция, посвященная 110-летию академика В.С. Алиева «Инновативные перспективы развития нефтепереработки и нефтехимии», -Баку :- 9 – 10 октября,- 2018,- с.63
16. Алимарданов, Х.М. Ть- и Pr-содержащие полиоксвольфраматы в качестве катализаторов эпоксидирования стирола пероксидом водорода / Х.М. Алимарданов, Н.И. Гарибов, М.А. Наджафова, Э.С. Мусаева. //«Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний», Москва,-2019,-стр 9-23
17. Мусаева, Э.С. Окисление α -метилстирола пероксидом водорода в присутствии церийсодержащего полиоксвольфрамата. // Казань: Молодой учёный, -2019,-.№ 49 (287), с.11-17
18. Алимарданов, Х.М., Наджафова, М.А., Гарибов, Н.И., Мусаева, Э.С., Дадашова Н. Р. Жидкофазное окисление стирола и его метилпроизводных в присутствии РЗЭ-содержащих фосфорно-вольфрамовых катализаторов // Международная научная конференция «Актуальные проблемы современной химии», посвященная 90-летию института нефтехимических процессов им. академика Ю.Г.Мамедалиева. , -Баку :- 2-4 октябрь,-2019, -с. 368- 369
19. Алимарданов, Х.М. Кинетические закономерности жидкофазного окисления стирола пероксидом водорода в присутствии полиоксвольфрамата модифицированного катионами церия / Х.М.Алимарданов, Ф.М. Велиева, Э.С. Мусаева. // Санкт-Петербург: Журнал прикладной химии, - 2020,-т.93,-вып. 5, -с.722-734
20. Мусаева, Э.С. Каталитическое жидкофазное окисление фракции 130-190°C пироконденсата пероксидом водорода с

- участием церийсодержащего полиоксовольфрамата // Сумгаит: ELMİ XƏBƏRLƏR, - 2020,- т. 20,- № 3,- с.29-31
- 21.** Мусаева, Э.С. Окисление тетрагидроиндена пероксидом водорода в присутствии церийполиоксовольфрамата // Баку: Процессы нефтехимии и нефтепереработки, -2020г,- т.21, - №3,- с.362-371
- 22.** Мусаева, Э.С. Окисление n-метилстирола (n-винилтолуола) пероксидом водорода в присутствии церийсодержащих образцов полиоксовольфрамата // USA,- New York: American Scientific Journal, 2020, №(35),p. 41-45
- 23.** Əlimərdanov, H. M., Tsikloolefinlərin epoksidinin alınma üsulu, İxtira İ20200028, Azərbaycan Respublikası / Əlimərdanov, H. M., Qəribov, N. İ., Abbasov, M.F., Sadiqov, Ö.Ə., Musayeva, E.S., Ələsgərova, M.B. Dövlət reyestrində qeyd olunub: 15.07.2020

Dissertasiyanın müdafiəsi « 27 » yanvar 2022-ci il tarixində saat 14⁰⁰-da AMEA-nın Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.16 Dissertasiya şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: AZ 1025, Bakı ş, Xocalı pr., 30

Dissertasiya ilə AMEA-nın Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyaları AMEA-nın Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun rəsmi internet saytında yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat « 24 » dekabr 2021-ci il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 23.12.2021

Kağızın formatı: A5

Həcm:39670

Tiraj: 30 nüsxə