

AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
AKADEMİK M.NAĞİYEV adına
KATALİZ VƏ QEYRİ-ÜZVİ KİMYA İNSTİTUTU

Əlyazması hüququnda

ULDUZ VİDADI QIZI MƏMMƏDOVA

ETİLENİN HİDROGEN PEROKSİDLƏ ETİL SPİRTİ VƏ
ASETALDEHİDƏ BİOMİMETİK KATALİTİK
MONOOKSİDLƏŞMƏSİ

2316.01 – Kimyəvi kinetika və kataliz

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün
təqdim olunmuş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

BAKI – 2018

Dissertasiya işi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun “Monooksigenaz reaksiyaların modelləşdirilməsi” laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbərlər: Akademik, k.ü.e.d., prof.
Nağıyev Tofiq Murtuza oğlu
k.ü.f.d., dosent
Həsənova Lətifə Müslüm qızı

Rəsmi opponentlər: k.ü.e.d., prof.
Əhmədov Eldar İsa oğlu
k.ü.e.d., prof.
Abasov Səfa İslam oğlu

Aparıcı təşkilat: Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye
Universiteti “Neft-kimya texnologiyası
və sənaye ekologiyası” kafedrası

Dissertasiya işinin müdafiəsi «__» _____ 2018-ci il saat __da
Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının akademik M.Nağıyev adına
Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun nəzdində Dissertasiya Şurasında
D.01.021 iclasında keçiriləcəkdir.

Ünvan: Bakı ş., Az1143, H.Cavid prospekti, 113. e-mail: kqki@kqki.science.az

Dissertasiya işi ilə akad. M.Nağıyev adına AMEA-nın Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat «__» _____ 2018-ci il tarixində göndərilmişdir.

D.01.021 Dissertasiya Şurasının
Elmi katibi, k.ü.f.d., b.e.i.

S.Ə.Əliyeva

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı. Müasir üzvi sintezin mühüm istiqamətlərindən biri alkan və alken homoloji sırasının sadə nümayəndələrinin kimya sənayesində geniş tətbiqə malik karboksil və epoksid birləşmələrinə oksidləşməsi proseslərinin təkmilləşdirilməsi, həmçinin bu proseslərin yüksək selektivli yeni metodlarının işlənilib hazırlanmasından ibarətdir. Kiçik molekullu alkenlərin ən sadəsi olan etilenin oksidləşməsi prosesində əsas etibarlı ilə etil spirti və asetaldehid alınır.

Etilenin molekulyar oksigen və digər oksidləşdiricilərlə göstərilən maddələrə oksidləşməsində istifadə olunan bir sıra katalizatorlarla, o cümlədən mis oksidi, seolit, civə duzları və s. ilə yüksək selektivlik əldə olunmamışdır. Etilenin bu maddələrə bilavasitə oksidləşməsi üçün yüksək effektiv katalizatorların işlənilib hazırlanması actual məsələlərdən biridir.

Son illər sitoxrom P-450 fermentinin əsas lazımi funksiyalarını modelləşdirən dəmirporfirin kompleksləri əsasında biomimetik katalizatorların sintezi və işlənilib hazırlanması ilə bağlı tədqiqatların inkişafı geniş vüsət almışdır. Sitoxrom P-450 fermentinin məlum olan homogen katalizator modellərindən fərqli olaraq dəmirporfirin tərkibli heterogen biomimetik qaz fazalı monooksidləşmə katalizatorları bir sıra texnoloji üstünlüklərə malikdir. Monooksidləşmə, epoksidləşmə və hidrksilləşmə proseslərinin qaz fazada aparılması maye fazalı proseslərə xas olan və katalizatorun aktivliyinə mənfi təsir göstərən bir çox amillərin: həlledicinin təbiəti, pH reaksiya mühiti və s-nin təsirinin aradan qaldırılmasına səbəb olur. Digər tərəfdən, eyni zamanda oksidləşdirici kimi öz xüsusiyyətlərinə görə “yaşıl kimya” konsepsiyasının tələblərinə cavab verən və “yaşıl oksidləşdirici” adlandırılan hidrogen peroksidin istifadəsi də bu proseslərin yüksək selektivliyini təmin edir. Bu baxımdan, belə heterogen biomimetik katalizatorların etilenin monooksidləşməsi prosesinə tətbiqi və tədqiqi böyük maraq kəsb edir, bu da, məhz təqdim olunan işin əsasını təşkil edir.

Dissertasiya işi akademik M. Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun elmi-tədqiqi iş planına uyğun yerinə yetirilmişdir (Dövlət qeydiyyat: № 0115Az2098).

İşin məqsədi. Sintez olunmuş dəmirporfirin tərkibli heterogen biomimetik katalizatorun etilenin hidrogen peroksidlə qaz fazalı monooksidləşməsi prosesində aktivliyinin, təsir mexanizminin tədqiqi, prosesin kinetik qanunauyğunluqlarının öyrənilməsi, etilenin oksidləşməsi reaksiyasının koherent-sinxronlaşma xarakterinin müəyyən edilməsi, həmçinin reaksiyanın kinetik modelləşdirilməsi.

İşin elmi yeniliyi. İlk dəfə olaraq etilenin hidrogen peroksidlə per-FTPPhFe³⁺OH/Al₂O₃ model sistemi üzərində koherent-sinxronlaşdırılmış heterogen-katalitik monooksidləşməsi reaksiyasının tədqiqi aparılmışdır. Rabitələrin zəncirvari paylanması (RZP) nəzəriyyəsi çərçivəsində reaksiyaların mexanizmləri verilmiş və üç üsul kinetik modelləşməni tətbiq etməklə onların kinetikası öyrənilmişdir. Müxtəlif kinetik modelləşmə üsulları ilə alınan nəticələrin müqayisəli təhlili göstərmişdir ki, determinant tənliyini tətbiq etməklə tərtib olunmuş kinetik model prosesi adekvat ifadə edir.

İşin praktiki əhəmiyyəti. Etilenin hidrogen peroksidlə per-FTPPhFe³⁺OH/Al₂O₃ bioimitator üzərində qaz fazalı oksidləşməsi yolu ilə etil spirti və asetaldehidin yüksək effektiv alınması üsulu işlənib hazırlanmışdır. Per-FTPPhFe³⁺OH/Al₂O₃ bioimitatoru oksidləşdiriciyə və temperatura qarşı davamlılığa və uzun müddət işləmə qabiliyyətinə malikdir. Bu üsulla yüksək selektivliklə alınan etil spirti və asetaldehidin çıxımları uyğun olaraq 15.4 və 34.6 küt.% təşkil edir. Prosesin gələcəkdə optimallaşdırılması və layihələndirilməsində istifadə oluna biləcək kinetik modeli işlənib hazırlanmışdır.

Апробация диссертации. Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı konfrans və konqreslərdə məruzə və müzakirə olunmuşdur: Maqistrantların IV Respublika Elmi Konfransı (Sumqayıt, 2004); «Ekologiya və Həyat fəaliyyətinin mühafizəsi» üzrə V Beynəlxalq Elmi Konfransının materialları (Sumqayıt, 2004); XIX Ulusal Kimya Kongresi (Kushadasi-Turkey, 2005); 11th IUPAC International Symposium on Macromolecule-Metal Complexes (Pisa-Italy, 2005); VI Бакинской Международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии, посвящённой 100-летию академика Ю.Г.Мамедалиева (Баку, 2005); Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyasının 85 illik yubileyinə həsr olunmuş «Zərif Üzvi Sintez və Kataliz» III Beynəlxalq elmi konfrans (Bakı, 2005); «Gənc kimyaçı» II Respublika Elmi Konfrans (Bakı, 2006); Научной конференции аспирантов Национальной Академии Наук Азербайджана. (Баку, 2006); 17th International Congress of Chemical and Process Engineering (Praha-Czech Republic, 2006); 4th Asia Pacific Congress on Catalysis. APCAT 4 (Singapore, 2006); 2nd International Conference on Advances in Petrochemicals and Polymers (Bangkok-Thailand, 2007); Akademik M.F.Nağıyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş Beynəlxalq elmi konfrans (Bakı, 2008); Ümummillî Lider Heydər Əliyevin 85 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi konfransı (Bakı, 2008); 16th European Symposium on Organic Chemistry (Prague-Czech Republic, 2009); EuropaCat IX. Catalysis for a Sustainable World (Salamanca-Spain, 2009); 7th European Congress of Chemical Engi-

neering ECCE 7 (Prague-Czech Republic, 2010); 8th European Congress of Chemical Engineering (Berlin-Germany, 2011); 15th International Congress on Catalysis (Munich-Germany, 2012); International Conference of Bioinspired and Biobased Chemistry (Nice-France, 2012); CHISA 2012, 20th International Congress of Chemical and Process Engineering (Prague-Czech Republic, 2012); OPERANDO V. 5th International Congress on Operando Spectroscopy Deauville (France, 2015); EUROPACAT XII, XII European Congress on Catalysis "Catalysis: Balancing the use of Fossil and Renewable Resources" (Kazan-Russia, 2015); M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-Üzvi Kimya İnstitutunun 80 illik Yubileyinə Həsr Olunmuş Respublika Elmi Konfransının Materialları (Bakı, 2016); ABC-8, 8th International Symposium on Acid-Base Catalysis (Rio de Janeiro-Brazil, 2017).

Çap olunmuş əsərlər. Dissertasiya işinin materialları 33 elmi əsər, o cümlədən elmi jurnallarda 9 məqalə və 24 tezis çap olunmuşdur.

İşin həcmi və strukturu. Dissertasiya işi girişdən, dörd fəsildən, əsas nəticələrdən və istifadə olunmuş 202 adda istinad olunmuş ədəbiyyat siyahısından təşkil olunmuşdur. Dissertasiya işi 167 səhifədən, 35 şəkildən və 15 cədvəldən ibarətdir.

Girişdə dissertasiya işinin aktuallığı əsaslandırılmış, işin məqsədi, alınan nəticələrin elmi yeniliyi və praktiki əhəmiyyəti göstərilmişdir.

I fəsil ədəbiyyat icmalına həsr edilmişdir, etil spirtinin və asetaldehidin mövcud olan alınma metodları nəzərdən keçirilmiş və müzakirə edilmişdir. Burada porfirin katalitik sistemlərə dair ədəbiyyat icmalı da verilmişdir.

II fəsildə təcrübi qurğuların təsviri, biomimetik katalizatorların hazırlanması, reagentlərin və reaksiyada alınan məhsulların analiz metodikası verilmişdir. Təcrübələrin aparılması metodikası və təcrübi nəticələrin emalı verilmişdir.

III fəsildə etil spirtinin və asetaldehidin per-FTPhPFe³⁺OH/Al₂O₃ bioimitatoru üzərində etiləndən alınmasına dair təcrübi tədqiqatların nəticələri müzakirə edilmişdir, reaksiya gedişinin kinetik qanunauyğunluqları öyrənilib, etilenin məqsədli məhsullara (etil spirti və asetaldehid) qaz fazalı heterogen katalitik monooksidləşməsi reaksiyasına bioimitatorun təsir mexanizmi öyrənilmişdir.

IV fəsildə etilenin monooksidləşməsi reaksiyasının üç müxtəlif üsulla: Mixaelis-Menten tənliyi vasitəsilə, stasionar qatılıqlar metodu ilə və determinant tənliyi əsasında kinetikası və etil spirtinin asetaldehidə peroksidaz oksidləşməsi reaksiyasının adekvat model əsasında kinetikası öyrənilmişdir. Üç müxtəlif kinetik model əsasında hesablanmış kinetik parametrlərin müqayisəli təhlili verilmişdir.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Materiallar və tədqiqat metodları

Etilenin hidrogen peroksidlə qaz fazalı monooksidləşməsi prosesi axınlı sistemdə, reaksiya zonasının həcmi 3.5 sm^3 olan inteqral tipli reaktorda atmosfer təzyiqində aparılmışdır. Kvars reaktorun konstruksiyası hidrogen peroksidin reaksiya zonasına parçalanmamış halda daxil olmasını təmin edir, bu da öz növbəsində prosesdə kənar molekulyar oksigenin iştirakına imkan vermir və buna görə də əlavə məhsulların alınması müşahidə olunmur.

Sintez olunmuş dəmirporfirin tərkibli hemin ($\text{PPFe}^{3+}\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3$) və dəmir perflüortetrafenilporfirin ($\text{per-FTPPhPFe}^{3+}\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3$) heterogen biomimetik katalizatorlar istifadə olunmuşdur. Xammal kimi etilen, oksidləşdirici kimi müxtəlif qatılıqlarda (15-35 küt.%) hidrogen peroksidin sulu məhlulu istifadə olunmuşdur.

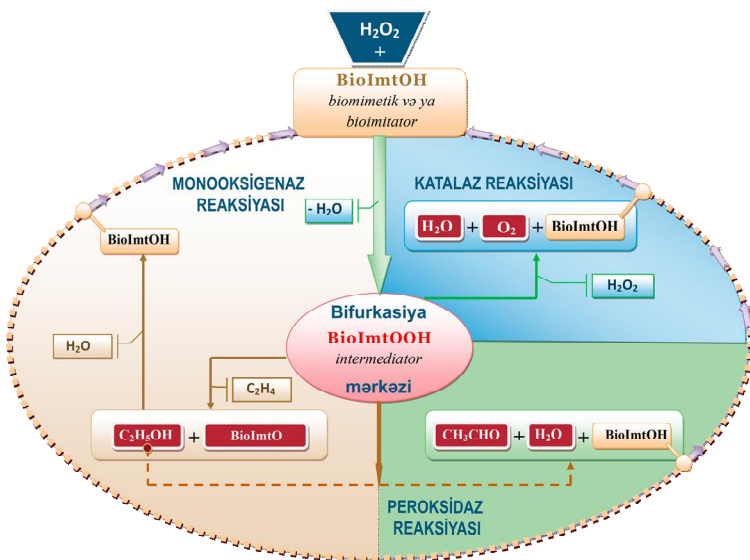
Xammalın və reaksiya məhsullarının analizi LXM-80 markalı qaz-maye xromatoqrafında «Porapak Q» sorbentli kolonkada (uzunluğu 200 sm, diametri 0.3 sm) aparılmışdır. Reaksiyanın maye məhsullarının analizi GCMS markalı Saturn 2100T Varian (USA) xromatomass-spektrometrdə aparılmışdır.

Etilenin hidrogen peroksidlə per-FTPPhPFe³⁺OH/Al₂O₃ üzərində qaz fazalı biomimetik oksidləşməsi reaksiyasının tədqiqi

Etilenin hidrogen peroksidlə biomimetik oksidləşməsi prosesi bioimitator- H_2O_2 - C_2H_4 sistemində bifurkasiya rejimində baş verir ki, bu rejimdə eyni zamanda bir-biri ilə əlaqəli katalaz, mono oksigenaz və peroksidaz reaksiyalarının gedişi mümkün olmuşdur.

Bu prosesin gedişi infoqrafik təsvirdə tam əks olunmuşdur. Göstərilən sistemdə BioImtOH ($\text{per-FTPPhPFe}^{3+}\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3$) bioimitator səthində bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olan üç əlaqəli proses əks olunub.

İlkin – katalaz reaksiyada hidrogen peroksidin bioimitatorla qarşılıqlı təsiri nəticəsində alınan yüksək aktivliyə malik aralıq maddə intermediat BioImtOOH vasitəsilə bu sistemdə gedən sinxron reaksiyalar arasında koherentlik (qarşılıqlı əlaqə) yaranır. Alınan intermediat bir-biri ilə koherent-sinxronlaşdırılmış katalaz, mono oksigenaz və peroksidaz reaksiyalarının gedişinə sərf olunmaqla, reaksiyanın son məhsullarının alınması və biomimetik katalizatorun tam bərpaşı baş verir.



Etilenin etil spirti və asetaldehidə hidrogen peroksiddə biomimetik katalitik monoooksidləşməsi prosesinin **Infoqrafikası**

Katalaz reaksiyanın son məhsulları molekulyar oksigen və su, monoooksigenaz və peroksidad reaksiyaların ardıcıl alınan məhsulları isə etil spirti və asetaldehiddir. Bu prosədə bioimitatorun katalaz aktivliyinin mühüm rolu olduğundan, ilk növbədə onların maye fazada, statik rejimdə katalaz aktivliyinin tədqiqi aparılmışdır. Test tədqiqatlarının nəticələrinə görə, hemin oksidləşdiriciyə qarşı davamsızlıq, per-FTPPhPFe³⁺OH/Al₂O₃ isə uzun müddət stabil qalaraq yüksək katalaz aktivliyi nümayiş etdirmişdir. Bu bioimitatorların etilenin hidrogen peroksiddə oksidləşməsi prosesində katalitik aktivliyininin tədqiqi zamanı hemin/Al₂O₃ biomimetik katalizatorunun zəif aktivliyə malik olduğu etil spirtinin maksimal çıxımı 5-7 küt.% müəyyən edilmişdir. Hemin (PPFe³⁺OH/Al₂O₃) katalizatoru işlədikcə öz aktivliyini itirmiş və işləmə müddəti cəmi 30 dəqiqə təşkil etmişdi.

Per-FTPPhPFe³⁺OH/Al₂O₃ bioimitatorun stabilliyi və yüksək davamlılığı etilenin hidrogen peroksiddə monoooksidləşməsi reaksiyasında onun katalitik aktivliyinin və selektivliyinin uzun müddət tədqiqinə imkan yaradıb.

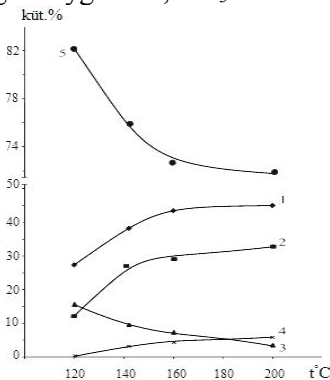
Etilenin hidrogen peroksiddə qaz fazalı heterogen biomimetik monoooksidləşməsi reaksiyasının kinetik qanunauyğunluqlarının tədqiqi prosesin parametrlərinin geniş intervalında aparılmışdır: temperatur 120-

200°C, etilenin və hidrogen peroksidin həcm sürətləri müvafiq olaraq 0.13-0.44 l/saat və 1.0-2.5 ml/saat, $C_2H_4:H_2O_2$ mol nisbəti 1:1÷1:2, hidrogen peroksidin sulu məhlulda qatılığı 20-30 küt.%.

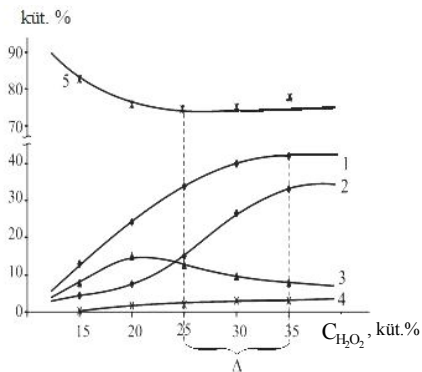
Şəkil 1-də sistemdə koherent-sinxron gedən etilenin oksidləşməsi və hidrogen peroksidin parçalanması reaksiya məhsullarının çıxımlarının temperatur asılılığı göstərilib. Temperaturun artması ilə etil spirtinin çıxımının onun asetaldehidə çevrilməsi səbəbindən kəskin azalması müşahidə olunur. Molekulyar oksigenin çıxımı da temperatur artdıqca azalır və müəyyən temperatúra çatdıqda stabilləşir. Asetaldehidin ən yüksək çıxımı 200°C-də 35 küt.% təşkil edir.

Monooksidləşmə reaksiyasının məhsulların çıxımlarının H_2O_2 -in qatılığından (şəkil 2) asılılıqları göstərir ki, 20%-li H_2O_2 etil spirtinin (15 küt.%) alınması üçün optimal qatılıqdır. Daha yüksək qatılıqlar etil spirtinin asetaldehidin alınması ilə nəticələnən oksidləşməsinə səbəb olur.

Qeyd edək ki, 35%-li H_2O_2 iştirakı ilə asetaldehidin ən yüksək çıxımı 35 küt.% müşahidə olunur. Asetaldehidin etiləndən alınması kinetikasi ardıcıl xarakter daşıyır: reaksiya sistemində etil spirtinin artmasını əks edən kinetik əyridə müşahidə edilən maksimum 20%-li hidrogen peroksidin qatılığına uyğundur, CH_3CHO alınması əyrisi isə S-vari görünüşə malikdir.



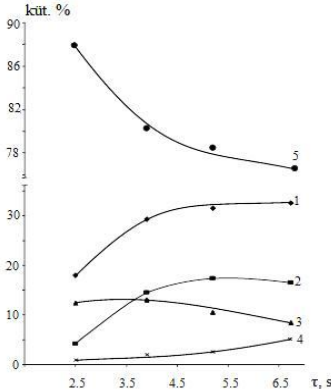
Şəkil 1. Etilenin monooksidləşməsi reaksiyası məhsullarının çıxımlarının temperaturdan asılılığı ($C_{H_2O_2} = 30$ küt.%, $V_{C_2H_4} = 0.22$ l/saat, $C_2H_4:H_2O_2 = 1:1.2$).



Şəkil 2. Etilenin monooksidləşməsi reaksiyası məhsullarının çıxımlarının hidrogen peroksidin sulu məhlulun qatılığından asılılığı ($t = 140^\circ C$, $V_{C_2H_4} = 0.22$ l/saat, $V_{H_2O_2} = 1.72$ ml/saat).

1 – C_2H_4 konversiyası; 2 – CH_3CHO ; 3 – C_2H_5OH ; 4 – CO_2 ; 5 – O_2

Şəkil 3-də təmas müddətindən (τ) asılı olan monoooksigenaz məhsulların və molekulyar oksigenin çıxımları göstərilmişdir: təmas müddəti aşağı olduqda monoooksigenaz aktivlik aşağıdır, katalaz aktivlik isə əksinə yüksəkdir. Təmas müddəti artdıqca molekulyar oksigenin çıxımı azalır və ona uyğun olaraq etilenin monooksid birləşmələrə çevrilməsi sürəti artır. Təmas müddətinin sonrakı artımı H_2O_2 -in katalaz və monoooksigenaz reaksiyalarda sinxronlaşmış şəkildə sərf olunmasına gətirib çıxarır, yəni H_2O_2 -in katalaz reaksiyasında maksimal sərfi onun etilenin oksidləşməsi reaksiyasında minimal sərfinə uyğun olur.



Şəkil 3. Etilenin monooksidləşməsi reaksiyası məhsullarının çıxımlarının təmas müddətindən asılılığı ($t = 140^\circ C$, $C_{H_2O_2} = 25$ küt.%, $V_{C_2H_4} = 0.22$ l/saat, $V_{H_2O_2} = 1.72$ ml/saat):
 1 – C_2H_4 konversiyası; 2 – CH_3CHO ;
 3 – C_2H_5OH ; 4 – CO_2 ; 5 – O_2 .

Bu cür əyriyənin hərəkəti onu ifadə edir ki, iki sinxron gedən reaksiyalar – katalaz və monoooksigenaz (və ya peroksidaz) – bir-biri ilə qarşılıqlı əlaqədədir, nəticədə tədqiqin apardığımız katalitik sistemdə kimyəvi interferensiya müşahidə olunur – ilkin reaksiya ikinci reaksiyanı sürətləndirir, axırıncı isə öz növbəsində ilkin reaksiyanı zəiflədir.

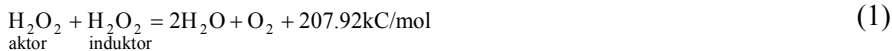
Etilenin hidrogen peroksidlə koherent-sinxronlaşdırılmış biomimetik oksidləşməsinin mexanizmi

Müşahidə edilən kinetik qanunauyğunluqlar etilenin monooksidləşməsi mexanizminə bioimitator üzərində hidrogen peroksidlə koherent-sinxronlaşdırılmış oksidləşmə reaksiyalarının mexanizmi haqqında müasir fikirlər baxımından yanaşmağa imkan verir.

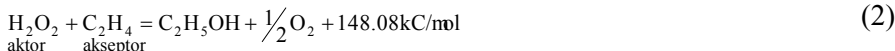
Təcrübi kinetik qanunauyğunluqlara əsaslanaraq, etilenin monoooksigenaz məhsullara çevrilməsi ardıcılığı belə göstərmək olar: $C_2H_4 \xrightarrow{H_2O_2} C_2H_5OH \xrightarrow{H_2O_2} CH_3CHO$. Bu çevrilmələrin hər birisi mürəkkəb reaksiyadır və iki koherent-sinxronlaşdırılmış reaksiyadan ibarətdir: 1) ilkin

katalaz və 2) ikinci monooksigenaz və onunla ardıcıl peroksidaz reaksiyalar.

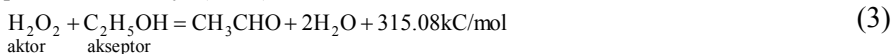
katalaz reaksiya (ilkin):



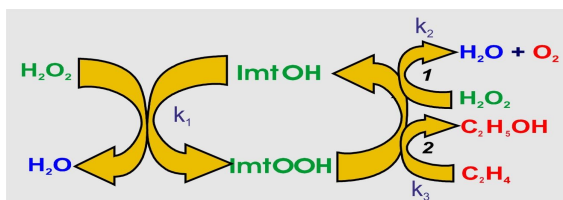
monooksigenaz reaksiya (ikinci):



peroksidaz reaksiya (ikinci):



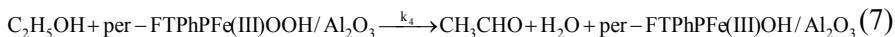
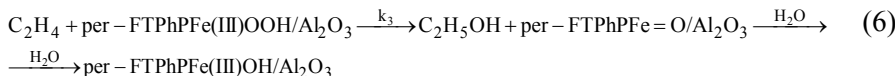
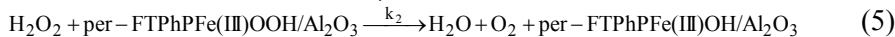
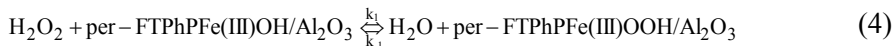
Koherent-sinxronlaşdırılmış reaksiyalar nəzəriyyəsinə görə etilenin hidrogen peroksidlə per-FTPhPFe³⁺OH/Al₂O₃ bioimitatoru üzərində monooksidləşməsi mexanizmi aşağıdakı kimi təsvir olunur:



Sxem 1.

Burada, ImtOH – per-FTPhPFe³⁺OH/Al₂O₃ bioimitatoru, ImtOOH –per-FTPhPFe³⁺OOH/Al₂O₃ intermediatı, 1 – katalaz (ilkin), 2 – monooksigenaz (ikinci) reaksiya, k₁ – intermediatın alınma sürətinin sabiti, k₂ – katalaz reaksiyanın sürət sabiti, k₃ – monooksigenaz reaksiyanın sürət sabiti.

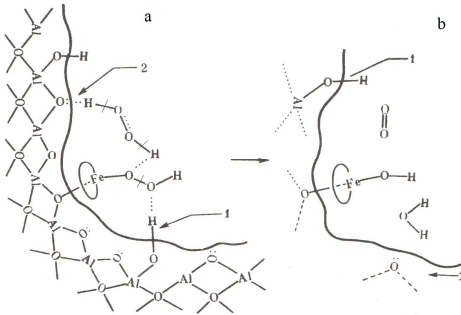
Etilenin oksidləşməsi mexanizminin ehtimal olunan sxemini aşağıdakı elementar mərhələlər şəklində də göstərmək olar:



Sxemlərdə əks olunan reaksiyalar ümumi intermediat – per-

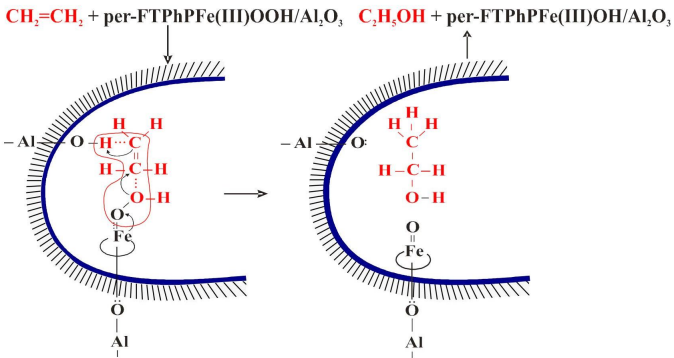
FTPhPFe(III)OOH/Al₂O₃ mimik-substrat kompleksi vasitəsilə gedir ki, onun alınması ilkin (katalaz) reaksiyada, sərfi isə ikinci (monooksigenaz və peroksidaz) reaksiyalarda turşu-əsas mexanizmi rabitələrin zəncirvari paylanması (RZP) prinsipi üzrə baş verir.

Şəkil 4-də per-FTPhPFe³⁺OOH/Al₂O₃ mimik-substrat kompleksinin rabitələrin zəncirvari paylanması (RZP) nəzəriyyəsi əsasında əmələ gəlməsi prinsipi göstərilib. H₂O₂ molekulu dəmirporfirin kompleksindəki metal mərkəzə kationun koordinasiya rəqəmini dəyişmədən heterolitik birləşir və prosesə bir liqandın o birisi ilə əvəzlənməsi (OH⁻ liqandın HO₂⁻ ilə əvəzlənməsi) kimi baxmaq olar.



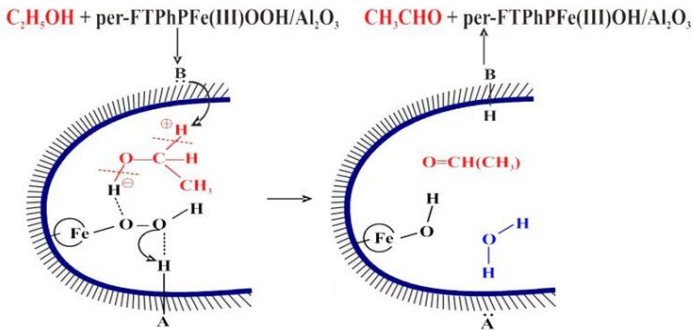
Şəkil 4. Reaksiya məhsullarının alınması mexanizmi.
a – mimik-substrat kompleksinin H₂O₂-in ikinci molekulu ilə formalaşması;
b – H₂O və O₂ alınması, katalizatorun bərpası.
1 – turşu mərkəz; 2 – əsas mərkəz.

Etilenin monooksidləşməsi mexanizmi (şəkil 5) ondan ibarətdir ki, hidrogen peroksidin oksigen atomu C₂H₄ molekuluna ona birləşən OH qrupu vasitəsilə daxil olur, eyni anda matriksdən substrata proton ötürülür və elektronların bir tərəfli hərəkəti ilə substrat molekulundakı ikiqat rabitənin qırılması və yeni rabitələrin əmələ gəlməsi baş verir. Etil spirti molekulundakı hidroksil qrupu hidrogen peroksiddə aiddir.



Şəkil 5. Etilenin etil spirtinə hidrogen peroksiddə biomimetik oksidləşməsi

Peroksidaz oksidləşmə sxemində (şəkil 6) AH və B: müvafiq olaraq turşu və əsas mərkəzlərdir, oxlar isə elektron hərəkətinin istiqamətini göstərir. Protonun C_2H_5OH molekulundan daşıyıcının B: əsas mərkəzinə ötürülməsi C-H rabitəsinin qırılması və elektronun karbon atomuna ötürülməsi ilə nəticələnir. Sonra həmin elektron C_2H_5OH molekulunda növbəti O-H rabitənin qırılması və C=O rabitənin yaranması nəticəsində hidrogen atomuna, onunda ardıcıl olaraq hidrid-ionu kimi ötürülməsinə səbəb olur. Bu baxımdan, C_2H_5OH molekulundan eyni zamanda müxtəlif formada: proton və hidrid-ion şəklində iki hidrogen atomu ötürülür.



Şəkil 6. Etil spirtinin asetaldehidə hidrogen peroksidlə biomimetik oksidləşməsi

Rabitələrin zəncirvari paylanması prinsipi çərçivəsində bütün elektron və proton ötürülməsi ardıcılığı praktiki olaraq eyni anda böyük enerji sərfi olmadan baş verir. Beləliklə, Al_2O_3 daşıyıcının turşu, əsas qruplarının və intermediatın «birgə təsiri» nəticəsində katalitik tsiklin stabil məhsulları alınır və bioimitator tam bərpa olur.

Mixaelis-Menten tənliyi vasitəsilə etilenin biomimetik oksidləşməsi kinetikasi

Yuxarıda göstərilən per-FTPhPFe³⁺OH/ Al_2O_3 bioimitatorunun təsir mexanizmi onun biokimyəvi analoqlarının funksiyasının mexanizminin müasir təsvirinə tam uyğundur, ona görə də, etilenin hidrogen peroksidlə monooksidləşməsinin kinetik modelləşdirilməsinə fermentativ kataliz pozisiyasından yanaşmaq olar. Belə yanaşma etilenin biomimetik katalizator üzərində monooksidləşməsinin kinetik modelləşdirilməsində fermentativ katalizdə təbiiq olunan Mixaelis-Menten tənliyindən istifadə

etməyə (katalizatorun sabit qatılığı üçün) imkan verir:

$$r = \frac{r_{\max} [C_2H_4]}{k_M + [C_2H_4]} = \frac{r_{\max}}{\frac{k_M}{[C_2H_4]} + 1} \quad (8)$$

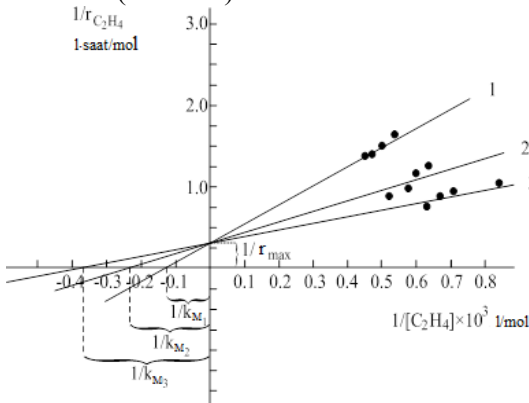
burada r – substratın (C_2H_4) çevrilmə sürəti, r_{\max} – reaksiyanın maksimal sürəti, k_M – Mixaelis sabiti.

Laynuver-Berk koordinat sistemində Mixaelis-Menten tənliyi aşağıdakı kimi olur:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_{\max}} + \frac{k_M}{r_{\max}} \frac{1}{[C_2H_4]} \quad (9)$$

Bu tənliyə (9) görə, bütün temperaturlar üçün düz xəttlər alınır ki, ordinat oxunda alınan kəsik $1/r_{\max}$, absisdəki kəsik $1/k_M$ göstərir (şəkil 7).

Qrafikdən alınan k_M qiymətləri (şəkil 7) etilenin hidrogen peroksidlə monooksidləşməsi reaksiyasının effektiv sürət sabitini hesablamağa imkan verir (cədvəl 1).



Şəkil 7. Müxtəlif temperaturda etilenin sərfolma sürətinin qatılıqdan asılılıqları:
1 – 140°C; 2 – 160°C; 3 – 200°C.

Cədvəl 1. Reaksiyanın Mixaelis-Menten tənliyi üzrə hesablanmış kinetik və termodinamik parametrləri

T, K	$k_M \times 10^7$ mol/sm ³ ·s	$k_{\text{eff}} \times 10^7$ sm ³ ·s/mol	E_{eff} , kC/mol	$A^* \cdot 10^6$	$-\Delta G^*$ C/mol	$-\Delta S^*$ C/(mol·K)	$-\Delta H^*$ kC/mol
413	8.0	4.5	42.0	1.52	6.014	115.14	72.75
433	4.4	8.1			6.810	115.57	78.57
473	2.8	13			7.880	116.26	87.99

Lakin, Mixaelis-Menten tənliyinin tətbiqi ilə kinetik modelləşdirilmənin bir sıra çatışmayan cəhətləri var: 1) reaksiyanın sürət sabitlərinin qiymətləndirilməsində hər temperatur üçün orta qiymət götürülür; 2) reaksiyanın koherent-sinxronlaşdırılmış xarakterində zamanı brutto-reaksiyalardan yalnız biri nəzərə alınır.

Etilenin per-FTPPhFe³⁺OH/Al₂O₃ bioimitator üzərində oksidləşməsi reaksiyasının stasionar qatılıqlar metodu ilə kinetikası

Etilenin koherent-sinxronlaşdırılmış oksidləşməsi reaksiyasının mexanizminin təqdim olunan sxeminə əsasən monoooksigenaz reaksiyanın sürəti etilenin elementar mərhələdə (6) sərfolma sürəti ilə təyin olunur:

$$r_{C_2H_4} = k_3 [C_2H_4] [Im\ tOOH] \quad (10),$$

Yüksək aktivliyə malik aralıq maddənin – intermediatın – ImtOOH (sxem 1) qatılığının dəyişməsi növbəti tənliklə təsvir olur:

$$\frac{d[Im\ tOOH]}{dt} = k_1 [H_2O_2] [Im\ tOH] - k_2 [H_2O_2] [Im\ tOOH] - k_3 [C_2H_4] [Im\ tOOH] \approx 0 \quad (11)$$

Tənliyin (11) [ImtOOH] görə çevrilməsi:

$$[Im\ tOOH] = \frac{k_1 [H_2O_2] [Im\ tOH]}{k_2 [H_2O_2] + k_3 [C_2H_4]} \quad (12)$$

ifadəsini verir.

Intermediat üçün çıxarılmış (12) ifadəni (10) tənliyində yerinə qoysaq aşağıdakı kinetik tənlik alınır:

$$r_{C_2H_4} = k_1 k_3 [Im\ tOH] \frac{[H_2O_2] [C_2H_4]}{k_2 [H_2O_2] + k_3 [C_2H_4]} \quad (13)$$

Bildiyimiz kimi, katalaz reaksiyasının sürəti monoooksigenaz reaksiyasının sürətinə nisbətən daha yüksək olduğundan $k_2 [H_2O_2] \gg k_3 [C_2H_4]$.

O zaman:

$$r_{C_2H_4} = \frac{k_1 k_3}{k_2} [Im\ tOH] [C_2H_4] \quad (14)$$

$\frac{k_1 k_3}{k_2} [Im\ tOH] = k_{eff}$ qəbul edilsə, (14) tənliyi aşağıdakı şəkildə olacaq:

$$r_{C_2H_4} = k_{eff} [C_2H_4] \quad \text{və ya} \quad k_{eff} = \frac{r_{C_2H_4}}{[C_2H_4]} \quad (15),$$

Alınan tənliklərdən görünür ki, etilenin monoooksidləşməsi reaksiyası birinci tərtibdir.

Tənlik (15) və təcrübi nəticələr əsasında müxtəlif temperaturda k_{eff} , E_{eff} və reaksiyanın termodinamik parametrləri hesablanıb (cədv. 2).

Cədvəl 2. Stasionar qatılıqlar metodu ilə hesablanmış reaksiyanın kinetik və termodinamik parametrləri

T, K	$k_{\text{eff}, -1}$ s	$E_{\text{əffəf}}$, kC/mol	$A^* \times 10^5$	$-\Delta G^*$, kC/mol	$-\Delta S^*$, kC/mol	$-\Delta H^*$, kC/mol
413	0.0881	58.2	0.17	0.748	0.163	4.608
433	0.138		0.24	0.858	0.164	4.913
473	0.1968		0.29	1.013	0.165	5.468

Qeyd edək ki, stasionar qatılıqlar metodunun da çatışmayan tərəfləri var: 1) per-FTPPhPFe³⁺OOH/Al₂O₃ intermediatın alınma və sərfi sürətlərinin fərqi sıfıra bərabər götürülür; 2) ilkin və ikinci reaksiyaların koherent-sinxronlaşdırılmış xarakteri nəzərə alınmır, ona görə də alınan kinetik məlumatlar natamam xarakter daşıyır.

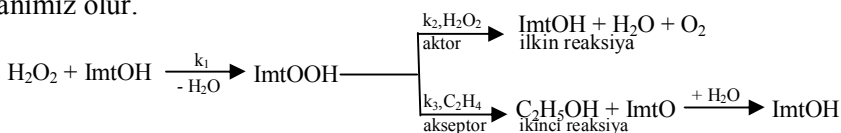
Etilenin hidrogen peroksidlə koherent-sinxronlaşdırılmış oksidləşməsi reaksiyasının determinant tənliyi əsasında kinetikasi

Bildiyimiz kimi, kimyəvi interferensiya sistemində koherent-sinxronlaşdırılmış reaksiyaların gerçəkləşməsinin əsas şərti determinant tənliyi ilə ifadə edilən onların kəmiyyət xarakteristikasıdır:

$$D = v \left(\frac{r_{A_1}}{r_{\text{Acc}}} + \frac{r_{A_2}}{r_{\text{Acc}}} \right)^{-1} \quad (16),$$

burada r_{A_1} və r_{A_2} – aktorun (H₂O₂) ilkin və ikinci reaksiyalarda son məhsulların alınmasına sərfolma sürəti; r_{Acc} – akseptorun (C₂H₄) sərfolma sürəti; v – aktorun stexiometrik əmsalı (verilmiş halda $v = 1$).

Beləliklə, bizim ayrı ayrılıqda hər iki (ilkin – katalaz və ikinci – monooksigenaz yaxud peroksidaz) reaksiyanın sürətini hesablamaq imkanımız olur.



Yuxarıda təqdim edilən sxemdən göründüyü kimi, hidrogen peroksid sistemdə gedən bütün reaksiyalarda müvafiq sürətlərlə sərf olunur:

$$r_{1, \text{H}_2\text{O}_2} = k_1 [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{ImtOH}] \quad (17)$$

$$r_{2,H_2O_2} = k_2[H_2O_2][ImtOOH] \quad (18)$$

$$r_{3,H_2O_2} = k_3[C_2H_4][ImtOOH] \quad (19)$$

$$r_{4,H_2O_2} = k_4[C_2H_5OH][ImtOOH] = r_{CH_3CHO}^{alnmma} \quad (20)$$

Əgər $\nu = 1$ (aktorun stexiometrik əmsalı, brutto-reaksiya (1)), onda

$$r_{3,H_2O_2} = r_{C_2H_4} = k_3[C_2H_4][ImtOOH] \quad (21)$$

Bu halda determinant tənliyi aşağıdakı kimi olacaq:

$$D = \nu \left(\frac{r_{2,H_2O_2}}{r_{C_2H_4}} + \frac{r_{3,H_2O_2}}{r_{C_2H_4}} \right)^{-1} \quad (22)$$

$$D = \left(\frac{r_{2,H_2O_2} + r_{3,H_2O_2} + r_{4,H_2O_2}}{r_{C_2H_4}} \right)^{-1} = \frac{r_{C_2H_4}}{r_{2,H_2O_2} + r_{3,H_2O_2} + r_{4,H_2O_2}} \quad (23)$$

Stasionar qatılıqlar metodunu nəzərə alaraq bir sıra dəyişikliklər etdikdən sonra katalaz, monoooksigenaz və peroksidaz reaksiyaların effektiv sürət sabitləri üçün aşağıdakı ifadələr alınır:

$$k_{\text{eff}}^{\text{mon}} = \frac{r_{1,H_2O_2} D}{[C_2H_4]} \quad (24)$$

$$k_{\text{eff}}^{\text{kat}} = \frac{r_{2,H_2O_2} [C_2H_4]}{D[H_2O_2]^2} \quad (25)$$

$$k_{\text{eff}}^{\text{per.}} = r_{CH_3CHO}^{alnmma} \frac{[C_2H_4]}{D[H_2O_2][C_2H_5OH]} \quad (26)$$

Üç müxtəlif metoda hesablanmış kinetik parametrlərin müqayisəsindən elə bir nəticəyə gəlik ki, mürəkkəb kimyəvi reaksiyaların, o cümlədən koherent-sinxronlaşdırılmış reaksiyaların kinetik təsvirində determinant tənliyi təbiiq etməklə tərtib olunmuş kinetik model prosesi tam ifadə edir.

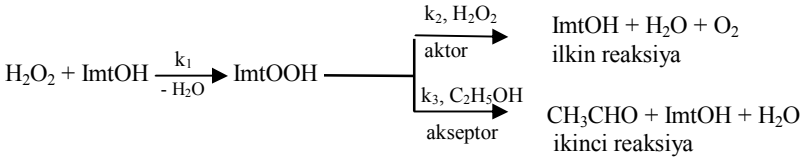
Cədvəl 3. Determinant tənliyi ilə kinetik modelin əsasında hesablanmış reaksiyanın effektiv kinetik parametrləri

T, K	$k_{\text{eff}}^{\text{kat}} \times 10^4$ s ⁻¹	$k_{\text{eff}}^{\text{mon.}}$ s ⁻¹	$k_{\text{eff}}^{\text{per.}}$ s ⁻¹	$E_{\text{eff}}^{\text{kat.}}$, kC/mol	$E_{\text{eff}}^{\text{mon.}}$, kC/mol	$E_{\text{eff}}^{\text{per.}}$, kC/mol
413	0.33	0.09	62.37	19.5	37.2	25.6
433	0.55	0.14	121.47			
473	0.88	0.20	188.56			

Determinant tənliyi sinxron kimyəvi reaksiyalar arasındakı qarşılıqlı əlaqəni (koherentliyi) göstərmək, bu əlaqəni kəmiyyətcə qiymətləndirmək,

hətta mexanizmləri tam öyrənilməmiş mürəkkəb kimyəvi reaksiyaları keyfiyyət və kəmiyyətcə təsvir etmək imkanını verir.

Determinant tənliyi əsasında təklif olunan kinetik modelləşdirilmə metodunu dəqiqləşdirmək məqsədi ilə əldə olan təcrübi nəticələr əsasında per-FTPhPFe³⁺OH/Al₂O₃ bioimitatoru üzərində etil spirtinin hidrogen peroksidlə peroksidaz oksidləşməsi reaksiyasının kinetik modelləşdirilməsi aparılıb. Bu reaksiyanın gedişi aşağıdakı sxem üzrə təsvir olunur:



Katalaz və peroksidaz reaksiyaların sürətlərinin ifadələrini determinant tənliyinə (16) yerləşdirərək aşağıdakı tənliyi əldə edirik:

$$D = v \left(\frac{r_{2,\text{H}_2\text{O}_2}}{r_{3,\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} + \frac{r_{3,\text{H}_2\text{O}_2}}{r_{3,\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} \right)^{-1} \quad (27)$$

burada $r_{2,\text{H}_2\text{O}_2}$ – H₂O₂-in katalaz reaksiyada sərfolma sürəti; $r_{3,\text{H}_2\text{O}_2}$ – H₂O₂-in etil spirtinin peroksidaz oksidləşməsi reaksiyasında sərfolma sürəti; $r_{3,\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ – etil spirtinin peroksidaz reaksiyada sərfolma sürəti.

Bir sıra dəyişikliklər və yerləşdirmələr etdikdən sonra peroksidaz və katalaz reaksiyaların effektiv sürət sabitləri üçün ifadələr çıxarılır:

$$k_{\text{eff}}^{\text{per.}} = \frac{r_{1,\text{H}_2\text{O}_2} \cdot D}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} \quad (28) \quad \text{və} \quad k_{\text{eff}}^{\text{kat.}} = \frac{r_{2,\text{H}_2\text{O}_2} \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}{D[\text{H}_2\text{O}_2]^2} \quad (29),$$

Bu ifadələr əsasında etil spirtinin hidrogen peroksidlə peroksidaz oksidləşməsi reaksiyasının effektiv kinetik parametrləri hesablanıb.

Cədvəl 4. Etil spirtinin hidrogen peroksidlə peroksidaz oksidləşməsi reaksiyasının effektiv kinetik parametrləri

T, K	$r_{1,\text{H}_2\text{O}_2} \times 10^{-5}$ mol/sm ³ ·s	$r_{2,\text{H}_2\text{O}_2} \times 10^{-5}$ mol/sm ³ ·s	D	$k_{\text{eff}}^{\text{kat.}} \times 10^3$ s ⁻¹	$k_{\text{eff}}^{\text{per.}}$ s ⁻¹	$E_{\text{eff}}^{\text{per.}}$ kC/mol
433	0.178	0.121	0.32	0.628	0.904	24.78
453	0.179	0.118	0.34	0.55	1.087	
473	0.178	0.112	0.37	0.416	1.464	

Etilenin hidrogen peroksidlə per-FTPPhPFe³⁺OH/Al₂O₃ üzərində etil spirti və asetaldehidə və etil spirtinin asetaldehidə biomimetik monooksidləşməsi proseslərinin kinetik tədqiqi belə bir nəticəyə əsas verir: determinant tənliyi və koherent-sinxronlaşdırılmış katalaz, monooksigenaz və peroksidaz reaksiyalarının koherentlik nisbəti əsasında tərtib edilən kinetik model təcrübi nəticələrin yüksək adekvat təsviri ilə fərqlənir. Seçilmiş kinetik model gələcəkdə bu prosesin optimallaşdırılması və layihələndirilməsində istifadə oluna bilər.

NƏTİCƏLƏR

1. Sintez olunmuş per-FTPPhPFe³⁺OH/Al₂O₃ dəmirporfirin tərkibli heterogen biomimetik katalizatorun katalaz aktivliyinin tədqiqi nəticəsində onun yüksək katalaz aktivliyi və oksidləşdiriciyə qarşı davamlılığı müəyyən edilmişdir.
2. Etilenin hidrogen peroksidlə per-FTPPhPFe³⁺OH/Al₂O₃ bioimitator üzərində heterogen katalitik monooksidləşməsi reaksiyasının kinetik qanunauyğunluqlarının təcrübi tədqiqi əsasında sistemdə gedən iki (katalaz və monooksigenaz (və ya peroksidaz)) reaksiyanın koherent-sinxronlaşdırılmış xarakteri göstərilmişdir.
3. Məqsədli məhsulların yüksək çıxımla alınması üçün optimal şəraitlər müəyyən edilmişdir: a) 120°C temperaturda, H₂O₂-in 20 küt.% qatılığında, C₂H₄:H₂O₂=1:1 mol nisbətində etil spirtinin maksimal çıxımı 15.4 küt.% (asetaldehydin 12 küt.%) təşkil edir. Bu halda monooksigenaz məhsullara görə reaksiyanın selektivliyi 100%-ə yaxın alınır; b) 200°C temperaturda, hidrogen peroksidin 30 küt.% qatılığında, C₂H₄:H₂O₂ = 1:1.7 mol nisbətində asetaldehydin çıxımı 34.6 küt.% (etil spirti 4.6 küt.%), monooksigenaz məhsullara görə selektivlik 87% təşkil edir.
4. Rabitələrin zəncirvari paylanması (RZP) nəzəriyyəsi əsasında turşu-əsassı və oksidləşmə-reduksiya mexanizmləri çərçivəsində etilenin və etil spirtinin bioimitator səthində oksidləşməsi proseslərinin mexanizmləri verilmişdir.
5. Etilenin per-FTPPhPFe(III)OH/Al₂O₃ bioimitator üzərində hidrogen peroksidlə heterogen katalitik monooksidləşməsinin müxtəlif üsullarla kinetik modelləşdirilməsi yerinə yetirilmişdir: Mixaelis-Menten tənliyi üzrə; stasionar qatılıqlar metodu ilə; determinant tənliyi əsasında. Müəyyən edilmişdir ki, determinant tənliyi və koherent-sinxronlaşdırılmış katalaz, monooksigenaz və peroksidaz

reaksiyaların koherentlik nisbəti əsasında tərtib edilən kinetik model təcrübi nəticələri adekvat ifadə edir.

6. Etil spirtinin hidrogen peroksiddə per-FTPPhFe(III)OH/Al₂O₃ bioimitator üzərində peroksidaz oksidləşməsinin determinant tənlisi əsasında kinetik modeli tərtib olunmuş və müəyyən edilmişdir ki, etil spirtinin peroksidaz oksidləşməsi reaksiyasının kinetik modeli əsasında hesablanmış kinetik parametrlər etilenin asetaldehidə oksidləşməsi reaksiyasının peroksidaz mərhələsinin kinetik parametrləri ilə uyğun alınır.

Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı işlərdə əksini tapıb:

1. Насирова У.В. Синтез модифицированных железопорфириновых катализаторов / Мақистрантларın IV Respublika Elmi Konfransı, Sumqayıt - 2004, s.71.
2. Насирова У.В., Гасанова Л.М. Монооксидирование этилена в этиловый спирт пероксидом водорода на биоимитаторе – per-FTPPhFe³⁺OH/Al₂O₃ / «Ekologiya və Həyat fəaliyyətinin mühafizəsi» üzrə V Beynəlxalq Elmi Konfransının materialları, Sumqayıt-2004, s.107.
3. Nasirova U.V., Gasanova L.M., Nagieva I.T., Nagiev T.M. Heterogeneous catalytic monooxidation of ethylene by hydrogen peroxide / XIX Ulusal Kimya Kongresi, Kushadasi, 30 Eylül – 4 Ekim 2005, BKP 7, p. 380.
4. Nasirova U.V., Gasanova L.M., Nagieva I.T., Ternier J. et al. Synthesis, activity and characterization of biomimetic catalysts – PPhFe³⁺OH/Al₂O₃, TPhPhFe³⁺OH/Al₂O₃ and per-FTPPhFe³⁺OH/Al₂O₃ – in selective oxidation of ethanol with hydrogen peroxide / 11th IUPAC International Symposium on Macromolecule-Metal Complexes, Pisa-Italy, 10-13 September 2005, OC36.
5. Насирова У.В., Гасанова Л.М., Нагиев Т.М. Биоимитационное окисление этилена пероксидом водорода в ацетальдегид / Тезисы докладов VI Бакинской Международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии, посвящённой 100-летию академика Ю.Г.Мамедалиева, 27-30 сентября 2005 г., с. 118.
6. Насирова У.В., Гасанова Л.М., Нагиев Т.М. Биомиметическое монооксидирование этилена пероксидом водорода в этиловый спирт и ацетальдегид / Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyasının 85 illik yubileyinə həsr olunmuş «ZƏRİF ÜZVI SINTEZ VƏ

- KATALIZ» III Beynəlxalq elmi konfrans. Məruzələrin tezisləri. Bakı - 2005, s. 198-200.
7. Насирова У.В., Гасанова Л.М., Нагиев Т.М. Синхронное окисление этилена пероксидом водорода на $\text{per-FTPhPFe}^{3+}\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ / «Gənc kimyaçı» II Respublika Elmi Konfransının materialları, Bakı, 17-18 may 2006 il, s. 101-102.
 8. Насирова У.В. Когерентно-синхронизированное окисление этилена пероксидом водорода на биомиметическом катализаторе / МАТЕРИАЛЫ Научной конференции аспирантов Национальной академии наук Азербайджана, Баку - «ЕЛМ» - 2006, с. 178-181.
 9. Nasirova U.V., Gasanova L.M., Mustafaeva Ch.A., Nagieva I.T. et al. Oxidation of ethanol by hydrogen peroxide to acetaldehyde on biomimetic catalysts / 17th International Congress of Chemical and Process Engineering, Praha-Czech Republic, 27-31 August 2006, P 7.057, p. 193-194.
 10. Nasirova U.V., Gasanova L.M., Nagieva I.T., Terner J. et al. Monooxidation of ethylene by hydrogen peroxide on heterogeneous biomimetic catalyst / 4th Asia Pacific Congress on Catalysis. APCAT 4, Singapore, 6-8th December 2006, A2-P1.
 11. Nasirova U.V., Gasanova L.M., Mustafaeva Ch.A., Nagieva I.T. et al. Synthesis, Activity and Characterization of Biomimetic Catalysts $\text{PPFe}^{3+}\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{TPhPFe}^{3+}\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{per-FTPhPFe}^{3+}\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ / The 2nd International Conference on Advances in Petrochemicals and Polymers, Bangkok-Thailand, 25-28th June 2007, p. 280.
 12. Насирова У.В., Гасанова Л.М., Нагиева И.Т., Мустафаева Ч.А. и др. Окисление низших алкенов пероксидом водорода на $\text{per-FTPhPFe}^{3+}\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ / Akademik M.F.Nağıyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş Beynəlxalq elmi konfrans, Bakı - 2008, s. 118-120.
 13. Насирова У.В., Гасанова Л.М., Нагиев Т.М. Биомиметическое когерентно-синхронизированное окисление низших алкенов пероксидом водорода // Азербайджанский химический журнал, 2008, №2, с.128-135.
 14. Насирова У.В., Бабаева Г.С. Синтез и характеристика биомиметического катализатора $\text{per-FTPhPFe}^{3+}\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ / Ümum-millî Lider Heydər Əliyevin 85 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi konfransının MATERIALLARI, Bakı-2008, s.104.

15. Nasirova U.V., Gasanova L.M., Mustafaeva Ch.A., Nagieva I.T. et al. "Green" Oxidation of Low Alkenes on Heterogeneous Ironporphyrin Biomimic per-FTPhPFe³⁺OH/Al₂O₃ / ESOC 2009. 16th European Symposium on Organic Chemistry. Prague, Czech Republic, Book of Abstracts, 12-16th July 2009, p. 408.
16. Nasirova U.V., Gasanova L.M., Mustafaeva Ch.A., Nagieva I.T. et al. Coherent Synchronized Monooxidation of Low Alkenes on Heterogeneous Ironporphyrin Biomimic per-FTPhPFe³⁺OH/Al₂O₃ / EuropaCat IX. Catalysis for a Sustainable World, Salamanca (Spain), 30th August-4th September 2009, p. 313.
17. Насирова У.В., Гасанова Л.М., Нагиев Т.М. Монооксидирование этилена пероксидом водорода на биомиметике per-FTPhPFe³⁺OH/Al₂O₃ // Журнал Физической Химии, 2010, т. 84, № 6, с. 1050-1054.
18. Nasirova U.V., Gasanova L.M., Nagieva I.T., Nagiev T.M. Kinetics and Mechanism of Ethylene Monooxidation by Hydrogen Peroxide on Iron Perfluorotetraphenylporphyrin Deposited on Al₂O₃ / CHISA 2010, 19th International Congress of Chemical and Process Engineering / 7th European Congress of Chemical Engineering ECCE 7, Prague-Czech Republic, 28 August - 1 September 2010, P. 1.31, p. 192-193.
19. Насирова У.В., Нагиева И.Т., Гасанова Л.М., Нагиев Т.М. Кинетическая модель когерентно-синхронизированной реакции монооксидирования этилена пероксидом водорода над биомиметическим катализатором – per-FTPhPFe³⁺OH/Al₂O₃ // Журнал Физической Химии, 2011, т. 85, № 12, с. 2267-2272.
20. Насирова У.В., Нагиева И.Т., Гасанова Л.М., Нагиев Т.М. Кинетика и механизм реакции окисления этилена в ацетальдегид пероксидом водорода на биомиметике per-FTPhPFe³⁺OH/Al₂O₃ // Азербайджанский химический журнал, 2011, №1, с. 15-17.
21. Насирова У.В., Нагиева И.Т., Гасанова Л.М., Нагиев Т.М. Кинетическое исследование реакции монооксидирования этилена над биомиметическим катализатором – per-FTPhPFe³⁺OH/Al₂O₃ методом стационарных концентраций // Журнал Химических Проблем, 2011, №1, с. 131-133.
22. Насирова У.В., Нагиева И.Т., Гасанова Л.М., Нагиев Т.М. Кинетическая модель когерентно-синхронизированной реакции монооксидирования этилена пероксидом водорода на

- основе уравнения детерминанты // Азербайджанский химический журнал, 2011, № 2, с. 15-17.
23. Nasirova U.V., Nagieva I.T., Gasanova L.M., Nagiev T.M. Acetaldehyde obtain at gas-phase catalytic ethylene's oxidation by hydrogen peroxide / 8th European Congress of Chemical Engineering, Berlin-Germany, 26-29 September 2011, P 05.13.
 24. Nasirova U.V., Nagieva I.T., Gasanova L.M., Nagiev T.M. Kinetics and Mechanism of Coherent Synchronized Ethylene Monooxidation by Hydrogen Peroxide on a Biomimetic Catalyst, per-FTPhPFe(III)OH/Al₂O₃ // Journal of Materials Science and Engineering, April 2012, v. 2, № 4, p. 306-312.
 25. Nasirova U.V., Nagieva I.T., Gasanova L.M., Nagiev T.M. Biomimetic heterogeneous oxidation of ethylene into acetaldehyde by hydrogen peroxide under the per-FTPhPFe(III)OH/Al₂O₃ / 15th ICC International Congress on Catalysis, Munich-Germany, 1-6 July 2012, P 4.05_7711.
 26. Nasirova U.V., Nagieva I.T., Gasanova L.M., Nagiev T.M. Kinetic investigation of ethylene monooxidation reaction by hydrogen peroxide by applying of determinant equation / CHISA 2012, 20th International Congress of Chemical and Process Engineering, Prague-Czech Republic, 25-29 August 2012, P 3.10.
 27. Nasirova U.V., Nagieva I.T., Gasanova L.M., Nagiev T.M. High Selective Oxidation by Hydrogen Peroxide in the Conditions of its Coherent Synchronization with H₂O₂ Decomposition / International Conference of Boinspired and Biobased Chemistry, Nice-France, Program and Abstracts, 3-5 October 2012, p.187.
 28. Nasirova U.V., Nagieva I.T., Gasanova L.M., Nagiev T.M. Kinetics and mechanism of coherent synchronized oxidation reactions of alkenes by hydrogen peroxide on biomimetic catalyst / OPERANDO V. 5th International Congress on Operando Spectroscopy Deauville, France, 17-21 May 2015, P 41, p. 92.
 29. Nasirova U.V., Nagieva I.T., Gasanova L.M., Nagiev T.M. Coherent Synchronized Monooxidation of Ethylene by Hydrogen Peroxide on a Biomimetic Catalyst / EUROPACAT XII, XII European Congress on Catalysis "Catalysis: Balancing the use of Fossil and Renewable Resources" Kazan-Russia, 2015, V-PP146, p. 206.
 30. Мамедова У.В., Нагиева И.Т., Гасанова Л.М., Нагиев Т.М. Селективное когерентно-синхронизированное окисление этилена пероксидом водорода на биомиметическом катализаторе

per-FTPhPFe³⁺OH/Al₂O₃ / M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-Üzvi Kimya İnstitutunun 80 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfransının MATERIALLARI, 15-16 noyabr 2016, s. 281.

31. Mammadova U.V., Nagieva I.T., Gasanova L.M., Nagiev T.M. Macro-kinetic coherence of gas-phase ethylene monooxidation reaction by hydrogen peroxide // IJESRT. International Journal of Engineering Sciences and Research Technology, 2016, v. 5, p. 185-193.
32. Mammadova U.V., Nagieva I.T., Gasanova L.M., Nagiev T.M. Acid-Base and Redox Centers of Biomimetic Catalyst per-FTPhPFe³⁺OH/Al₂O₃ in the Coherent Synchronized Ethylene Monooxidation by Hydrogen Peroxide. ABC-8 / 8th International Symposium on Acid-Base Catalysis, Rio de Janeiro - Brazil, 7-10th May 2017, CD-ROM.
33. Мамедова У.В., Нагиева И.Т., Гасанова Л.М., Нагиев Т.М. Селективное когерентно-синхронизированное окисление этилена пероксидом водорода на биомиметическом катализаторе per-FTPhPFe³⁺OH/Al₂O₃ // Azərbaycan Kimya Jurnalı, 2016, № 4, s. 69-74.

**БИОМИМЕТИЧЕСКОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ
МОНООКСИДИРОВАНИЕ ЭТИЛЕНА ПЕРОКСИДОМ
ВОДОРОДА В ЭТИЛОВЫЙ СПИРТ И АЦЕТАЛЬДЕГИД**

РЕЗЮМЕ

При исследовании каталазной активности синтезированного железопорфиринсодержащего гетерогенного биомиметического катализатора – $\text{per-FTPhPFe}^{3+}\text{OH/Al}_2\text{O}_3$, установлена его высокая каталазная активность и устойчивость к воздействию окислителя.

На основе экспериментального исследования кинетических закономерностей реакции гетерогенно-каталитического монооксидирования этилена пероксидом водорода на $\text{per-FTPhPFe}^{3+}\text{OH/Al}_2\text{O}_3$ показан когерентно-синхронизированный характер двух протекающих в системе реакций – каталазной и монооксигеназной (или пероксидазной). Представлены механизмы процессов окисления этилена и этилового спирта в ацетальдегид на поверхности биомиметического катализатора, в котором прослеживается единство окислительно-восстановительных и кислотно-основных механизмов в рамках теории цепи перераспределения связей (ЦПС).

Проведено кинетическое моделирование процесса гетерогенно-каталитического монооксидирования этилена пероксидом водорода на биоимитаторе $\text{per-FTPhPFe(III)OH/Al}_2\text{O}_3$ различными методами: с применением уравнения Михаэлиса-Ментена; по методу стационарных концентраций; на основе уравнения детерминанты, и установлено, что кинетическая модель, составленная на основе уравнения детерминанты и соотношения когерентности когерентно-синхронизированных каталазных, монооксигеназных и пероксидазных реакций, адекватно описывает экспериментальные данные.

Проведено кинетическое моделирование пероксидазного окисления этилового спирта пероксидом водорода в ацетальдегид на биоимитаторе $\text{per-FTPhPFe(III)OH/Al}_2\text{O}_3$ с применением уравнения детерминанты. Полученные кинетические параметры пероксидазного окисления этилового спирта соответствуют с параметрами пероксидазной стадии реакции окисления этилена в ацетальдегид.

**BIOMIMETIC CATALYTIC MONOOXIDATION OF
ETHYLENE BY HYDROGEN PEROXIDE TO ETHYL ALCOHOL
AND ACETALDEHYDE**

SUMMARY

It has been established the high catalase activity of synthesized heterogeneous biomimetic catalyst, per-FTPhPFe(III)OH/Al₂O₃, and its sustainability to the influence of oxidizer. On the basis of experimental investigations of kinetic regularities of ethylene biomimetic monooxidation by hydrogen peroxide over the per-FTPhPFe(III)OH/Al₂O₃ it has been showed the coherent-synchronized character of two proceeding in the system reactions, catalase and monooxygenase (or peroxidase).

It has been presented the mechanisms of ethylene and ethyl alcohol oxidation into acetaldehyde on the surface of biomimetic, in which the unity of oxidation-reduction and acid-base mechanisms can be traced in the framework of the theory of bonds redistribution chain (BRC). It has been investigated the kinetic modeling of ethylene oxidation monooxygenase reaction and peroxidase reaction of ethanol oxidation by hydrogen peroxide on the bioimitator, per-FTPhPFe(III)OH/Al₂O₃. It has been established that kinetic model constructed on the basis of the determinant equation and coherence ratio of coherent-synchronized catalase, monooxygenase and peroxidase reactions adequately describes the experimental data.

It has been investigated the kinetic modeling of ethyl alcohol peroxidase oxidation by hydrogen peroxide into acetaldehyde over the bioimitator per-FTPhPFe(III)OH/Al₂O₃, by using the determinant equation and it has been established that obtained kinetic parameters of ethyl alcohol peroxidase oxidation corresponded with parameters of peroxidase stage of ethylene oxidation reaction into acetaldehyde.

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА
ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
имени АКАДЕМИКА М.НАГИЕВА**

На правах рукописи

МАМЕДОВА УЛДУЗ ВИДАДИ КЫЗЫ

**БИОМИМЕТИЧЕСКОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ
МОНООКСИДИРОВАНИЕ ЭТИЛЕНА ПЕРОКСИДОМ
ВОДОРОДА В ЭТИЛОВЫЙ СПИРТ И АЦЕТАЛЬДЕГИД**

2316.01 – Химическая кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
доктора философии по химии

БАКУ – 2018