

**AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI**

*Əlyazması hüququnda*

**HETEROGENLƏŞDİRİLMİŞ POLİOKSOMETALAT  
KATALİZATORLARININ İŞTİRAKI İLƏ  
TSİKLOPENTANON VƏ ONUN ALKİLTÖRƏMƏLƏRİNDƏN  
DİOKSALANLARIN ALINMASI**

İxtisas: 2316.01-Kimyəvi Kinetika və Kataliz

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Nərmin Rasim qızı Dadaşova**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün təqdim edilmiş  
dissertasiyanın

**AVTOREFERATI**

**Bakı - 2021**

Dissertasiya işi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası akademik Y.H.Məmmədaliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun "Alitsiklik birləşmələr" və "Spektroskopik analiz" laboratoriyalarında yerinə yetirilmişdir

Elmi rəhbərlər: AMEA-nın müxbir üzvü, professor  
**Hafız Mütəllib oğlu Əlimərdanov**  
kimya elmlər doktoru, professor  
**Rəna Ələkbər qızı Cəfərova**

Rəsmi opponentlər: kimya elmlər doktoru, professor  
**Bağiyev Vaqif Laçın oğlu**

kimya elmlər doktoru, professor  
**İsmayilov Etibar Hümət oğlu**

kimya elmlər doktoru, dosent  
**Ağayeva Sürəyyə Bəşir qızı**

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının AMEA akademik M.F.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.15 Dissertasiya Şurası

Dissertasiya Şurasının sədri:

Kimya elmlər doktoru, akademik  
**Dilqəm Bəbir oğlu Tağıyev**

Dissertasiya Şurasının elmi katibi:

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent  
**Ülviyyə Əhməd qızı Məmmədova**

Elmi seminarın sədri:

Kimya elmlər doktoru, professor  
**Arif Cavanşir oğlu Əfəndi**

## İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

**Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi.** Yeni polifunksional alitsiklik birləşmələrin alınması və bu məqsədlə yüksək effektiv katalitik sistemlərin hazırlanması müasir zərif üzvi kimyanın və katalizin mühüm problemlərindən biridir. Məlumdur ki, alitsiklik oksigenli polifunksional birləşmələr bir sıra unikal xassələrə malikdirlər. Tsiklopentan və tsikloheksan fraqmentli oksigenli birləşmələr, xüsusən, ketonlar, spirtlər, efirlər, karbon turşuları, asetallar, epoksidlər və s. farmaseptik preparatların, bioloji aktiv, ətirli və təravətləndirici maddələrin, kənd təsərrüfatında bitkilərin xüsusi mühafizə vasitələrinin istehsalında geniş istifadə olunurlar.

Bu birləşmələr arasında epoksidləri və asetalları xüsusi olaraq qeyd etmək olar. Lakin bu maddələrin sənaye miqyasında istehsalı hal-hazırda təşkil edilməmişdir. Bunun əsas səbəblərindən biri texnoloji nöqtəyi-nəzərindən sadə, iqtisadi cəhətdən səmərəli üsulların işlənilməsi hazırlanmaması və bu üsulların həyata keçirilməsi üçün effektiv, yüksək selektivliyə malik katalitik sistemlərin yaradılmamasıdır.

Son illərdə ədəbiyyat qaynaqları arasında aparılan araşdırılmalar göstərir ki, müvafiq epoksid və asetalların sintezində polioksometalat təbiətli katalizatorlar və onların müxtəlif modifikasiyaları effektiv katalizatorlar kimi tətbiq oluna bilərlər. Bu katalizatorların iştirakı ilə epoksidləşmə və asetallaşma proseslərini yumşaq şəraitdə, “yaşıl kimya”nın tələbatına uyğun aparmaq və məqsədyönlü maddələrin yüksək çıxımını əldə etmək mümkündür.

Təəssüflə qeyd etmək lazımdır ki, bu istiqamətdə aparılan tədqiqatlar sistematik deyildir və ədəbiyyatda olan məlumatlar pərakəndə xarakter daşıyır. Əksər tədqiqat işlərində istifadə olunan katalitik sistemlərin seçiciliyi yüksək deyildir və onların sistemdən çıxarılaçaq yenidən işlədilməsi, regenerasiyası praktiki olaraq mümkün deyildir.

Son zamanlar nadir torpaq metalları ilə modifikasiya olunmuş polioksometalatlar haqqında ədəbiyyatda bəzi məlumatlara təsadüf

olunur. Lakin bu mənbələrdə onların katalitik xassələrindən məlumat verilməmişdir. Bəzi tədqiqat işlərində müxtəlif daşıyıcılardan istifadə etməklə heterogenləşdirilmiş poliokso metalatların katalitik xassələri haqqında məlumatlar verilmişdir. Bu məlumatlar epizodik xarakter daşıyır.

Xüsusən, alitsiklik ketonların və onların müxtəlif törəmələrinin əsasında asetalların alınma reaksiyalarında bu tip katalizatorların aktivliyi yoxlanılmamış, onların effektivliyinə təsir edən amillər praktiki olaraq öyrənilməmiş, reaksiyaların kinetik qanunauyğunluqları, onların getmə mexanizmləri nəzərdən keçirilməmişdir.

Təqdim olunan dissertasiya işi yuxarıda göstərilən məsələlərin həllinə yönəldilmişdir.

**Tədqiqatın obyektı və predmeti.** Müxtəlif nadir-torpaq elementləri ilə modifikasiya olunmuş yeni poliokso molibdat nümunələrinin hazırlanması, tərkibinin və quruluşunun fiziki üsullarla (İQS, UB, EPR, RFA, TQ, elektron mikroskopu və s.) öyrənilməsi, onların sintez olunmuş nümunələrindən həm əsasi-turşu mexanizmi ilə gedən reaksiyalarda, məsələn, alitsiklik ketonlarla ikiatomlu visinal spirtlərin kondensləşməsi, həm də oksidləşmə-reduksiya tipli reaksiyalarda, məsələn, metiktsiklopentenlərin hidrogen peroksid vasitəsilə epoksidləşdirilməsi və alınan maddələrin çevrilməsi istiqamətində yoxlanılması üçün geniş tədqiqatlar aparılmasından ibarətdir. Göstərilən reaksiyaların seçilməsində əsas məqsəd alınan birləşmələrin praktiki əhəmiyyətli olması ilə əlaqədardır. Sintez edilmiş birləşmələr bioloji aktiv modellərin, dərman preparatlarının, ətirli və tərəvəzləndirici kompozisiyaların hazırlanmasında, habelə örtük materialların alınması üçün üzvi reaksiyalarda sintonlar kimi tətbiq olunurlar.

**Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri.** Molibden əsaslı poliokso metalatların nadir torpaq metalları ilə modifikasiya olunmuş yeni nümayəndələrinin sintezi, onların quruluşunun müxtəlif fiziki üsullarla tədqiqi, katalitik aktivliyinin alkilsiklopentanonlar və ikiatomlu spirtlərdən müvafiq asetalların alınması, habelə onların tsiklopentenin metil törəmələrinin oksidləşdirilməsi reaksiyasında

effektivliyinin müəyyən edilməsi, bu reaksiyalarda alınan diol və ketonların müvafiq asetallarının sintezi asetallaşma reaksiyasının getmə qanunauyğunluqlarının öyrənilməsi və reaksiyanın kinetik modelinin yaradılmasıdır.

**Tədqiqat metodları.** Dissertasiya işinin yerinə yetirilməsində sintez olunmuş katalitik sistemləri və onların iştirakı ilə alınmış spiroasetalları araşdırmaq məqsədilə, İQ, NMR, Rentgen faza, DSK, EPR, UB kimi spektroskopik metodlardan istifadə edilmişdir.

**Müdafiyyə çıxarılan əsas müddəalar:**

Dissertasiya işində həll olunacaq məsələlərə aşağıdakılar daxildir:

-bəzi nadir torpaq elementləri ilə modifikasiya olunmuş yeni polioksomolibdat nümunələri sintez etmək və onların fiziki üsullarla quruluşunun tədqiqi;

-sintez olunmuş katalizator nümunələrinin iştirakı ilə alkilsiklopentanonların və etilenqlikolun əsasında müvafiq spiroasetalların alınması və reaksiyasının gedişinə təsir edən amillərin tədqiqi;

-tsiklopentanon və etilenqlikol ilə aparılan tədqiqatlar əsasında seçilmiş katalizatorların iştirakı ilə asetallaşma reaksiyasının kinetik qanunauyğunluqlarının araşdırılması və reaksiyasının kinetik modelinin hazırlanması;

-modifikasiya olunmuş polioksomolibdatların tsiklopentenin metiltörəmələrinin hidrogen peroksid ilə oksidləşdirilməsində aktivliyinin və selektivliyinin tədqiqi;

-sintez olunmuş asetalların və epoksidlərin quruluşunun fiziki üsullarla tədqiqi və praktiki əhəmiyyətinin araşdırılması.

**Tədqiqatın elmi yeniliyi.** Nadir torpaq elementlərinin (Nd, Gd, Pr, La) nitrat və ya xlorid duzları ilə modifikasiya olunmuş polioksomolibdatlar əsasında yeni katalitik sistemlər hazırlanmış və onların C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> alkilsiklopentanonlardan müvafiq spiroasetalların alınması, həmçinin tsiklopentenin metiltörəmələrinin epoksidləşdirilməsində və dihidroksilləşməsində yüksək aktivliyə malik olması müəyyən edilmişdir.

Sintez olunmuş katalizatorların iştirakı ilə həm göstərilən ketonların spiroasetallarının alınmasında, həm də metiltsiklopentenlərin epoksidləşdirilməsinə təsir edən amillər öyrənilmiş və katalizatorların bifunksional xassəsi aşkar edilmişdir.

n-Pentiltsiklopentanonun etilenqlikol ilə kondensləşməsi reaksiyasının seçilmiş katalizator iştirakı ilə kinetik qanunauyğunluqları tədqiq edilmiş və reaksiyanın getmə marşrutlarının optimal variantı seçilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, etilenqlikolla n-pentiltsiklopentanon əvvəlcə birləşmə, sonra isə dehidratlaşma marşrutları üzrə müvafiq spiroasetallara çevrilir. Alınan məlumatlar əsasında prosesin kinetik modeli verilmişdir.

Müəyyən edilmişdir ki, sintez olunmuş qarışıq polioksomolibdatlar həm də alitsiklik olefinlərin epoksidləşməsində oksidləşdirici hidrokssiləşməsində effektiv katalizatorlardır.

**Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti.** Nadir torpaq elementləri ilə modifikasiya olunmuş bir sıra yeni polioksomolibdat katalitik sistemləri sintez olunmuş və onların oksidləşmə-reduksiya, turşu-əsasli tipli reaksiyalarda effektiv və selektiv katalizatorlar ola biləcəyi göstərilmişdir.

Bu katalizatorların iştirakı ilə alitsiklik ketonların alifatik visinal diollarla və əksinə, alitsiklik visinal ikiatomlu spirtlərin alifatik aldehidlərlə kondensləşməsi reaksiyası tədqiq edilmiş və məlum ətirli birləşmələri bir sıra yeni analoqları sintez edilmişdir.

Alkiləvəzli tsiklopentanon və etilenqlikolun kondensləşmə reaksiyasının kinetik modelinin hazırlanması bu prosesin tətbiqi üçün riyazi modelin tərtibatında və optimallaşdırılmasında istifadə edilə bilər.

Sintez olunmuş spiroasetalların termokimyəvi lüminessensiyası tədqiq olunmuş və müəyyən olunmuşdur ki, bu birləşmələrin termooksidləşməsi poliektremal xarakter daşıyır. Bu birləşmələr mülayim şəraitdə (30-80°C) sərbəst radikallar əmələ gətirmək xassəsinə malikdirlər və bioloji aktiv neftlərin və yağların tərkibində istifadə oluna bilərlər.

**Dərc olunmuş əsərlər.** Dissertasiyanın mövzusunə dair 31 elmi əsər dərc olunmuşdur. Onlardan 10 məqalə - "Processes of

Petrochemistry and oil refining”, “Russian Journal of General Chemistry”, “Azərbaycan Kimya jurnalı”, “Нефтехимия”, “Прикладная Химия» jurnallarında dərc olunmuşdur. İşə aid 2 konfrans materialı və 19 məruzə tezisi çapdan çıxmışdır.

**İşin aprobeiasyası və tətbiqi.** Dissertasiya işi üzrə materiallar aşağıdakı konfranslarda dinlənilmiş və müzakirə edilmişdir. “Trends of modern science” Sheffield-2014, “Abstracts of The Research Conference Devoted to 105 Years Jubilee of Academician M.F.Nagiyev” Baku 2013, “Actual Problems of Modern Biology And Chemistry, Scientific Conference” Ganca-2014, “1<sup>st</sup> International Scientific Conference of young scientists and specialists, The role of multidisciplinary approach in solution of actual problems of fundamental and applied sciences (Earth, Technical and Chemical)” Baku 2014, II Russian Congress on Catalysis Роскатализ, Samara, Novosibirsk-2014, “Akademik S.C.Mehdiyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş respublikanın elmi-praktiki konfransının məruzələrinin tezisləri” Bakı-2014, III International scientific conference of young researchers (Baku-2015), Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 92-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların”Kimyanın Aktual Problemləri ” IX Respublika Elmi Konfransı (Bakı-2015), XII European Congress on Catalysis «Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources» (Kazan-2015), «OrgХим-2016» конференция по органической химии/XIX Молодежная конференция-школа по органической химии (Санкт-Петербург-2016), IX Бакинская Международная Мамедалиевская Конференция по Нефтехимии (Баку-2016), “Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии реактив-2016 XXX Международная научно-техническая конференция, посвященная памяти академика АН РФ Дилюса Лутфуллича Рахманкулова г. Уфа, “5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists “Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level” 2018, Moscow, Russia, II Международная Научно-Практическая Конференция

“Актуальные Вопросы Развития Временной Науки и Образования”, Moscow-2019.

**Dissertasiyanın yerinə yetirildiyi təşkilatın adı:** Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunda yerinə yetirilmişdir.

**Müəllifin şəxsi töhfəsi.** Dissertasiyanın məqsədinin, qarşıya qoyulan tapşırıqların müəyyənləşdirilməsi, katalizatorların hazırlanması, onların reaksiya şəraitində sınaqdan keçirilməsi, təcrübələrin aparılması müstəqil olaraq müəllif tərəfindən şəxsən yerinə yetirilmişdir. Alınmış nəticələrin işlənməsi, onların analizi məruzələr şəklində şərh edilməsi, elmi məqalələr şəklində çapa hazırlanması və təqdim olunması birbaşa müəllif tərəfindən həyata keçirilmişdir.

**Dissertasiya işinin həcmi və quruluşu.** Dissertasiya giriş, 4 fəsil, 238 ədəbiyyat istinadından, 35 şəkil, 29 cədvəldən ibarətdir və 167 səhifədə çap edilmişdir. Təqdim edilən dissertasiya işi 185512 işarə həcmindədir. Bura giriş (13104 işarə), I fəsil (50330 işarə), II fəsil (15665 işarə), III fəsil (61332 işarə), IV fəsil (40957 işarə), nəticələr (4124 işarə) daxildir.

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

**Birinci fəsildə** polioksometalat katalizatorlarının quruluşu, onların həm turşu-əsassı, həm də oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarında yüksək selektivli katalizatorlar kimi tətbiqinin müasir vəziyyətini əks etdirən ədəbiyyat icmalı verilmişdir.

**İkinci fəsildə** aparılan reaksiyalarda istifadə edilən ilkin maddələrin fiziki-kimyəvi xassələri, katalizatorların sintezinin, tsiklopentanon və onun alkil törəmələrinin visinal diollarla kondensləşmə reaksiyalarının kinetikasının aparılma metodikası göstərilmişdir. Sintez edilmiş katalizatorların, eyni zamanda kondensləşmə və oksidləşmə reaksiyalarının məhsullarının fiziki kimyəvi metodlarla analiz üsulları verilmişdir.

**Üçüncü fəsildə** NTE ilə modifikasiya olunmuş polioksomolibdat və polioksovolfram katalizatorlarının İQ, UB, RFA, elektron mikroskop, TGA, DSK, EPR analiz metodları ilə tədqiqinin geniş təsviri öz əksini tapmışdır. Sintez edilmiş bu



katalizatorların 3-metiltsiklopentanon və etilenqlikolun kondensləşmə reaksiyasında tətbiqi və aktiv katalizatorların seçilməsinə dair materiallar təsvir edilmişdir. Alkiltsiklopentanonların etilenqlikolla kondensləşmə reaksiyasının kinetik qanunauyğunluqları və mexanizmi dərinlən öyrənilmiş və ətraflı formada dissertasiyanın bu fəslində öz əksini tapmışdır. Sintez edilmiş birləşmələrin İQ,  $^1\text{H}$  və  $^{13}\text{C}$  NMR metodları ilə quruluş və strukturunun identifikasiyası göstərilmişdir.

**Dördüncü fəsilə** oksidləşmə reaksiyasında da yüksək aktivlik göstərən katalizator nümunələrinin, quruluşca ketonlara müvafiq doymamış karbohidrogenlərin oksidləşdirilməsi yolu ilə diolların və ketonların alınması reaksiyasında tətbiqi və onların kondensləşməsi yolu ilə məlum ətirli birləşmələrin analoqlarının sintezinin mümkünlüyü göstərilmiş və bu tədqiqatların nəticələri dissertasiyanın son fəslində verilmişdir.

Dissertasiya işi, əsas nəticələr və istinad edilmiş ədəbiyyatın siyahısı ilə tamamlanır.

## ***DİSSERTASIYANIN ƏSAS MƏZMUNU***

### **1. NTE ilə modifikasiya olunmuş polioksomolibdatların iştirakı ilə C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-alkiltsiklopentanon və etilenqlikoldan spiroasetalların alınması**

C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-alkiltsiklopentanonun etilenqlikolla kondensləşmə və metiltsiklopentanonun oksidləşmə reaksiyalarında NTE ilə modifikasiya olunmuş polioksomolibdat və volframat katalizatorları yoxlanılmışdır.

Effektiv katalizatorların seçilməsi məqsədilə test olaraq tsiklopentanonun etilenqlikolla kondensləşmə və MTPE izomerlərinin hidrogen peroksidlə oksidləşmə reaksiyaları seçilmişdir. Katalizatorların aktivliyi ilkin maddələrin çevrilmə dərəcəsinə, reaksiya məhsullarının selektivliyinə, katalizatorun stabilliyi və təkrar istifadə edilə bilməsi xüsusiyyətlərinə görə qiymətləndirilmişdir.

Heterogenləşdirilmiş katalitik sistemlər poliokso- və perokso metalatların  $\text{CCl}_4$ -dən alınmış yüksəkdispersli karbon daşıyıcı üzərinə hopdurularaq hazırlanmışdır.

Sintez olunmuş katalizatorların tərkib və quruluşları İQ, RFA, TQ, DSK, EPR, elektron mikroskop metodlarının köməyiylə tədqiq edilmişdir.

NTE ilə modifikasiya olunmuş və ortofosfat turşusunun iştirakı ilə sintez edilmiş polioksomolibdatlar və polioksovolframatlar İQ-spektroskopiyası ilə ətraflı öyrənilmişdir.

Gd saxlayan poliokso metalatın ( $\text{Me}=\text{Mo}, \text{W}$ ) İQ-spektrində 118, 264, 339, 378, 860  $\text{sm}^{-1}$  udma zolaqlarında  $\text{O}-\text{Mo}-\text{O}-\text{Gd}$  və  $\text{O}-\text{W}-\text{O}-\text{Gd}$  əlaqələrinə xarakterik valent rəqsləri müşahidə edilir. İlkin nümunələrin İQ-spektrində  $\text{PO}_4^{3-}$  qrupu üçün səciyyəvi olan 1004, 1028, 1057  $\text{sm}^{-1}$  sahələrində intensiv udma zolaqları (UZ) vardır, eyni zamanda katalitik sistemin İQ-spektrləri 959, 860  $\text{sm}^{-1}$  sahəsində  $\text{MoO}^{3+}$ -də  $\text{Mo}=\text{O}$  ( $\text{WO}^{4+}$ -də  $\text{W}=\text{O}$ ) rabitəsinə xas olan intensiv udma zolaqlarından (UZ) ibarətdir. Bununla bərabər, spektrdə  $\text{O}-\text{H}$  rabitəsinin valent rəqsinə uyğun (3206, 3463  $\text{sm}^{-1}$ ) udma zolaqları da mövcuddur. Bu halda  $\text{Mo}=\text{O}$  qrupu kompleksin  $\text{MoO}^{4+}$  fraqmentinə aid olması ehtimal olunur. Bu birləşmələri yüksəkdispersli karbon materialına hopdurduqda yuxarıda göstərilənlərlə yanaşı İQ-spektri daha uzun dalğalı sahələrində (927 və 895  $\text{sm}^{-1}$ ) yerləşən və bizim  $\text{MoO}^{2+}$  və  $\text{MoO}^{3+}$  fraqmentlərinə aid etdiyimiz yeni udma zolaqları meydana çıxır. Bundan başqa, hazırlanmış katalizator nümunələrinin

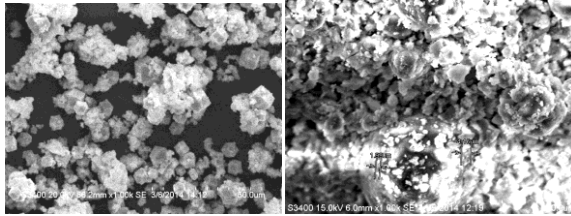
İQ-spektrində  $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{—}$  fraqmentinə xas olan udma zolağı (1562  $\text{sm}^{-1}$ ) əmələ gəlir.

30%-li  $\text{H}_2\text{O}_2$  məhlulu ilə qarşılıqlı təsirindən sonra hər iki nümunənin İQ- spektrində  $\text{Mo}=\text{O}$ ,  $\text{W}=\text{O}$  fraqmentinin əvvəlki udma zolağı ilə yanaşı 926;717; 625 və 561  $\text{sm}^{-1}$  sahələrində  $\text{O}-\text{O}$  əlaqəsini,

$\text{Mo}-\text{O}-\text{O}$  və  $\text{Mo}\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{—} \quad \text{—} \end{array}$ ,  $\text{W}-\text{O}-\text{O}$  və  $\text{W}\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{—} \quad \text{—} \end{array}$  fraqmentlərinin assimetrik və simmetrik rəqsini xarakterizə edən intensiv udma zolaqları meydana çıxır.  $\text{Mo}-\text{Gd}$  və  $\text{W}-\text{Gd}$  tərkibli sistemlərin spektri ədəbiyyatda verilənlərə uyğun gəlir.

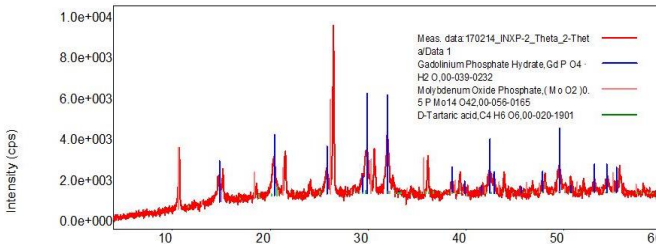
Sintez edilmiş katalizatorların LUMOS İQ-Furye cihazı ilə səthinin mikroskop altında seçilmiş 5 nöqtəsində İQ-spektrlərin eyni olduğu müəyyən edilmişdir.

Polioksomolibdat və onun 40-60°C-də hidrogen peroksiddə işlənmiş Gd- tərkibli  $-Gd_nPMo_mO_{40}$  ( $Gd_nPW_mO_{40}$ ) (burada  $n=3-6$ ,  $m=12-14$ ) nümunələrinin səth morfoloqiyası 1-3 mkm fraqmentlərdən ibarət formalaşmış səth ilə xarakterizə edilir (şəkil 1). Bu zaman ilkin polioksomolibdat kompleksindən fərqli olaraq peroksokompleksdə qismən amorflaşma və kristal quruluşun dispersiya artımı müşahidə olunur. İlkin polioksomolibdat kompleksinin hidrogen peroksid məhlulu ilə qarışdırılan zaman quruluşunun parçalanması onların ayrı-ayrı nümunələrinin rentgen faza analizində də öz təsdiqini tapır.



Şəkil 1.  $GdPO_4 \cdot H_2O \cdot MoO_2P_{0,5}Mo_{14}O_{42}$  sisteminin mikrofotografiyası

a) polioksomolibdat; b) peroksomolibdat



Şəkil 2.  $GdPO_4 \cdot H_2O \cdot MoO_2P_{0,5}Mo_{14}O_{42}$  sisteminin difraktoqramması

Difraktoqrammada  $2\theta$  ölçüsünə əsasən məsafələrin hesablanması, katalizatorada  $2\theta=22,3; 29,8$  və  $32,0$  müvafiq olaraq  $GdPO_4 \cdot H_2O$   $d=4,04, 2,978; 279; 2,63; 2,057; 1,82$  Å fazasının üstünlük təşkil etdiyini göstərir. Difraktoqrammada həmçinin  $(MoO_2)_{0,5}PMo_{14}O_{42}$   $d=3,30; 6,325; 2,74; 2,50$  Å fazaları da

müşahidə olunur.

Gd-polioksosfosformolibdatın termoqravimetrik əyrisində sadəcə bir əsas endotermik pik müşahidə olunur (240,8-287,1 °C). Bu, katalizatorun tərkibindəki asan uçucu maddələrin ayrılması ilə əlaqədardır. Katalizator 797,6 °C-ə qədər qızdırılaraq, çox cüzi kütlə itkisi ilə 99,56% miqdarında, demək olar ki, dəyişməz qalır. Bu da katalizatorun termostabil olduğunu sübut edir.

EPR spektrlərinin təhlili nəticəsində katalizatorun hazırlanması üsuluna əsasən elektron strukturunda dəyişikliklər barədə məlumat əldə etmək və onun aktivliyi ilə katalizatorunun elektron xüsusiyyətləri arasında əlaqə qurmaq mümkündür. Bu baxımdan NTE saxlayan polikoksomolibdatların müqayisəli EPR spektrləri öyrənilmişdir.

Sintez etdiyimiz katalizatorların aktivliyi etalon olaraq 3-metiltsiklopentanon ilə etilenqlikolun kondensləşməsi reaksiyasında yoxlanılmışdır. Reaksiya standart kimi qəbul edilmiş şəraitdə, keton:diol=1:2 mol nisbətində, azeotropəmələgətirici olaraq toluoldan istifadə etməklə, 90°C temperaturda 3 saat ərzində aparılmışdır. Katalizatorların aktivliyi götürülmüş ketonun konversiyası və reaksiyanın spiroasetala görə seçiciliyi ilə müəyyən edilmişdir. Yüksək nəticələr qadolinium oksidi ilə modifikasiya olunmuş polioksomolibdat sistemində əldə edilmişdir. Reaksiyanın əsas məhsulları müvafiq spiroasetal və yarımasetaldır. Bütün hallarda kondensləşmə reaksiyası etilenqlikolun 1,4-dioksana dehidratlaşması ilə müşayiət olunur.

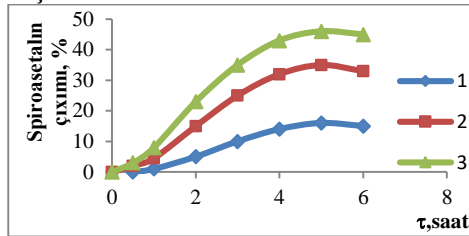
Homogen katalizatorların aktivliyi və seçiciliyi yüksək olsa da, onların məhsuldarlığı aşağıdır. Bu, katalizatorun reaksiya müddətində liqand ətrafının dəyişkənliyi və onun katalizatdan çıxarılıb yenidən istifadə olunma çətinliyi ilə əlaqədardır.

Onlardan fərqli olaraq, mezostrukturlu karbon materialı (MKM) üzərinə hopdurulmuş  $GdPO_4 \cdot (MoO_2)_{0,5} \cdot PMO_{14}O_{42}$  tərkibli polioksomolibdat əsaslı sistemlər daha stabil və dayanıqlıdır.

Kondensləşmə prosesində aralıq maddə kimi molibdenin diolat kompleksləri əmələ gəlir. Bu komplekslərin polyar həlledicilərdə, məsələn, diollarda həllolma qabiliyyəti yüksəkdir. Bu səbəbdən onlar

asanlıqla hopdurulmuş seolit və  $TiO_2$  səthindən maye fazaya keçir və proses əsasən məhlulda gedir. Sintez olunmuş katalitik sistemlərin dayanıqlığını öyrənmək tədqiqatın əsas məqsədlərindən birinə çevrilir.

Müəyyən edilmişdir ki,  $Mo^{n+}$  ionlarının məhlula keçməsi kondensləşmə prosesində baş verir. Bunu isə yoxlamaq üçün hər bir katalizator birinci təcrübədən sonra sentrafuq vasitəsilə sistemdən ayrılmış və yenidən təcrübədə istifadə edilmişdir. Bu zaman yalnız HNa-MOR və mezoquruluşlu karbon materialı əvvəlki aktivliyə malik olmuşdur. Nano  $TiO_2$  və HNa-YMS üzərində heterogenləşdirilmiş sistemlərin aktivliyi praktiki olaraq əvvəlki aktivliyin cəmi 9-10%-ni təşkil etmişdir. Əksinə, bu katalizatorların iştirakı ilə alınmış kondensatın atmosfer-vakuum qovulmasından sonra qalan qalığın iştirakı ilə aparılmış təcrübədə ilkin alınan nəticələrə yaxın olmuşdur.



Şəkil 3. Na-mordenitin dekatyonlaşma dərəcəsinin 3-metiltsiklopentanon və etilenqlikolin kondensləşməsi reaksiyasında  $GdPO_4 \cdot (MoO_2)_{0,5} \cdot PMO_{14}O_{42}/HNa-MOR$  sisteminin aktivliyinə təsiri. Dekatyonlaşma dərəcəsi, % ekv.: 1-25,0; 2-50,0; 3-75,0 ( $T=125^\circ C$ , qarışdırma sürəti 250 dövr/dəq)

Na-MOR-in dekatyonlaşma dərəcəsinin onun əsasında hazırlanmış katalizatorun aktivliyinə və dayanıqlığına təsiri öyrənilmişdir. Alınan nəticələrə əsasən (şəkil 3) dekatyonlaşma dərəcəsi 75 ekv % olan HNa-mordenit əsasında hazırlanmış katalitik sistem daha yüksək aktivlik göstərir. Bu, onun turşuluq xassəsinin daha yüksək olması ilə izah edilə bilər. Hər üç katalizatorun dayanıqlığını yoxlamaq üçün eyni bir nümunənin iştirakı ilə tapılmış optimal şəraitdə ( $T=125^\circ C$ , reaksiya müddəti 3 saat, həlledici n-oktan) 5 dəfə kondensləşmə reaksiyası aparılmış və müəyyən

edilmişdir ki, 3-cü təcrübədə katalizatorun aktivliyi praktiki olaraq iki dəfə azalır.

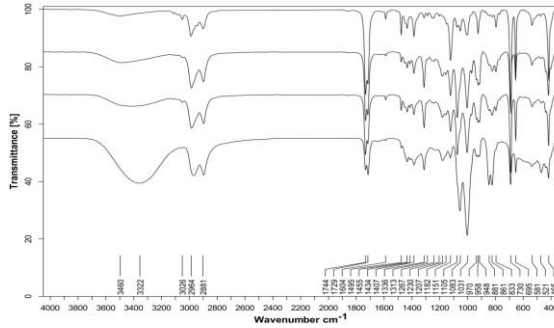
MKM üzərində hazırlanmış qadolinium-polioksomolibdatın aktivliyinin və dayanıqlığının yoxlanması üçün müxtəlif miqdarda kompleksin hopdurulduğu nümunələrdən istifadə edilmişdir.

Daha yüksək nəticə 15.0% Mo<sup>n+</sup> saxlayan MKM iştirakı ilə əldə edilmişdir. Ondan yuxarı Mo<sup>n+</sup> saxlayan nümunələrin aktivliyi praktiki olaraq dəyişmir. Bu katalizatorun stabilliyinin zamana görə tədqiqi onun HNa-MOR-dan çox fərqləndiyini göstərir. Belə ki, bu katalizatorun iştirakı ilə spiroasetalin çıxımı aparılan 7 təcrübə ərzində praktiki olaraq dəyişmir.

Bunu nəzərə alaraq, sonrakı tədqiqatlarda tərkibində 15.0% Mo<sup>n+</sup> saxlayan MKM katalizator nümunələrindən istifadə edilmişdir.

GdPO<sub>4</sub>·(MoO<sub>2</sub>)<sub>0,5</sub>·PMo<sub>14</sub>O<sub>42</sub>-dən fərqli olaraq, neodim saxlayan nümunələr öz stabilliyini daha uzun müddət (10 təcrübədə) saxlamışdır. NdPO<sub>4</sub>·(MoO<sub>2</sub>)<sub>0,5</sub>·PMo<sub>14</sub>O<sub>42</sub>/MKM katalizatorun RFA difraktoqramı aktiv kompleksin MKM üzərində qaldığını əyani sübut edir.

Kondensləşmə reaksiyasının kinetik hesablamalarının həyata keçirilməsi üçün İQ-spektroskopiya metodu ilə reaksiyanın gedişatı izlənmişdir. Şəkil 4-dən görmək olar ki, reaksiyanın ilk saatında etalon olaraq götürülmüş karbonil qrupuna görə optiki sıxlıq  $D_{1744} = 0,305$ ,  $D_{1728} = 0,253$  olduğu halda, reaksiyanın artıq ikinci saatından azalma müşahidə edilir və optiki sıxlıq  $D_{1744} = 0,227$ ,  $D_{1728} = 0,202$  olur. Üçüncü saatında  $D_{1744} = 0,190$ ,  $D_{1728} = 0,150$  və dördüncü saatında isə  $D_{1744} = 0,090$ ,  $D_{1728} = 0,106$  optiki sıxlıqların kəskin azalması və udma zolaqlarının intensivliyinin aşağı düşməsi ketonun spiroasetala çevrildiyini göstərir. Belə ki, karbonil qrupuna məxsus udma zolağının intensivliyinin getdikcə azalması, sadə efir və oksiran rabitəsinə məxsus yeni udma zolaqlarının yaranması və növbəti saatlarda intensivləşməsi ilə müşayiət olunur.



Şəkil 4. 2-n-pentilsiklopentanonun etilenqlikolla kondensləşmə reaksiyasının hər saatına müvafiq İQ-spektrlərinin müqayisəli təsviri ( $\tau$ =saat)

Reaksiyanın əsas məhsulları spiroasetal, yarımasetal və etilenqlikolun öz-özünə kondensləşmə məhsulu-1,4-dioksandır.

Reaksiya şəraitində ketonların sıfıra yaxın konversiyası zamanı (müvafiq əyriyənin differensionallaşdırılması yolu ilə müəyyən edilir) selektivliyin 100% -dən fərqlənməsi, ketonun paralel-ardıcıl sxem üzrə çevrildiyini göstərir.

Differensial üsulla etilenqlikolla və katalizatora görə reaksiyanın birinci tərtibdən ibarət olması aralıq kompleksin bu iki komponentin qarşılıqlı təsirindən əmələ gəldiyini göstərir. Alınan kompleks keton molekulu ilə qarşılıqlı təsirdə olduqda ya bir mərhələdə spiroasetal, ya da yarımasetal alınır, aktivliyini itirmiş aralıq kompleks isə yeni qlikol molekulu ilə regenerasiya olunur. Başqa sözlə, katalizatorun aktiv və qeyri-aktiv formaları kinetik sahədə kvazistasionar tarazlıqda olur. Diolun artıq miqdarda götürülməsi bu tarazlığın yaranmasını təmin edir.

Verilmiş məlumatlara görə ketonun və etilenqlikolun çevrilməsinin müstəqil marşrutlarını təklif etmək olar.

Tədqiq edilən kinetik sahədə digər reaksiya qarışıqlarının qatılığının sabit qiymətlərində ilkin ketonun başlanğıc qatılığının artması ilə, asetalın yığılması düz mütənasibdir, bu isə reaksiya komponentlərinə görə reaksiyanın birtərtibli olmasını göstərir.

$$W = k[C_1] \cdot [C_2 \cdot \text{kat}]$$

Burada – W-asetalın formal yığılma sürəti,  $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{dəq}^{-1}$ ,

$C_1$  və  $C_2$ -müvafiq olaraq, keton və etilenqlikolun qatılığı Nəzəri olaraq, 2-pentiltsiklopentanon və etilenqlikolun qarşılıqlı təsirinin birinci məhsulu 1-hidroksi-1-(2-hidroksietoksi)-2-pentiltsiklopentanon-yarımmasetalındır. Ketalın və yarımmasetalın yaranması, həmçinin tsiklopentanon və etanolun güclü mineral turşular ( $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ) iştirakında reaksiyası ilə də dolayı yolla təsdiq olunmuşdur. QMX analizi vasitəsilə katalizatorun spiroasetal və yarımmasetaldan başqa, 1,4-dioksanın və reaksiyanın sxemində göstərilən iki məhsulun-ehtimal olunan hidroksiefirlərin mövcudluğu müəyyən edilmişdir.

Reaksiyanın paralel-ardıcıl sxem üzrə gedişi, çox güman ki, katalizatorun bifunksional xüsusiyyəti ilə əlaqədardır. Kinetik tədqiqatların nəticələrinə görə hesablanmış və alınmış təcrübi nəticələr arasındakı daha çox yaxınlıq kinetik tənliklərin mərhələli formalarından istifadə zamanı əldə edilir:

$$r_1 = k_1[C_1][C_2] \quad (1) \quad r_4 = k_4[C_2][C_3] \quad (4)$$

$$r_2 = k_2[C_1][C_2] \quad (2) \quad r_5 = k_5[C_2][C_3] \quad (5)$$

$$r_3 = k_3[C_3] \quad (3) \quad r_6 = k_6[C_2]^2 \quad (6)$$

Burada-  $k_1$ - $k_6$ - I-VI marşrutları üzrə reaksiyaların sürət sabitləri,  $r_1$ - $r_6$ -müvafiq olaraq, stexiometrik tənliklər üzrə reaksiya məhsullarının yığılma sürəti,  $C_1$ - $C_3$ -ilkin ketonun, diolun və yarımmasetalın qatılığıdır.

Aparılmış əlavə təcrübələr və analizlər əsasında eterifikasiyanın sürət tənliklərinin tərtib olunması zamanı reaksiya məhsullarının qatılığı sifra bərabər götürülmüşdür. İlkin ketonun və qlikolun, eləcə də I-VI marşrutları üzrə alınmış məhsulların çevrilmə sürəti aşağıdakı tənliklərdən istifadə edilməsi ilə hesablanmışdır:

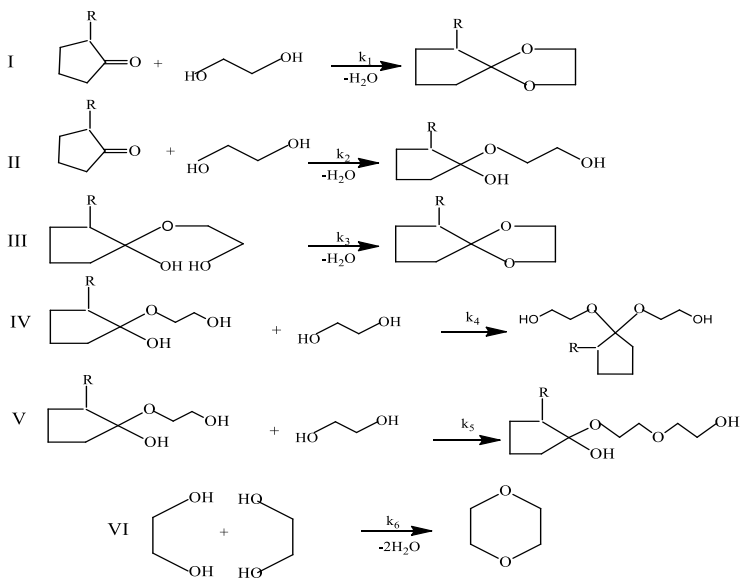
$$\omega_1 = -r_1 - r_2 \quad (7) \quad \omega_4 = r_2 + r_3 \quad (10)$$

$$\omega_2 = -r_1 - r_2 - r_4 - r_5 - 2r_6 \quad (8) \quad \omega_5 = r_4 + r_5 \quad (11)$$

$$\omega_3 = r_1 - r_3 - r_4 - r_5 \quad (9) \quad \omega_6 = r_6 \quad (12)$$

Burada  $\omega_1$ - $\omega_6$ - təcrübi hesablanmış sürətləri.





I-VI marşrutları üçün hesablanmış sabitlər aşağıdakı qiymətlər alır.

$$k_1 = 1,65 \cdot 10^2 \cdot \exp(-9465/RT) \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dəq}^{-1}$$

$$k_2 = 6,1 \cdot 10^4 \cdot \exp(-16907/RT) \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dəq}^{-1}$$

$$k_3 = 7,07 \cdot 10^4 \cdot \exp(-22822/RT) \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dəq}^{-1}$$

$$k_4 = k_5 \approx 0$$

$$k_6 = 2,29 \cdot 10^2 \cdot \exp(-13451/RT) \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dəq}^{-1}$$

(R-universal qaz sabiti,  $8,3144 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

$k_4$  və  $k_5$  sabitlərinin sıfıra bərabər olması yarımasetalın çevrilmə marşrutunun əsas istiqamətinin (III) olduğunu göstərir.

## 2. NTE ilə modifikasiya olunmuş polioksomolibdat iştirakında alkiləvəzli spiroasetalların ikimərhələli alınması

Metilsikopentenin (MTPE) hidrogen peroksidlə neodim polioksomolibdat və polioksovolframmat iştirakında epoksidləşdirilməsi və alınan epoksidin təbii mordenit və ya

klinoptilolitinin H-forması üzərində izomerləşdirilməsi istiqamətində tədqiqatlar aparılmışdır.

1- və 3-MTPE-nin  $H_2O_2$ -in qatılığında, tsikloolefin: $H_2O_2$  mol nisbətindən və mühitin pH-ından asılı olaraq, tədqiqatlar geniş bir diapazonda aparılmışdır. Reaksiya neodim- və qadolinium saxlayan polioksomolibdatlar iştirakı ilə tədqiq edilmişdir.

Tədqiqatlar göstərir ki,  $H_2O_2$  əmələ gətirdiyi aralıq kompleksin parçalanması nəticəsində molekulyar oksigenin ayrılması, metal peroksokompleksinin tsikloolefinlərlə kompleks əmələ gətirməsi və bu kompleksin iştirakı ilə substratın induktiv oksidləşdirilməsi istiqamətində çevrilir. Əmələ gələn bu iki kompleksin nisbətindən asılı olaraq,  $H_2O_2$ -yə görə epoksidin seçiciliyi dəyişir. Reaksiyanın əsas məhsulları müvafiq epoksidlər, ikiatomlu spirtlər, onların monokarboksilatlarıdır (cədvəl 1).

Məlumdur ki,  $H_2O_2$  polioksomolibdat və ya polioksovolframatlarla təsirdə olduqda peroksokomplekslər əmələ gəlir. Bu zaman poliokso metalatlar  $H_2O_2$ -nin təsiri ilə  $[Me_2O_3(O_2)_4]^{2-}$  və  $[PO_4\{MeO(O_2)_2\}_2]^{2-}$  peroksosəhəmənlərə ayrılır (burada Me-Mo və ya W atomlarıdır). İkinci səhəməntin aktivliyi birinciyə nisbətən çox yüksəkdir. Bu səhəməntin gətürülən turşu ilə əmələ gətirdiyi kompleksdə molekul daxili hidrogen rabitəsi əmələ gəlməklə yaranan intermediatın elektrofil oksigen atomu və substratın daha yüksək reaksiyagirmə qabiliyyətli ikiqat rabitəsi arasında yeni kompleks əmələ gəlir. Bu kompleksin parçalanması isə müvafiq oksidin əmələ gəlməsi ilə nəticələnir. Lakin oksidatın tərkibi yuxarıda göstərilən faktorlardan asılı olaraq daha geniş intervalda dəyişir.

Sistemdə pH-ın qiymətini 1,8-2,0 arasında MTPE: $H_2O_2$  mol nisbətini 1:2-3 arasında dəyişdikdə reaksiya oksiran həlqəsinin açılması və diolun çıxımının artması ilə gedir. Oksidatın tərkibi sistemin pH-ı ilə yanaşı təcrübələrin aparılma müddətindən və  $H_2O_2$ -nin qatılığında asılıdır.

Sintez olunmuş qlikollar valerian və izovalerian aldehidləri ilə kondensləşmə, epoksidlər isə müvafiq ketonlara izomerləşmə reaksiyalarında tədqiq edilmişdir.

Cədvəl 1.

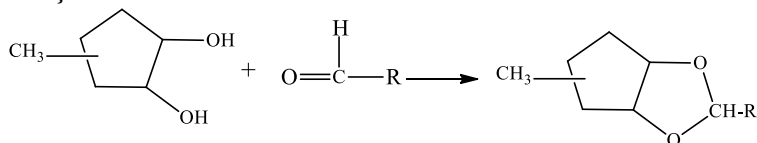
1-və 3-MTPE-nin  $\text{Nd}(\text{PO}_4) \cdot (\text{MoO}_2)_{0.5} \cdot \text{PMo}_{14}\text{O}_{42}$  iştirakında hidrogen-peroksidlə oksidləşdirilməsinin mühitin pH-dan və reagentlərin mol nisbətindən asılılığı ( $T=60 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau=6 \text{ s}$ ,  $m_{\text{MTPE}}=0,1 \text{ mol}$ ,  $m_{\text{CH}_3\text{COOH}}=0,05 \text{ mol}$ )

pH	MTPE: $\text{H}_2\text{O}_2$	MTPE-nin konversiyası, %	Oksidatın tərkibi, %				
			A	B	C	D	E
1-metiltsiklopenten							
3.0	1:1	39.6	33.9	8.4	-	2.7	55.0
3.0	1:2	51.6	41.8	13.2	-	2.0	43.0
3.0	1:3	56.0	43.6	15.3	-	2.6	38.5
3.5	1:1.5	56.4	47.0	12.9	-	1.8	38.3
4.0	1:1.5	49.6	43.9	9.1	-	1.7	45.3
2.5*	1:1.5	62.4	20.8	44.3	2.3	1.5	31.1
1.8*	1:1.5	65.0	13.7	53.6	3.1	1.2	28.4
3-metiltsiklopenten							
3.0	1:1.5	58.7	42.4	19.5	-	2.3	35.8
4.0	1:1.5	54.5	40.5	16.2	3.0	1.0	39.3
2.5*	1:1.5	66.3	18.3	48.9	2.6	2.8	27.4
1.8*	1:1.5	68.4	11.5	58.8	2.5	2.0	25.2

A- epoksid; B- Diol və monoefiri; C- Doymamış spirt; D- Təyin olunmamış maddə; E- Qayıdan MTPE

\*- $\text{HCOOH}$  iştirakı ilə

Alkiltsiklopentanonların etilenqlikolla, sintez olunmuş metiltsiklopentan-1,2-diolların isə alifatik aldehidlərlə kondensləşmə reaksiyaları tədqiq edilmiş və onlara müxtəlif amillərin təsiri öyrənilmişdir.



burada  $R=n\text{-C}_4\text{H}_9$  və izo-  $\text{C}_4\text{H}_9$

Tədqiqatlarda  $\text{GdPO}_4 \cdot (\text{MoO}_2)_{0.5} \cdot \text{PMo}_{14}\text{O}_{42}$  katalizatorundan istifadə edilmişdir. Həllədiçi olaraq benzol, n-oktan, izooktan və

toluoldan istifadə edilmişdir. Alınan nəticələri nəzərə alaraq həm sistemdə həll olan, həm də aktiv karbon materialı üzərinə hopdurulmuş katalizator nümunəsindən istifadə edilmişdir. Reaksiyanın gedişinə müxtəlif amillərin təsiri öyrənilmişdir. Cədvəl 2-də 1- və 3-metiltsiklopentan-1,2-diolun valerian aldehidi ilə reaksiyasına temperaturun təsiri göstərilmişdir. Cədvəldən görüldüyü kimi kondensasiya 80°C temperaturda (azeotrop əmələgətirici-benzoldur) 3 saat ərzində praktiki olaraq getmir. Etilenqlikoldan fərqli olaraq, bu şəraitdə metiltsiklopentan-1,2-diol molekullarının bir-biri ilə kondensləşməsi müşahidə edilmir. Həm diolun, həm də valerian aldehidinin çevrilməsi 100-110°C-də, izooktan və toluol iştirakında kifayət qədər sürətlə gedir. Kondensləşmə məhsulları-5- və 6-metil-3-butil-2,4-dioksabitsiklo [3.3.0<sup>1.5</sup>] oktanların katalizatda miqdarı maksimuma çatır. Daha yüksək temperaturda (125°C, həlledici n-oktan) kondensləşmə məhsulunun katalizatda miqdarı azalmağa başlayır. Sonrakı təcrübələrdə 100-110°C, optimal temperatur olaraq qəbul edilmişdir. Bu temperaturda 1-metil-3-butil-2,4-dioksabitsiklo[3.3.0<sup>1.5</sup>] oktanın çıxımı 50,2%, 6-metil-3-butil-2,4-dioksabitsiklo[3.3.0<sup>1.5</sup>]oktanın çıxımı isə 65,5% təşkil edir. Çıxımlar arasındakı bu fərq 1-metiltsiklopentan-1,2-diol molekulunda metil qrupunun ekranlaşdırıcı və induktiv təsiri ilə izah olunur.

Tapılmış temperatur şəraitində 1- və 3-metiltsiklopentan-1,2-diolun izovalerian aldehidi ilə kondensləşməsi nisbətən yüksək çıxımla gedir, müvafiq olaraq 53,7% və 68,4%.

Tapılmış temperatur şəraitində katalizatorun miqdarının və reaksiya müddətinin kondensləşmə məhsulunun çıxımına təsiri tədqiq edilmiş və müəyyən edilmişdir ki, hər iki amilin reaksiya məhsulunun çıxımına təsiri nəzərə çarpacaq dərəcədə vardır.

Kondensləşmə məhsulları reaksiya müddəti 3-5 saat ərzində ekstremal şəkildə artır. 5 saatdan sonra onun çıxımının azalması poliasetalların əmələ gəlməsi ilə izah edilir.

Beləliklə, aparılan təcrübələr nəticəsində 1- və 6-metil-2,4-dioksabitsiklo[3.3.0<sup>1.5</sup>]oktanın maksimal alınma şəraiti müəyyən edilmişdir.

Temperatur-110°C, reaksiya müddəti-5 saat, katalizatorun miqdarı 0,75 q-ion Mo<sup>n+</sup>/l.

Cədvəl 2.

1-və 3-metiltsiklopentan-1,2-diolun(A) valerian aldehydi(B) ilə kondensləşməsi reaksiyasına temperaturun təsiri (kat. GdPO<sub>4</sub>·(MoO<sub>2</sub>)<sub>0,5</sub>·PMO<sub>14</sub>O<sub>42</sub>/KM-5 q/l, Mo<sup>n+</sup>-15%, A:B=1:1,5, A=0,02 mol, τ=6saat)

Temperatur, °C	Həlləddici*	Konversiya, %		Dioksalana görə sektivlik, %
		Diol	Aldehid	
1-metiltsiklopentan-1,2-diol				
80	Benzol	6.4	5.1	91.7
90	Izooktan	21.7	18.4	92.0
100	Toluol	38.3	31.7	95.2
110	toluol	52.3	42.8	96.0
3-metiltsiklopentan-1,2-diol				
80	Benzol	9.7	6.0	92.0
90	Izooktan	27.2	22.4	92.4
100	Toluol	51.3	44.3	95.5
110	toluol	68.4	51.7	95.8

Reaksiya məhsulları atmosfer-vakuüm qovulması ilə katalizatdan çıxarılır.

Metiloksabitsiklo[3.1.0<sup>1.5</sup>]heksanın çevrilməsi əsasən iki istiqamətdə gedir. Bu istiqamətlər götürülən katalizatorndan və temperaturdan asılı olaraq-oksidadın ketonlara qədər izomerləşməsi və metiltsiklopentadienin izomerlərinə qədər dehidratlaşmasıdır. Dehidratlaşma reaksiyası epoksidin doymamış spirtə izomerləşməsi kimi aralıq bir mərhələdən keçdiyindən o, nisbətən yüksək temperaturda gedir. “A-1” markalı alüminum-oksidad üzərində 120-150°C temperaturda, təbii seolitlərin H-forması üzərində isə 180-200°C temperaturda yüksək sektivliklə gedir. Bu temperatur şəraitində ilkin oksidlərin konversiyası 21,6-50,3% arasında dəyişilsə də onların əsas çevrilmə məhsulları müvafiq ketonlar və doymamış spirtlərdir.

1-metil- və 3-metil-6-oksabitsiklo[3.1.0<sup>1-5</sup>]heksanları istər axınlı sistemdə, istərsə də stasionar halda maye fazada izomerləşdirdikdə 2- və 3-metiltsiklopentanonların qarışığı alınır. Alınmış ketonlardan və tsiklopentanondan istifadə etməklə, onların propan-1,2-diolla konkurent reaksiyagirmə qabiliyyəti yoxlanılmışdır. Tədqiqatlar həm klassik katalitik şəraitdə sulfat və ortafosfat turşuları, həm də  $GdPO_4 \cdot (MoO_2)_{0,5} \cdot PMo_{14}O_{42}$  katalitik sistemlərin tətbiqi ilə aparılmışdır. Reaksiya qarışığının tərkibini dəqiq müəyyən etmək üçün əvvəlcə süni etalon qarışıqlar hazırlamaqla analizlər aparılmışdır. Alınan nəticələri müqayisə etmək üçün seçilən şərait standart kimi qəbul edilmişdir (cədvəl 3).

İlkin olaraq tsiklopentanon, 2- və 3-metiltsiklopentanonların qarışığı hazırlanmış və onların reaksiyagirmə qabiliyyəti tapılmış optimal şəraitdə-temperatur-110-125°C, keton:diol mol nisbəti 1:1,5, həlledici toluol-n-oktan qarışığı olmuşdur. Hər üç katalizatorun iştirakı ilə aparılan tədqiqatlar göstərir ki, tsiklopentanon nüvəsinə metil qrupu daxil etdikdə ketonun konversiyası və spiroasetalın çıxımı aşağıdakı şəkildə dəyişir:

tsiklopentanon > 3-metiltsiklopentanon > 2-metiltsiklopentanon

Digər tərəfdən mineral turşulardan istifadə etdikdə ketonların tam konversiyası 8-12 saata, qadolinium saxlayan polioksomolibdatlar istifadə etdikdə isə bu göstərici 2,5-3 saata əldə edilir.

Beləliklə, aparılan tədqiqatlar göstərir ki, tərəfimizdən sintez olunmuş NTE saxlayan polioksomolibdatlar polifunksional xassəlidir və onlar həm oksidləşmə-reduksiya, həm də turşu-əsassi mexanizmlərlə gedən reaksiyalarda istifadə oluna bilər.

Homogen sistemlərdən fərqli olaraq, heterogenləşdirilmiş katalizatorlardan istifadə etdikdə fərqli çıxımlar əldə edilmişdir.

Başqa sözlə, alınan spiroasetalların tərkibi istifadə olunan katalizatorların da təbiətindən asılıdır. Daşıyıcı kimi karbon materialından istifadə etdikdə isə nəticələr bir qədər fərqlidir. Kinetik tədqiqatların nəticələrinə əsasən asetallaşma prosesinin aralıq diolat kompleksinin əmələ gəlməsi ilə getdiyini müəyyən etmişdik. Fərqli nəticələrin alınmasını katalizator üzərinə adsorbsiya edərək keton-

diolat kompleksinin yaranma sürətinin müxtəlif olması və katalizatorun dayanıqlığı ilə izah etmək olar. Güman edirik ki, burada ikinci amil daha böyük rol oynayır.

Cədvəl 3.

Tsiklopentanon və onun törəmələrinin propan-1,2-diolla konkurent reaksiyalarının nəticələri

N	İlkin keton	Mol nisbət	Alınan spiroasetallar	Mol miqdar	Komponentlərin mol nisbəti
1	Tsiklopentanon	1:1	2-metil-1,4-dioksaspiro[4.4]nonan	0,0327	1:0.87
2	2-metil tsiklopentanon		2,5-dimetil-1,4-dioksaspiro[4.4]nonan	0,0285	
3	Tsiklopentanon	1:1	2-metil-1,4-dioksaspiro[4.4]nonan	0,0340	1:0.92
4	2-metil tsiklopentanon		2,6-dimetil-1,4-dioksaspiro[4.4]nonan	0,0313	
5	Tsiklopentanon	1:1:1	2-dimetil-1,4-dioksaspiro[4.4]nonan	0,0336	1:0.78:0.9375
6	2-metil tsiklopentanon		2,5-dimetil-1,4-dioksaspiro[4.4]nonan	0,0264	
7	3-metil tsiklopentanon		2,6-dimetil-1,4-dioksaspiro[4.4]nonan	0,0315	

Qeyd: hər təcrübəyə 0,05 mol tsiklopentanon götürülmüşdür.

Bu amili yoxlamaq üçün hər üç katalizatorun iştirakında alınan spiroasetalların mol tərkibinin zamana görə dəyişilmə dinamikası da tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, ilk 60 dəqiqə ərzində kondensatın tərkibi hər üç katalizator da təqribən eynidir. Lakin reaksiya müddəti artdıqca HNa-mordenit və nanostrukturlu TiO<sub>2</sub> üzərinə hopdurulmuş katalitik sistemdə alınan nəticələr homogen sistemdə alınan nəticələrə yaxınlaşdığı halda, karbon materialı əsasında hazırlanmış katalizator iştirakı ilə kondensatın tərkibi praktiki olaraq dəyişmişdir. Həm HNa-mordenit, həm də nano TiO<sub>2</sub> daşıyıcıları üzərində əldə edilmiş katalitik sistemin dayanıqlığı aşağı olduğundan kondensləşmə artıq heterogenləşdirilmiş polioksomolibdat iştirakı ilə yox, əsasən maye fazaya keçmiş aktiv

kompleksin iştirakı ilə gedir. Karbon materialının iştirakı ilə kompleksin yuyulması praktiki olaraq baş vermədiyindən kondensatın tərkibi zamana görə praktiki olaraq dəyişməz qalır.

Beləliklə, aparılan tədqiqatlar göstərir ki, tərəfimizdən sintez olunmuş NTE saxlayan polioksomolibdatlar polifunksional xassəlidir və onlar həm oksidləşmə-reduksiya, həm də turşu-əsassi mexanizmlərlə gedən reaksiyalarda istifadə oluna bilər.

## NƏTİCƏLƏR

1. NTE nitratları  $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3, \text{Nd}(\text{NO}_3)_3, \text{Pr}(\text{NO}_3)_3, \text{La}(\text{NO}_3)_3]$  heksaammonium molibdat və ortofosfat turşusu əsasında yeni polioksomolibdat duzları sintez edilmiş və onların faza tərkibi, quruluşu müxtəlif fiziki üsullarla (İQS, RFA, TQ, DSK, EPR, elektron mikroskop) təyin edilmişdir. Rentgen-faza analizi və skan infraqırmızı spektroskopiya nəticələrinə əsasən polioksomolibdatların faza tərkibini  $\text{MePO}_4 \cdot (\text{MoO}_2)_{0,5} \cdot \text{PMo}_{14}\text{O}_{42}$  şəklində təqdim etmək olar (burada Me-Gd, Nd, Pr, La-dır).  $\text{Gd}^{3+}$  və  $\text{Nd}^{3+}$  kationları saxlayan polioksomolibdatların tsiklopentanon və onun alkil törəmələrinin visinal diollarla kondensləşmə reaksiyasında, habelə  $\text{C}_5\text{-C}_6$  doymamış karbohidrogenlərin epoksidə və diola induktiv oksidləşdirilməsində aktiv və selektiv katalizatorlar olması müəyyən edilmişdir [1,2,7,13-16, 20, 25,27].

2. İlk dəfə müəyyən edilmişdir ki, NTE qadolinium və neodim ilə modifikasiya olunmuş polioksomolibdatlar turşu-əsassi və oksidləşmə-reduksiya tipli reaksiyalarda effektiv katalizator kimi istifadə oluna bilər. Karbon materialı üzərinə hopdurulmuş qadolinium nitrat, heksaammoniummolibdat və ortofosfat turşusu əsasında hazırlanmış  $\text{GdPO}_4 \cdot (\text{MoO}_2)_{0,5} \cdot \text{PMo}_{14}\text{O}_{42}$  tərkibli polioksomolibdat birləşməsi alkilsiklopentanonlarla  $\text{C}_2\text{-C}_6$ -visinal diolların və ya metilstiklopentendiolla  $\text{C}_5$ -aldehidlərin müvafiq ketallara və asetallara kondensləşməsi reaksiyasında yüksək selektivlik göstərir. Bu katalizatorun iştirakı ilə optimal şəraitdə: temperatur  $125\text{-}130^\circ\text{C}$ , reaksiya müddəti-120-130 dəq, reagentlərin mol nisbəti-ke-ton:diol=1:1,5-2 və katalizatorun miqdarı- 0,2-0,3 q/l



olduqda, spiroasetalların çıxımı 66,3-67,5%-ə, reaksiyanın selektivliyi isə 91,4-92,4%-ə çatır [1,3,6, 15, 12,30].

3. 2-pentilsiklopentanon ilə etilenqlikolun  $GdPO_4 \cdot (MoO_2)_{0,5} \cdot PMo_{14}O_{42}$  kompleksi iştirakı ilə kondensləşmə reaksiyasının kinetik qanunauyğunluqları və mexanizmi İQS-analiz üsulu ilə öyrənilmişdir. Alınmış eksperimental və hesablama materiallarına əsasən prosesin kinetik modeli tərtib edilmiş və sərbəst marşrutların kinetik sabitlərinin ədədi qiyməti hesablanmışdır. Təqdim olunmuş bu kinetik model prosesin riyazi modelinin verilməsi və optimallaşdırılması üçün əsas ola bilər. Müəyyən edilmişdir ki, kinetik sahədə kondensləşmə reaksiyası ardıcıl-paralel mexanizm üzrə spiro- və yarımasetalların alınması üzrə gedir. Yarımasetalın molekul daxili kondensləşmə sürətinin qiyməti bu şəraitdə aşağıdır [24,26,31].

4. Qadolinium və neodimpolioksomolibdat katalizatorlarının iştirakı ilə metilsiklopenten izomerlərinin hidrogen-peroksidlərlə müvafiq epoksidlərə və ya diollara oksidləşdirilməsi reaksiyası tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, oksidatın tərkibi reaksiya temperaturundan və sistemin pH-ından asılıdır. pH-ın qiyməti-3-4, MTPE:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nisbəti-1:1,2-1,5 olduqda epoksidin çıxımı- 69,7-82,6%, pH=1,8-2,0, MTPE:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>- nisbəti 1:2-3 arasında dəyişdikdə diolun çıxımı 53,0-57,1% təşkil edir [9-15, 20, 28].

5. Sintez olunmuş metilsiklopentadiolun izomerləri ilə pentanal və metilbutanalın  $GdPO_4 \cdot (MoO_2)_{0,5} \cdot PMo_{14}O_{42}$  katalizatoru iştirakında kondensləşməsi reaksiyası tədqiq edilmiş və ətirli maddə kimi kompozisiyaların yaradılmasında istifadə edilən jasmononanın analoqları 1(6)-metil-3-butil-2,4-dioksabitsiklo[3.3.0<sup>1.5</sup>]oktan və 1(6)-metil-3-izobutil-2,4-dioksabitsiklo[3.3.0<sup>1.5</sup>]oktan alınmış və ətirli maddə kimi tövsiyə edilmişdir [2,4, 8, 12, 30].

6. Epoksidlərin-1(2)-metil-3-butil-2,4-dioksabitsiklo [3.1.0<sup>1.5</sup>] heksanın axınlı sistemlərdə, alüminium oksidi, təbii mordenit və klinoptilolit seolitlərinin H-forması üzərində, habelə I-II qrup metal halogenidlərin iştirakı ilə maye fazada izomerləşdirilməsindən metilsiklopentanonun izomerləri alınmış və onların C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> alifatik visinal diollarla kondensləşməsi həyata keçirilmiş, sintez olunmuş

spiroasetalların quruluşu müxtəlif fiziki üsullarla tədqiq edilmişdir [17-20, 28, 29].

7. Sintez olunmuş spiroasetalların termokimyəvi lüminessensiyası tədqiq edilmiş və müəyyən olunmuşdur ki, bu birləşmələrin termooksidləşməsi poliektremal xarakter daşıyır. Bu birləşmələr mülayim şəraitdə (30-80°C) sərbəst radikallar əmələ gətirmək xassəsinə malikdirlər və bioloji aktiv neftlərin və yağların tərkibində istifadə oluna bilərlər [11].

## **DİSSERTASIYANIN ƏSAS MƏZMUNU AŞAĞIDAKI ELMİ ƏSƏRLƏRDƏ ŞƏRH EDİLMİŞDİR**

1. Алимарданов, Х.М., Садыгов, О.А., Джафарова, Р.А., Салманова, Ч.Г., Дадашова, Н.Р. Жидкофазное окисление олефинов пероксидом водорода в присутствии пероксвольфрамовых комплексов церия, гадолиния и висмута// Abstracts of the research conference devoted to 105 years jubilee of academician M.F.Nagiyev, –Baku: 2013, –p.34-36.
2. Дадашова, Н.Р. Ахмедбекова, С.Ф., Джафарова, Р.А., Гарибов, Н.И., Алимарданов, Х.М. Пероксвольфрамовые и молибденовые комплексы редкоземельных элементов-эффективные катализаторы конденсации кетонов и гликолей // Konfrans Ümummilli lider Heydər Əliyevin 91-ci ildönümünə həsr olunub. Müasir biologiya və kimyanın aktual problemləri elmi konfrans, II hissə, –Gəncə:–12–13 may, –2014-cü il, –s.
3. Алимарданов, Х.М., Садыгов, О.А., Дадашова, Н.Р. Гарибов, Н.И., Агабейли, Г.Б., Алмарданов, М.Б. Induced oxidation of tetrahydro indene and 5-vinyl norbornene in the presence of atmospheric oxygen metal-carbon materials // Materials of the X International scientific and practical conference “Trends of modern science”, Science and education LTD, –vol.23, –Sheffield: –2014, –p.20-29.
4. Дадашова, Н.Р. Азизбайли, Е.И., Джафарова, Р.А., Гарибов, Н.И., Алимарданов, Х.М. REE-containing polyoxometalates as effective catalysts for the condensation of ketones and glycols // II Russian Congress on Catalysis Роскатализ, Abstracts Volume II, – Novosibirsk, Samara: 2014, –2–5 October, –
5. Dadashova, N.R., Azizbayli, E.I., Garibov, N.I., Djafarova, R.A., Alimardanov, Kh. M. Liquid phase oxidation cyclohexene, methylcyclohexene with hydrogen peroxide in the presence of Rare

- Earth containing polyoxometalates // 1<sup>st</sup> International Scientific Conference of young scientists and specialists, The role of multidisciplinary approach in solution of actual problems of fundamental and applied sciences (Earth, Technical and Chemical), –Baku: –2014, –15–16 October, –p. 368-369.
6. Садыгов, О.А., Гарибов, Н.М., Алимарданов, Х.М., Дадашова, Н.Р., Махмудова, Э.Г. Эпоксидирование замещенных [5.2.1.02.6]дец-3-енов с оксопероксокомплексами металлатов III и IV групп // Akademik S.C.Mehdiyev'in 100 illik yubileyinə həsr olunmuş respublikanın elmi-praktiki konfransının məruzələrinin tezisləri –Baku: -2014, –s. 45-46.
  7. Najafova, M.A. The investigation of paramagnetic nature of REE-containing polyoxometallic catalysts / M.A Najafova, N.R. Dadashova, R.A. Jafarova [et.al.] // Processes of Petrochemistry and oil refining, –Baku: –2014. –v.15, № 4(60), –p. 364-368.
  8. Dadashova, N.R., Rzayeva, N.A., Aghabayli, G.B., Djafarova, R.A., Alimardanov, Kh.M. The condensation of C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> alkyl, dialkyl and cyclic alkyl substituted cyclopentanone with ethylene glycol in the presence of rare earth containing polyoxometalates // III International Scientific Conference of Young Researchers Devoted to the 92<sup>nd</sup> Anniversary of Azerbaijani National Leader Heydar Aliyev, –Baku: –17–18 April, –2015, –p.706-708
  9. Alimardanov, H.M., Jafarova, R.A., Sadigov, O.A., Garibov, N.I., Dadashova, N.R., Aghabayli G.B., Guliyev, A.D, Huseynova, M.E. Peroxocomplexes containing rare earth elements as effective catalysts of oxidation reaction of mono and bicyclic unsaturated hydrocarbons with hydrogen peroxide // XII European Congress on Catalysis”Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources”, –Kazan (Russia): –30<sup>th</sup> August –4<sup>th</sup> September, –2015, –p.
  10. Garibov, N.I. Epoxidation of the Products of Codimerization of Cyclopentadiene and Cyclohexadiene Hydrocarbons Catalyzed by Lanthanide–Molybdenum Polyoxometalates / N.I. Garibov, Kh.M. Alimardanov, Dadashova N.R. [et.al.] // Russian Journal of General Chemistry, –Saint Petersburg: –2015. –v.85, №.5, –p. 1025–1033.
  11. Дадашова, Н.Р. Термохемиллюминесценция C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-циклоалканонов их ацеталей с этиленгликолем / Н.Р.Дадашова, Х.М.Алимарданов, Ч.К.Салманова, [и.др.] // Азербайджанский Химический Журнал, –Баку: –2015. №1, –с. 104-108.

12. Алимарданов, Х.М., Джафарова, Р.А., Дадашова Н.Р. [и.др.] Конденсация кетонов и гликолей с участием РЗЭ-содержащих полиоксометаллатных систем // Кластер конференций «Оргхим-2016», –Санкт-Петербург, Репино: –27 июня–2 июля, –2016, –с.
13. Дадашова Н.Р., Алимарданов, Х. М., Наджафова, М.А. [и.др.] Влияние природы модифицирующих добавок оксидов РЗЭ на свойства молибден- и вольфрамсодержащих гетрополисоединений / II Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» –Нижний Новгород, Новосибирск: –22–26 мая, –2017 г. –с.621.
14. Najafova, M.A., Alimardanov, H.M., Dadashova, N.R. The Paramagnetic Nature of Rare Earth Containing Polyoxometallates Catalysts // X International Conference “Mechanisms of Catalytic Reactions”, –Russia, Svetlogorsk, Kaliningrad Region: –2–6, October, –2016, –p.136.
15. Мусаева, Э.С., Алимарданов, Х.М., Дадашова, Н.Р. Эпоксидирование тетрацикло[6.2.1.13.6.02.7]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 Дилюса Лутфуллича Рахманкулов, –Уфа: –14–16 ноября, –2016, –с.39-40.
16. Ahmadbayova, S.F., Dadashova, N.R., Azizbeyli, E.I. The study of the structure of metal peroxy complexes with infrared spectroscopy method // Müasir təbiət elmlərinin aktual problemləri. Beynəlxalq elmi konfrans. I hissə, –Ganja: –4–5 may, –2017, –s. 303-306.
17. Musayeva, E.S., Dadashova, N.R., Garibov, N. İ., [et.al.] Polyoxocomplexes containing rare earth elements (Gd, Nd, Ce, La) as effective catalysts of oxidation reaction of unsaturated hydrocarbons in the presence of hydrogen peroxide // Международной научно-технической конференции «Нефтехимический синтез и катализ в сложных конденсированных системах», посвященной 100-летию юбилею академика Б.К.Зейналова, –Баку: –29–30 июня, –2017, –с.157.
18. Alimardanov, Kh.M. Epoxidation of tetracyclodecene hydrocarbons with the  $H_2O_2 \cdot CO(NH_2)_2$  adduct in the presence of heteropoly compounds containing rare-earth metal cations / Kh.M. Alimardanov, N.I. Garibov, Dadashova N.R. [et.al.] // Russian Journal of General

- Chemistry, –Saint Petersburg: –2017. –v.87, №.2, –p. 208–214.
19. Alimardanov, Kh.M. Epoxidation and oxidative dihydroxylation of C<sub>10</sub>–C<sub>13</sub> unsaturated bridged hydrocarbons involving hydrogen peroxide and modified forms of heteromolybdc compounds / Kh.M. Alimardanov, O.A.Sadygov, Dadashova N.R. [et.al.] // Petroleum Chemistry,–Moscow: –2017. –v.57, №.3, –p. 415–423.
  20. Алимарданов, Х. М. Влияние Радикальной Природы Кобальтмолибденовых Гетрополисоединений на Процессы Жидкофазного Окисления С<sub>6</sub>–С<sub>9</sub> Циклоолефинов / Х.М. Алимарданов, М.А.Наджафова, Н.Р.Дадашова [и др.] Азербайджанский Химический Журнал, –Баку: –2017. №22, –с.44–49.
  21. Dadashova, N.R., Alimardanov, Kh.M., Djafarova, R.A. [et.al]. Condensation of ketones and glycols in the presence containing Gd(III), Nd(III) / 5<sup>th</sup> International School-Conference on Catalysis for Young Scientists “Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level”, –Russia, Moscow: –20 May–23 May, –2018, –p.246–247.
  22. Гарибов, Н.И., Мусаева, Э.С., Дадашова, Н.Р. Эпоксидирование стирола пероксидом водорода в присутствии РЗЭ-содержащих гетерополисоединений / Международная научно-практическая конференция, посвященная 110-летию академика В.С.Алиева «Инновативные перспективы развития нефтепереработки и нефтехимии», –Баку: –9 – 10 октября, –2018, –с.63.
  23. Alimardanov, H.M., Garibov, N.I., Dadashova, N.R. [et.al.] Obtaining spiroacetals in the presence of polyoxomolybdates containing REE supported on the carbon material/ Международная научно-практическая конференция, посвященная 110-летию академика В.С.Алиева «Инновативные перспективы развития нефтепереработки и нефтехимии», –Baku: – 9 – 10 October, –2018, –p.65.
  24. Alimardanov, H.M. Kinetic Patterns of Condensation of Alkyl- and Cycloalkylcyclopentanones with Dihydric Alcohols in the Presence of Polyoxomolybdate Modified with Oxides of Rare-Earth Elements / H.M. Alimardanov, F.M. Valiyeva, N.R. Dadashova // Journal of Applied Chemistry, –Saint Petersburg: – 2018. –v.91, №11, –p.1882–1889.
  25. Dadashova, N.R. Investigation of polyoxometalates (GdPOM) by physico-chemical methods // Центр Перспективных Научных Публикаций II Международная Научно-Практическая Конференция

- Актуальные Вопросы Развития Временной Науки И Образования.  
–Moscow: –2019, –с. 225-229.
26. Dadashova, N.R. The research of kinetic regularities condensation reaction of alkyl and cycloalkylcyclopentanones with dihydric alcohols in the presence of GdPOM // Abstracts of The International Scientific Conference “Actual problems of modern chemistry” dedicated to the 90th anniversary of the academician Y.H.Mammadaliyev Institute of Petrochemical Processes, IPCP-90, –Baku: October, –2019, –p.406-407.
27. Alimardanov, H.M., Jafarova, R.A., Dadashova, N.R. The investigation of physicochemical properties of polyoxometalates containing rare earth elements // Abstracts of The International Scientific Conference “Actual problems of modern chemistry” dedicated to the 90th anniversary of the academician Y.H.Mammadaliyev Institute of Petrochemical Processes, IPCP-90, –Baku: October, –2019, –p.409.
28. Алимарданов, Х.М., Наджафова, М. А., Дадашова Н.Р. Жидкофазное окисление стирола и его метилпроизводных в присутствии РЗЭ-содержащих фосфорно-вольфрамовых катализаторов // Abstracts of The International Scientific Conference “Actual problems of modern chemistry” dedicated to the 90th anniversary of the academician Y.H.Mammadaliyev Institute of Petrochemical Processes, IPCP-90, –Baku: October, –2019, –p.433.
29. Dadashova, N.R. The influence of temperature to the epoxidation of methylcyclopentene (MCP) in the presence of polyoxometalates / N.R. Dadashova // Journal of Molodoy ucheniy, –Russia, Kazan: – 2019. №48, –p.13-17.
30. Dadashova, N.R. Polyoxomolybdates containing Rare Earth Elements on a carbon material as effective catalysts for the condensations of alkyl cyclopentanones and dihydric alcohols / N.R. Dadashova // Processes of Petrochemistry and oil refining, –Baku: – 2019. –v.20, №4, –p.13-24.
31. Dadaşova, N.R. Polioksometalatlər Alifatik və Alitsiklik Asetal və Ketalların Alınma Reaksiyalarının Effektiv Katalizatorları Kimi / N.R. Dadaşova // Gənc tədqiqatçı, –2019. –v5, №2, –s.84-92.



Dissertasiyanın müdafiəsi 24 İyun 2021-ci il tarixində saat 13<sup>00</sup> AMEA akademik M.F.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.15 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: Bakı şəhəri, H.Cavid prospekti, 113, AZ 1143

Dissertasiya ilə AMEA akademik M.F.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyaları [www.kqkiamea.az](http://www.kqkiamea.az) rəsmi internet saytında yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat 21 May 2021-ci il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 16.05.2021  
Kağızın formatı: A5  
Həcm: 37172  
Tiraj: 100