

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

TSİKLOHEKSANIN HİDROGEN PEROKSİDLƏ KOHERENT-SİNXRON OKSİDLƏŞMƏSİ

İxtisas: 2316.01 – Kimyəvi kinetika və kataliz

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Səriyyə Ələkbər qızı Ağaməmmədova**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün
təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı - 2024

Dissertasiya işi Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun "Koherent-sinxronlaşdırılmış oksidləşmə reaksiyaları" şöbəsinin "Monooksigenaz reaksiyaların modelləşdirilməsi" laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər: kimya elmləri doktoru, akademik
Tofiq Murtuza oğlu Nağıyev

Rəsmi opponentlər: kimya elmləri doktoru, professor
Eldar İsa oğlu Əhmədov

kimya elmləri doktoru, professor
Səfa İslam oğlu Abasov

kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent
Elvira Ənvərovna Hüseynova

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.15 Dissertasiya şurası

Dissertasiya şurasının sədri: kimya elmləri doktoru, akademik
Dilqəm Bəbir oğlu Tağıyev

Dissertasiya şurasının elmi
katibi: kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent
Ülviyyə Əhməd qızı Məmmədova

Elmi seminarın sədri: kimya elmləri doktoru, professor
Arif Cavanşir oğlu Əfəndi



İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Tsikloheksanın oksidləşməsi nəticəsində alınan tsikloheksanol və tsikloheksanon kimya sənayesinin bir çox sahələrində geniş tətbiq olunan qiymətli kimyəvi məhsullardır. Hər iki məhsul kaprolaktam və adipin turşusu, həmçinin neylon-6 və neylon-6,6 polimerlərinin alınmasında əsas sənaye xammallarıdır¹. Onların istehsalının artmasına tələbat daim yüksəlməkdədir. Bu birləşmələrin istehsalının artırılması həm mövcud istehsal proseslərinin təkmilləşdirilməsi, həm də yeni metodların işlənilib hazırlanması ilə həyata keçirilə bilər.

Tsikloheksanol kimya sənayesində adipin turşusu² və tsikloheksanon istehsalında istifadə olunur, həmçinin xalq təsərrüfatının bir sıra sahələrində: yağların, polimerlərin, boyaların həlledicisi kimi; emulsiya, sürtkü yağları, kremlər üçün stabilizator kimi; dezinfeksiyaedici preparatlar üçün köpüklənmə əleyhinə və homogenləşdirici vasitə kimi; əczaçılıq preparatları, plastifikatorlar, tsikloheksilaminlər, pestisidlərin istehsalı üçün intermediat kimi; poliamid lifinin hazırlandığı kaprolaktamın alınması üçün ilkin məhsul kimi; dizel yanacaqlarının alışımasını gücləndirən tsikloheksilnitratın istehsalı üçün geniş istifadə olunur.

Tsikloheksanon isə başlıca olaraq kaprolaktam, tsikloheksanonoksim və adipin turşusunun istehsalında ilkin xammal kimi, boyalar, polivinilxlorid, təbii qətranlar, yağlar, asetat sellüloza və nitrosellüloza üçün həlledici kimi geniş tətbiq edilir³.

¹ Alnefaie, R.S. Efficient Oxidation of Cyclohexane over Bulk Nickel Oxide under Mild Conditions / R.S. Alnefaie, M. Abboud, A. Alhanash [et al.] // *Molecules*, – 2022. Vol. 27, Issue 10, – p. 3145-3159.

² Lisicki, D. Oxidation of Cyclohexane / Cyclohexanone Mixture with Oxygen as Alternative Method of Adipic Acid Synthesis / D. Lisicki, B. Orlinska, A.A. Marek [et al.] // *Materials*, – 2023. Vol. 16, Issue 1, – p. 298-307.

³ Conceicao, N.R. Catalytic cyclohexane oxidation to KA oil using novel hydrosoluble copper (I) complexes bearing aminophosphine ligands: Water as a selectivity promoter / N.R. Conceicao, A.G. Mahmoud, M.F.C. Guedes da Silva [et al.] // *Molecular Catalysis*, – 2023. Vol. 549, – p. 113512-113523.

Tsikloheksanol və tsikloheksanonun daha əlverişli və səmərəli alınma üsullarının işlənib hazırlanmasına tələbat daim artmaqdadır. Tsikloheksanın oksidləşməsi prosesinin geniş öyrənilməsinə baxmayaraq bu prosesin yeni bir istiqamətdə hidrogen peroksidlə biomimetik katalizator iştirakı ilə aparılması böyük maraq doğurmuşdur⁴.

Sənayedə tsikloheksanolun sintezi fenolun buxar fazada təzyiqlik altında Pd/Al₂O₃, Ni/Cr/Al₂O₃ katalizatorlarının iştirakı ilə hidrogenləşdirilməsi yolu ilə aparılır; tsikloheksanon isə tsikloheksanol və fenolun təzyiqlik altında qaz fazada birgə katalitik hidrogenləşməsindən alınır.

Prosesin təzyiqlik altında fenol və hidrogen iştirakı ilə aparılması texnoloji cəhətdən çətinliklər yaradır.

Tsikloheksanın oksidləşməsi yolu ilə tsikloheksanol və tsikloheksanonun alınması prosesi üzrə də geniş tədqiqatlar aparılmışdır. Bu istiqamətdə görülən işlərdə məlum olduğu kimi məqsədli məhsullar aşağı selektivliklə tsikloheksanın çox az konversiyası ilə alınır.

Bu səbəbdən, tsikloheksanın oksidləşməsi zamanı onun konversiyasının artırılması və prosesin tsikloheksanon və tsikloheksanol istiqamətində selektivliyin yüksəldilməsi məqsədilə yeni effektiv katalizatorların işlənib hazırlanması aktual bir məsələdir.

Son zamanlar kimyəvi prosesləri daha mülayim şəraitdə və yüksək selektivliklə aparmaq məqsədilə fermentlərin malik olduğu spesifik funksiyaları özündə əks etdirən katalizatorların proseslərə tətbiqi istiqamətində təcrübi işlərin artması müşahidə olunmuşdur⁵.

⁴ Pokutsa, A. Sustainable Oxidation of Cyclohexane and Toluene in the Presence of Affordable Catalysts: Impact of the Tandem of Promoter / Oxidant on Process Efficiency / A. Pokutsa, S. Tkach, A. Zaborovsky [et al.] // American Chemical Society, Omega, – 2020. Vol. 5, Issue 13, – p. 7613-7626.

⁵ Brehm, J. Enhancing the Chemo-Enzymatic One-Pot Oxidation of Cyclohexane via In Situ H₂O₂ Production over Supported Pd-Based Catalysts / J. Brehm, R.J. Lewis, T. Richards [et al.] // American Chemical Society, Catalysis, – 2022. Vol. 12, Issue 9, – p. 11776-11789.

Bununla əlaqədar, biokimyəvi proseslərin modelləşdirilməsi əsasında katalizin fermentativ kataliz ilə kimyəvi kataliz arasında aralıq mövqe tutan və imitasion kataliz adlanan istiqaməti inkişaf etmişdir. Son illər bu sahədə katalaz, peroksidaz və sitoxrom P-450 fermentlərinin aktiv hissələrinin modelləşdirilməsinə və tədqiqinə həsr olunmuş bir çox işlər görülmüşdür.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri. Dissertasiya işinin məqsəd və vəzifəsi tsikloheksanın sintez olunmuş yeni tipli biomimetik katalizator üzərində hidrogen peroksidlə tsikloheksanol və tsikloheksanona oksidləşməsi reaksiyasının tədqiqi: biomimetik katalizatorun katalaz və monooksigenaz aktivliyinin, tsikloheksanın biomimetik oksidləşməsi reaksiyasının kinetik qanunauyğunluqlarının, katalizatorun təsir mexanizminin tədqiqi, reaksiyanın koherent-sinxronlaşdırılmış xarakterinin müəyyən edilməsi və kinetikasının tədqiqindən ibarətdir.

Tədqiqat metodları. Dissertasiya işinin yerinə yetirilməsində aşağıdakı fiziki-kimyəvi tədqiqat metodları tətbiq olunmuşdur: Rezonans-Raman spektroskopiya, Alov ionlaşdırma detektorlu qaz xromatoqrafiya (GC-FID), Kütlə spektrometriya detektorlu qaz xromatoqrafiya (GC-MS) üsulları, sintez olunan katalizatorların katalaz və monooksigenaz aktivliklərinin təyini metodları.

Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar aşağıda qeyd olunmuşdur:

- Perflüorlaşdırılmış dəmir (III) tetrafenilporfirin/ Al_2O_3 heterogen biomimetik katalizatorunun maye fazada statik sistemdə H_2O_2 -nin parçalanması reaksiyasında katalaz aktivliyi və oksidləşdiriciyə qarşı davamlılığının tədqiqi;
- Biomimetik katalizatorun tsikloheksanın oksidləşməsi reaksiyasında monooksigenaz aktivliyi və reaksiyanın kinetik qanunauyğunluqlarının tədqiqi; təcrübi tədqiqatlar əsasında reaksiyanın koherent-sinxronlaşdırılmış xarakterinin müəyyən edilməsi;
- Tsikloheksanın tsikloheksanon və tsikloheksanola biomimetik monooksidləşməsi reaksiyasında bioimitatorun selektivliyi və yüksək seçiciliyinin təyini istiqamətində tədqiqat;

- Tsikloheksanın reaksiya məhsullarına çevrilməsi marşrutlarının eksperimental dəqiqləşdirilməsi, təcrübələrin nəticələri əsasında bu məhsulların biomimetik katalizator səthində elektron çevrilməsi mexanizminin rabitələrin zəncirvari paylanması (RZP) prinsipi əsasında təsviri;
- Tsikloheksanın biomimetik katalizator iştirakında H_2O_2 ilə koherent-sinxron monooksidləşməsi reaksiyasının kimyəvi interferensiya şəraitində determinant tənliyi vasitəsilə kinetik təhlili.

Tədqiqatın elmi yeniliyi. İlk dəfə olaraq tsikloheksanın bərk daşıyıcı (Al_2O_3) üzərinə immobilizə olunmuş perflüorlaşdırılmış dəmir (III) tetrafenilporfirin kompleksindən ibarət (per-FTPhPFe³⁺OH/ Al_2O_3) biomimetik katalizator və oksidləşdiricidən (H_2O_2) ibarət model sistemdə tsikloheksanon və tsikloheksanola heterogen-katalitik koherent-sinxronlaşdırılmış monooksidləşmə reaksiyası tədqiq olunmuşdur. Yaşıl oksidləşdirici – H_2O_2 və temperatura qarşı davamlı olan per-FTPhPFe³⁺OH/ Al_2O_3 bioimitatoru reaksiyanın yüksək konversiya və selektivliklə getməsinə təmin etmişdir.

Tsikloheksanın katalizator səthində oksidləşmə reaksiyasının fermentativ katalizin mexanizminə xarakterik olan rabitələrin zəncirvari paylanması prinsipinə əsaslanmış daşıyıcının turşu-əsas mərkəzlərinin və liqandın funksional qrupunun iştirakı ilə gedən oksidləşmə-reduksiya mexanizmi verilmişdir.

Tsikloheksan + metiltsikloheksan qarışığının dəmirporfirin tərkibli biomimetik katalizator iştirakında oksidləşməsi prosesinin tədqiqi nəticəsində katalizatorun yüksək seçiciliyi müəyyən edilmişdir: qarışıqdakı komponentlərdən ancaq biri katalitik çevrilməyə məruz qalmışdır.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti. Oksidləşdiricinin təsirinə və yüksək temperatura qarşı davamlı, həmçinin uzun müddət iş qabiliyyətinə malik olan per-FTPhPFe³⁺OH/ Al_2O_3 heterogen biomimetik katalizatoru üzərində tsikloheksanın hidrogen peroksidlə qaz fazada tsikloheksanon və tsikloheksanola oksidləşməsinin yeni yüksək effektiv metodu işlənib hazırlanmışdır. Bu metod ilə yüksək

selektivliklə alınan tsikloheksanon və tsikloheksanolun uyğun olaraq çıxımları 15% və 14% təşkil edir.

Aprobasiyası və tətbiqi. Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı respublika və beynəlxalq konfranslarda məruzə edilmiş və müzakirə olunmuşdur:

1. 10th Congress on Catalysis Applied to Fine Chemicals (Turku, Finland, 16-19 June 2013)
2. XI European Congress on Catalysis (Lyon, France, 1-6 September 2013)
3. Akademik M.F. Nağıyevin 105 illiyinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfransı (Bakı, 2013)
4. 34th International Conference on Solution Chemistry (Prague, Czech Republic, 30th August – 3rd September 2015)
5. Academic Science Week – 2015 International Multidisciplinary Forum (Baku, Azerbaijan, 2-4 November 2015)
6. APCBEES Rome Conference Abstract (Rome, Italy, 1-3 February 2016)
7. MATEC Web of Conferences, 6th International Conference on Chemistry and Chemical Process (ICCCP 2016) (Rome, Italy, 1-3 February 2016)
8. 22nd International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA (Prague, Czech Republic, 27-31 August 2016)
9. 6th EuCheMS Chemistry Congress (Seville, Spain, 11-15 September 2016)
10. Akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun 80 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfransı (Bakı, Azərbaycan, 15-16 noyabr 2016)
11. EUROPACAT 2017. 13th European Congress on Catalysis – A bridge to the future (Florence, Italy, 27-31 August 2017)
12. 1st International Conference on Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis (Budapest, Hungary, 6-9 June 2018)
13. 9th World Congress on Green Chemistry and Technology (Amsterdam, Netherlands, 17-19 September 2018)
14. Akademik M.Nağıyevin 110 illiyinə həsr olunmuş “Nağıyev qıraətləri” elmi konfransı (Bakı, Azərbaycan, 2018)

15. 50th General Assembly & 47th IUPAC World Chemistry Congress (Paris, France, 5-12 July 2019)
16. 5th International Conference on Bioinspired and Biobased Chemistry and Materials (Nice, France, 12-14 October 2020)
17. РОСКАТАЛИЗ IV Российский Конгресс по Катализу (Казань, Россия, 20-25 сентября 2021)

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı.

Dissertasiya işi Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi akademik Murtuza Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun “Koherent-sinxronlaşdırılmış oksidləşmə reaksiyaları” şöbəsinin “Monooksigenaz reaksiyalarının modelləşdirilməsi” laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Dissertasiya işinin strukturu və həcmi. Dissertasiya işi girişdən, dörd fəsildən və nəticələrdən təşkil olunmuşdur. Dissertasiya işinin həcmi kompüter çapı ilə 150 səhifədən, 162960 işarədən ibarətdir. İşdə 44 şəkil, 4 cədvəl və 255 adda istinad olunmuş ədəbiyyat siyahısı vardır.

Tədqiqat işinin dərc olunma dərəcəsi. Dissertasiya işinin mövzusunə dair 24 elmi əsər dərc olunmuşdur. Onlardan 7 məqalə, 17 konfrans materialı və tezisdır. Məqalələrdən ikisi tək müəllif olmaqla dördü beynəlxalq xülasələndirmə və indeksləmə sistemlərinə daxil olan dövrü elmi nəşrlərdə çap olunmuşdur. Tezislərdən 13 beynəlxalq, 4 respublika elmi konfrans materiallarında nəşr olunmuşdur.

Müəllifin şəxsi töhfəsi dissertasiya işinin məqsədinin tərtib edilməsi, onun həlli üçün metodoloji yanaşmanın müəyyən olunması, təcrübi tədqiqatların yerinə yetirilməsi, reaksiya məhsullarının qazmaye və kütlə xromatoqrafında analizinin aparılması, alınan nəticələrin təhlili, hesablamaların aparılması və ümumiləşdirilməsi, həmçinin elmi əsərlərin və dissertasiyanın yazılmasında öz əksini tapmışdır.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Girişdə dissertasiya işinin mövzusunun aktuallığı əsaslandırılmış, işin məqsədi qeyd olunmuş, aparılan tədqiqatın elmi yeniliyi, alınan nəticələrin nəzəri və praktiki əhəmiyyəti qeyd olunmuşdur.

Birinci fəsildə tsikloheksanın oksidləşməsi sahəsindəki tədqiqatların müasir vəziyyətinə baxılmış, tsikloheksanon və tsikloheksanolun məlum alınma üsulları müzakirə olunmuş və müqayisəli təhlili aparılmışdır. Bu fəsilə metalporfirin tərkibli katalitik sistemlər haqqında da ədəbiyyat icmalında daxil olunmuş və ədəbiyyat icmalından çıxan nəticələr əsasında qarşıya qoyulan elmi tədqiqatın istiqaməti əsaslandırılmışdır.

İkinci fəsildə tədqiqatın aparıldığı təcrübə qurğunun təsviri, biomimetik katalizatorların hazırlanması üsulları, istifadə olunan reagent (başlanğıc maddə) və reaksiya məhsullarının xüsusiyyətləri və analiz metodları təqdim olunmuşdur. Bu fəsildə təcrübələrin aparılması qaydaları öz əksini tapmışdır.

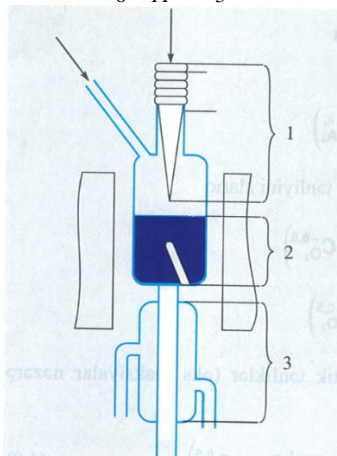
Üçüncü fəsildə per-FTPPhPFe³⁺OH/Al₂O₃ biomimetik katalizatoru üzərində tsikloheksanın monooksidləşməsinin eksperimental tədqiqinin nəticələri müzakirə olunmuş, **dördüncü fəsildə** isə biomimetik katalizatorun təsir mexanizmi və reaksiyanın kinetik təhlilinin müzakirəsi aparılmışdır.

Üçüncü fəsildə aparılan müzakirənin qısa icmalı

Tsikloheksanın H₂O₂ ilə biomimetik katalizator üzərində qaz fazalı monooksidləşməsi reaksiyasının kinetik qanunauyğunluqlarının eksperimental tədqiqi

Tsikloheksanın hidrogen peroksidlə qaz fazada heterogen katalitik biomimetik monooksidləşmə reaksiyası atmosfer təzyiqində və reaksiya zonası 3 sm³ (d=1.8 sm) olan axınlı kvarts reaktorda (şəkil 1) aparılmışdır. Reaktorun quruluşu H₂O₂-nin reaksiya zonasına parçalanmadan daxil olmasını təmin edir [13, 14]. Həmçinin, prosesin kinetik qanunauyğunluqlarının öyrənilməsi

proses parametrlərinin geniş intervalında: 130-230°C temperatur intervalında, tsikloheksan və hidrogen peroksidin 0.3-1.5ml/saat həcmi sürətlərində və H₂O₂-nin sulu məhlulunun 20-40% qatılıqlarında, C₆H₁₂:H₂O₂=1:1÷1:3 mol nisbətində aparılmışdır. Xammal kimi tsikloheksan və törəmələrinin 2 cür qarışığı: 1) 88.85% C₆H₁₂, 6.25% C₆H₁₁OH və 2.53% C₆H₁₁CH₃ və 2) 45,4% C₆H₁₂, 1,91% C₆H₁₁OH və 38.64% C₆H₁₁CH₃ istifadə olunmuşdur [5, 11].



Şəkil 1. Kvars reaktorun sxemi. 1 – qızdırıcı zona, 2 – reaksiya zonası, 3 – soyutma zonası⁶

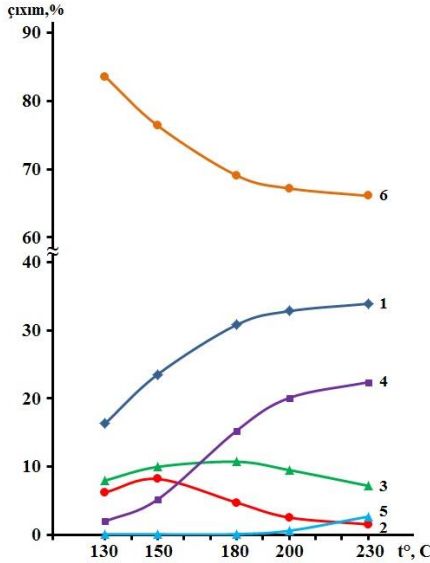
Reaksiya məhsullarının kəmiyyət və keyfiyyət analizi Agilent Technology markalı 5975 MSD + 7820 GC kütlə xromatoqrafi və 7820A qaz-maye xromatoqrafında aparılmışdır.

per-FTPPhPFe³⁺OH/Al₂O₃ biomimetik katalizatoru üzərində tsikloheksanın hidrogen peroksidlə qaz fazada monoooksidləşməsi reaksiyası nəticəsində alınan eksperimental məlumatlar aşağıdakı şəkillərdə göstərilmişdir.

Şəkil 2-də tsikloheksanın hidrogen peroksidlə qaz fazada biomimetik monoooksidləşməsi reaksiyası məhsullarının çıxımının temperaturdan asılılığı göstərilmişdir.

⁶ Nagiev, T.M. Coherent Synchronized Oxidation Reactions by Hydrogen Peroxide / Tofik M. Nagiev. – Amsterdam: Elsevier, – 2007. – 325 p.

Şəkildən görüldüyü kimi 130-180°C temperaturda nisbətən yüksək sürətlə tsikloheksanın tsikloheksanol və tsikloheksanona oksidləşməsi baş verir. 200-230°C temperaturda tsikloheksenin çıxımının artması şəkil 2-dən görüldüyü kimi reaksiya sistemində tsikloheksanolun çıxımının (əyri 2 və 4) azalması ilə baş verir, bu da tsikloheksenin tsikloheksanolun dehidratlaşması nəticəsində alınması ehtimalına zəmin yaradır [17, 19].



Şəkil 2. 88.85% C₆H₁₂, 6.25% C₆H₁₁OH və 2.53% CH₃C₆H₁₁-dan ibarət qarışıqda tsikloheksanın per-FTPPhPFe³⁺OH/Al₂O₃ biomimetiki üzərində hidrogen peroksiddə oksidləşməsi reaksiyası məhsullarının çıxımının temperaturdan asılılığı: c_{H₂O₂} = 25%, V_{H₂O₂} = 1.41 ml/saat, V_{C₆H₁₂} = 0.9 ml/saat, C₆H₁₂:H₂O₂=1:1.5 [17, 19].

1 - konversiya C₆H₁₂; 2 - tsikloheksanol; 3 - tsikloheksanon; 4 - tsikloheksen;
5 - 1,3- tsikloheksadien; 6 - H₂O₂-in katalaz reaksiyada sərfi

Bu zaman tsikloheksanonun ən yüksək çıxımı 180°C temperaturda 10.74% təşkil etmişdir. Tsikloheksanolun isə yüksək çıxımı 150°C temperaturda 8.23% müşahidə olunmuşdur. Tsikloheksenin çıxımı temperaturun artması ilə 5.2%-dən 22.4%-ə qədər artmışdır.

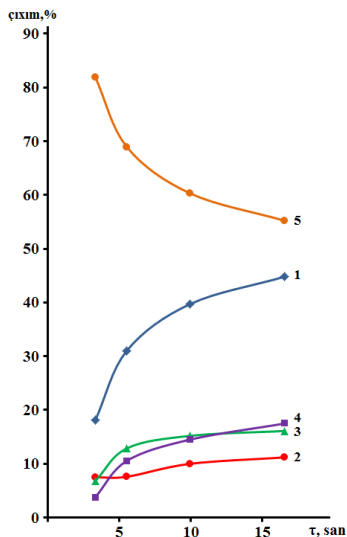
Həmçinin, 2 və 3 kinetik ayrılarının xüsusiyyətlərindən belə nəticəyə gəlmək olar ki, tsikloheksanonun əmələ gəlməsi, ehtimal ki, aralıq məhsul kimi tsikloheksanolun alınması ilə getmir [21].

Şəkil 2-də H_2O_2 -nin katalaz reaksiyada sərfini (əyri 6) və substratın – tsikloheksanın konversiyasını (əyri 1) göstərən kinetik ayrılar sinxron xarakter daşıyır. Belə ki, sinxron baş verən bu reaksiyalar arasında qarşılıqlı əlaqə və qarşılıqlı təsir (koherentlik) də müşahidə olunur. Məsələn, katalaz reaksiyanın maksimal sürəti tsikloheksanın konversiyasının (monooksidləşmə reaksiyasının) minimal sürətinə ($130^{\circ}C$), katalaz reaksiyanın sürətinin minimal qiyməti tsikloheksanın konversiyasının maksimal qiymətinə ($230^{\circ}C$) uyğun gəlir. Bu da, tsikloheksanın H_2O_2 ilə biomimetik monooksidləşməsi reaksiyasının koherent-sinxronlaşdırılmış xarakterini göstərir [12].

Bu kontekstdə şəkil 2-də alınan kinetik məlumatlar nəzəri və təcrübi olaraq [17, 19] işlərində göstərilmişdir. Eyni zamanda qeyd olunmuşdur ki, belə reaksiya sistemi koherent-sinxronlaşdırılmış şəraitdə effektiv reallaşır.

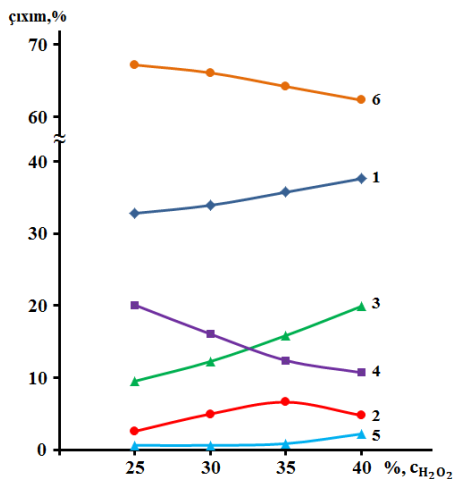
Aparduğumuz tədqiqatlarda dominant (məqsədli) məhsul tsikloheksanon (şəkil 2) olduğu üçün və onun $180^{\circ}C$ temperaturda nisbətən yüksək çıxımı (10.74%) müşahidə olunduğu üçün bu temperaturda kontakt müddətinin tsikloheksanın oksidləşməsi prosesinə təsirinin öyrənilməsi istiqamətində tədqiqatlar aparılmışdır.

Bu tədqiqatın nəticələrini əks etdirən kinetik ayrılardan (şəkil 3) görünür ki, tsikloheksanın monooksidləşməsi reaksiyasında kontakt müddətinin (τ) 10 saniyəyə qədər artması zamanı tsikloheksanonun çıxımı əvvəlcə yüksəlir (15.2% -ə qədər), daha sonra isə stabil qalaraq, demək olar ki, dəyişmir. Tsikloheksanın konversiyası kontakt müddətinin artması ilə qanunauyğun olaraq artır, eyni zamanda tsikloheksenin alınması da kontakt müddətindən asılı olaraq artır. Şəkil 3-də göstərilən kinetik qanunauyğunluqlar bizi belə nəticə çıxarmağa vadar edir ki, tsikloheksanon ehtimal ki, tsikloheksanoldan alınmır. Qeyd etməliyik ki, tsikloheksan olmadıqda H_2O_2 bu kontakt müddətində tamamilə parçalanır [17, 19].



Şəkil 3. 88.85% C₆H₁₂, 6.25% C₆H₁₁OH və 2.53% CH₃C₆H₁₁-dan ibarət qarışıqda tsikloheksanın per-FTPPhPFe³⁺/OH/Al₂O₃ biomimetiki üzərində hidrogen peroksidlə oksidləşməsi reaksiyası məhsullarının çıxımının kontakt müddətindən (τ) asılılığı: t=180°C, c_{H₂O₂} = 25%, C₆H₁₂:H₂O₂=1:1 [17, 19].

- 1 - konversiya C₆H₁₂;
- 2 - tsikloheksanol;
- 3 - tsikloheksanon;
- 4 - tsikloheksen;
- 5 - H₂O₂-in katalaz reaksiyada sərfi



Şəkil 4. 88.85% C₆H₁₂, 6.25% C₆H₁₁OH və 2.53% CH₃C₆H₁₁-dan ibarət qarışıqda tsikloheksanın per-FTPPhPFe³⁺/OH/Al₂O₃ bioimitatoru üzərində oksidləşməsi reaksiyası məhsullarının çıxımının H₂O₂-nin suda məhlulunun qatılığından asılılığı: t=200°C, V_{H₂O₂} = 1.41 ml/saat, V_{C₆H₁₂} = 0.9 ml/saat [17, 19].

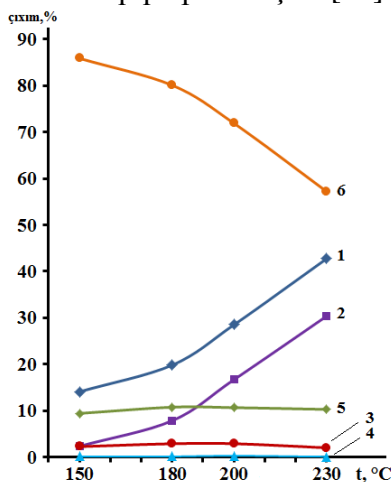
- 1 - konversiya C₆H₁₂;
- 2 - tsikloheksanol;
- 3 - tsikloheksanon;
- 4 - tsikloheksen;
- 5 - 1,3- tsikloheksadien;
- 6 - H₂O₂-in katalaz reaksiyada sərfi

Hidrogen peroksidin suda məhlulda qatılığının tsikloheksanın monooksidləşməsi prosesinə təsiri şəkil 4-də təsvir edilmişdir. Burada olduqca maraqlı bir fakt müşahidə olunur: H₂O₂-nin qatılığının artması tsikloheksanın konversiyasına çox az təsir edir, həmçinin H₂O₂-nin katalaz reaksiyada sərfi də yüksək xarakter daşmasına baxmayaraq H₂O₂-nin qatılıq intervalında az dəyişir. Buna baxmayaraq, H₂O₂-nin qatılığının dəyişməsi tsikloheksanonun

çıxımının əhəmiyyətli dərəcədə artmasına səbəb olur. Monooksidləşmə məhsullarının – tsikloheksanon və tsikloheksanolun əmələ gəlməsi kinetik ayrılərindən görünür ki, tsikloheksanonun çıxımı 10%-dən 19%-ə qədər artır, tsikloheksanolun çıxımı isə 7%-ə qədər artıb ($c_{H_2O_2} = 35\%$), sonra azalır. H_2O_2 -nin qatılığının artması tsikloheksenin çıxımına mənfi təsir göstərərək, onun çıxımının 20%-dən 10%-ə qədər azalmasına səbəb olur [17, 19, 23].

Tsikloheksanolun hidrogen peroksidlə oksidləşməsi prosesinin tədqiqi

Tsikloheksanın tsikloheksanona biomimetik çevrilməsi mexanizminin dəqiqləşdirilməsi məqsədilə aralıq məhsul kimi alınan tsikloheksanolun eyni bioimitator üzərində eyni şəraitdə oksidləşməsi prosesinin tədqiqi aparılmışdır [21].



Şəkil 5. $per\text{-FTP}hPFe^{3+}OH/Al_2O_3$ biomimetik katalizatoru üzərində tsikloheksanolun hidrogen peroksidlə oksidləşməsi reaksiyası məhsullarının çıxımının temperaturdan asılılığı: $c_{H_2O_2} = 20\%$, $V_{H_2O_2} = 1.41$ ml/saat, $V_{C_6H_{11}OH} = 0.9$ ml/saat [21]

1 - konversiya $C_6H_{11}OH$; 2 - tsikloheksen; 3 - 1,2- tsikloheksandiol; 4 - 1,3- tsikloheksadien; 5 - digər oksigenli birləşmələr; 6 - H_2O_2 -in katalaz reaksiyada sərfi

Şəkil 5-də təsvir olunmuş kinetik ayrılardan görünür ki, tsikloheksanonun əmələ gəlməsi, yəni tsikloheksanolun peroksidaz reaksiyası müşahidə olunmur, əsas reaksiya məhsulunu tsikloheksen təşkil edir.

Qeyd etmək lazımdır ki, temperaturun 150°C -dən 230°C -ə qədər artması ilə tsikloheksanolun konversiyasının artması tsikloheksenin əmələ gəlmə sürətini kəskin artırır. Eyni zamanda, kinetik ayrılardan tsikloheksanolun sərf olunma sürətinə sinxron olaraq katalaz reaksiyanın sürətinin azalması müşahidə olunur. Bu da, reaksiyalar arasında qarşılıqlı təsir və əlaqənin olmasını göstərir [17, 19].

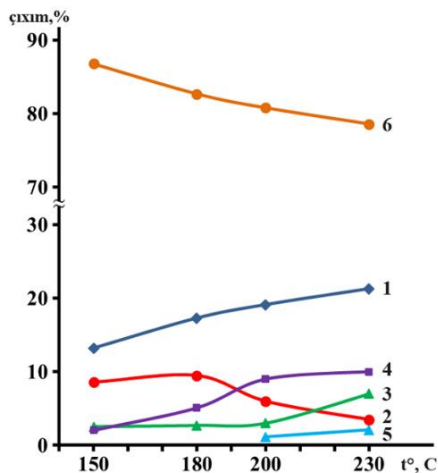
Beləliklə, şəkil 2 və 5-də olan kinetik məlumatlar tsikloheksanol və tsikloheksenin əmələ gəlməsi mexanizmini aşkara çıxarır. Həqiqətən də şəkil 2-in kinetik məlumatlarından görünür ki, $130\text{-}180^{\circ}\text{C}$ temperatura qədər əsasən tsikloheksanın monooksidləşməsi prosesi gedir, 180°C -dən yuxarı temperaturda isə tsikloheksanolun tsikloheksenə dehidratlaşması sürətlənir (şəkil 2 əyri 4), uyğun olaraq, tsikloheksanolun çıxımı azalır. Tsikloheksenin çıxımının kəskin artmasının əmələ gələn tsikloheksanolun çıxımının azalması ilə paralel baş verməsi göstərir ki, 230°C temperaturda (şəkil 2) və H_2O_2 -nin daha kiçik qatılıqlarında (şəkil 4) tsikloheksanolun tsikloheksenə çevrilməsi baş verir. Bu nəticə $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$ -in $200\text{-}230^{\circ}\text{C}$ temperaturda, biomimetik katalizator üzərində oksidləşməsi prosesinin təcrübə məlumatları ilə birmənalı təsdiqlənir: yüksək çıxımla tsikloheksen (16-30%) əmələ gəlməklə tsikloheksanol tamamilə dehidratlaşır (şəkil 5) [17, 19].

Yuxarıda qeyd etdiklərimiz tərkibi 96% tsikloheksandan ibarət təmiz xammalın (fiksanal) hidrogen peroksidlə $\text{per-FTPhPFe}^{3+}\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizatoru üzərində koherent-sinxron oksidləşməsi zamanı da öz təsdiqini tapmışdır. Müqayisə üçün az miqdarda olan təmiz xammal ilə apardığımız təcrübələrin nəticələrini şəkil 6-da təqdim etmişik.

Şəkildən görüldüyü kimi (şəkil 6) tsikloheksanol və tsikloheksanonun əmələ gəlməsi paralel reaksiyalar üzrə gedir ($150\text{-}200^{\circ}\text{C}$). Daha yüksək temperaturda tsikloheksenin çıxımının artması

baş verir. Bu zaman yuxarıdakı şəkillərdə qeyd etdiyimiz kimi tsikloheksanolun çıxımı kəskin azalır və əyrilər S şəkilli forma alır (şəkil 6, əyri 2 və 4). Bu da bir daha tsikloheksenin yüksək temperaturda tsikloheksanolun dehidratlaşması ilə əmələ gəlməsinə dəlalət edir.

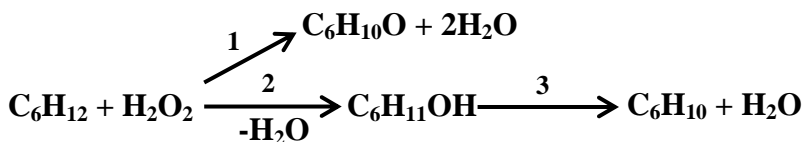
Həmçinin təmiz fiksanal ilə apardığımız təcrübələrin nəticələri tərkibi 88.85% C_6H_{12} , 6.25% $C_6H_{11}OH$ və 2.53% $C_6H_{11}CH_3$ -dan ibarət qarışıq ilə apardığımız təcrübələrin nəticələrini demək olar ki, təkrarlayır.



Şəkil 6. Tərkibi 96% C_6H_{12} -dan ibarət təmiz xammalın H_2O_2 ilə per- $FTPhPFe^{3+}OH/Al_2O_3$ katalizatoru üzərində koherent-sinxron oksidləşmə reaksiyası məhsullarının çıxımının temperaturdan asılılığı: $c_{H_2O_2} = 25\%$, $V_{H_2O_2} = 1.41$ ml/saat, $V_{C_6H_{12}} = 0.41$ ml/saat, $C_6H_{12}:H_2O_2=1:3$

1 - konversiya C_6H_{12} ; 2 - tsikloheksanol; 3 - tsikloheksanon; 4 - tsikloheksen;
5 - 1,3- tsikloheksadien; 6 - H_2O_2 -in katalaz reaksiyada sərfi

Beləliklə, şəkil 2, 3, 4, 5 və 6-dakı təcrübə məlumatlarına əsasən qeyd edə bilərik ki, tsikloheksanın tsikloheksanol, tsikloheksanon və tsikloheksenə çevrilməsi ardıcıl-paralel mexanizmlə gedir və bu mexanizmi şəkil 7-dəki sxemlə təqdim edə bilərik:



Şəkil 7. Tsikloheksanın tsikloheksanol, tsikloheksanon və tsikloheksena çevrilməsi sxemi [23]

Tsikloheksenin ardıcıl əmələ gəlmə reaksiyası ilə sinxron olaraq tsikloheksanon və tsikloheksanolun 1 və 2 reaksiyası üzrə paralel əmələ gəlməsi baş verir (şəkil 7).

Şəkil 2, 3, 4, 5 və 6-da tsikloheksenin alınması kinetik ayrılıqlarını müqayisə etdikdə bu nəticəyə gəlmək olar ki, 180°C-dən yüksək temperaturda və H₂O₂-nin nisbətən kiçik qatılıqlarında tsikloheksen ardıcıl 2 və 3 reaksiyaları ilə əmələ gəlir (şəkil 7).

İstifadə olunan dəmirporfirin tərkibli biomimetik katalizatorların tsikloheksanın, onun törəmələri ilə qarışığının oksidləşməsi reaksiyasında seçiciliyinin tədqiqi

Tədqiqatların növbəti mərhələsi biomimetik katalitik sistemin tsikloheksanın törəmələri ilə qarışıqlarına qarşı seçici təsirinin öyrənilməsi olmuşdur [11].

88.85% C₆H₁₂, 6.25% C₆H₁₁OH və 2.53% C₆H₁₁CH₃ tərkibli xammalın istifadəsi ilə aparılan tədqiqatların nəticəsi göstərir ki, oksidləşmə prosesində əsasən tsikloheksan çevrilməyə məruz qalır, xammalın tərkibindəki metiltsikloheksanın miqdarı isə praktiki olaraq dəyişmir [11].

İstifadə etdiyimiz dəmirporfirin tərkibli biomimetik katalizatorların mürəkkəb qarışıqların oksidləşməsi prosesində ancaq bir komponentə qarşı seçici təsirini dəqiqləşdirmək məqsədilə süni hazırlanmış 45.4% C₆H₁₂, 38.64% C₆H₁₁CH₃, 1.91% C₆H₁₁OH tərkibli qarışıq götürülmüşdür. Bu qarışığın 20%-li hidrogen peroksidlə müxtəlif temperatur və hidrogen peroksidin müxtəlif verilmə sürətlərində PPF³⁺OH/Al₂O₃ biomimetiki üzərində oksidləşməsi prosesinin nəticələri aşağıdakı cədvəllərdə verilmişdir.

Cədvəl 1 və 2-dəki məlumatlara əsasən biomimetik katalizatorun metiltsikloheksanın miqdarının kifayət qədər çox olduğu (38.64%) qarışıqda da tsikloheksanın oksidləşməsinə qarşı seçici təsiri haqqında birmənalı nəticə çıxır.

Beləliklə, tədqiq olunan biomimetik katalizator nəinki məqsədli məhsula görə yüksək selektivlik, həmçinin oksidləşən substrata qarşı seçici xüsusiyyətə malikdir ki, bu da bir qayda olaraq, yalnız monooksigenaz fermentlərə xas olan xüsusiyyətdir.

Biomimetik katalizatorun yüksək seçiciliyi və katalitik aktivliyi onunla izah oluna bilər ki, reaksiya zamanı əmələ gələn tsikloheksan-biomimetik kompleks (metil tsikloheksandan fərqli olaraq), monooksigenaz tsikloheksan-ferment kompleksini imitasiya edə bilər.

Cədvəl 1.

PPFe³⁺OH/Al₂O₃ biomimetiki üzərində qarışıqdakı tsikloheksanın hidrogen peroksidlə oksidləşməsi prosesinin nəticələri:

c_{H₂O₂} = 20%, V_{H₂O₂} = 1.41 ml/saat, V_{C₆H₁₂} = 0.9 ml/saat [11]

t, °C	Xammalın tərkibi, %				Alınan reaksiya məhsulunun tərkibi, %						Konv., %	Katalaz reak.-da H ₂ O ₂ -in sərfi, %
	C ₆ H ₁₂	C ₆ H ₁₁ CH ₃	C ₆ H ₁₁ OH	C ₆ H ₁₀ (CH ₃) ₂	C ₆ H ₁₂	C ₆ H ₁₁ CH ₃	C ₆ H ₁₁ OH	C ₆ H ₁₁ O	C ₆ H ₁₀	C ₆ H ₁₀ (CH ₃) ₂		
150	45.44	38.64	1.91	5.48	35.09	38.93	0.64	3.45	6.26	6.77	10.35	89
180	45.44	38.64	1.91	5.48	31.28	39.31	1.85	4.24	8.07	7.08	14.16	86
200	45.44	38.64	1.91	5.48	27.44	38.58	2.79	5.72	9.50	7.17	18.0	82
220	45.44	38.64	1.91	5.48	22.94	38.63	2.50	7.50	12.5	6.70	22.5	77

Cədvəl 2.

PPFe³⁺OH/Al₂O₃ biomimetiki üzərində qarışıqdakı tsikloheksanın hidrogen peroksidlə oksidləşməsi prosesinin nəticələri:

c_{H₂O₂} = 20%, V_{C₆H₁₂} = 0.9 ml/saat, t=150°C

V _{H₂O₂}	Xammalın tərkibi, %				Alınan reaksiya məhsulunun tərkibi, %						Konv., %	Katalaz reak.-da H ₂ O ₂ -in sərfi, %
	C ₆ H ₁₂	C ₆ H ₁₁ CH ₃	C ₆ H ₁₁ OH	C ₆ H ₁₀ (CH ₃) ₂	C ₆ H ₁₂	C ₆ H ₁₁ CH ₃	C ₆ H ₁₁ OH	C ₆ H ₁₁ O	C ₆ H ₁₀	C ₆ H ₁₀ (CH ₃) ₂		
0.9	45.44	38.64	1.91	5.48	38.11	38.36	0.65	2.27	4.41	8.04	7.32	92
1.41	45.44	38.64	1.91	5.48	35.09	38.93	0.64	3.45	6.26	6.77	10.34	89
1.8	45.44	38.64	1.91	5.48	24.33	38.44	2.37	11.11	7.63	8.64	21.1	79
2.05	45.44	38.64	1.91	5.48	14.44	38.53	9.50	14.0	7.5	6.8	31	69
2.25	45.44	38.64	1.91	5.48	16.44	37.90	6.00	15.5	7.5	7.0	29	71

Dördüncü fəsildə aparılan müzakirənin qısa icmalı

Bu fəsildə per-FTPhPFe³⁺OH/Al₂O₃ heterogen biomimetik katalizatoru üzərində tsikloheksanın hidrogen peroksidlə qaz fazada koherent-sinxronlaşdırılmış monooksidləşməsinin ən çox ehtimal olunan mexanizmi nəzərdən keçirilmiş, bu mexanizmdə oksidləşmə-reduksiya və turşu-əsas mexanizmlərinin vəhdəti müəyyən edilmişdir.

Mexanizmlərə əsaslanaraq per-FTPhPFe³⁺OH/Al₂O₃ biomimetiki üzərində tsikloheksanın hidrogen peroksidlə oksidləşməsinin monooksigenaz reaksiyasının gedişatının eksperimental müşahidə olunan kinetik qanunauyğunluqlar əsasında reaksiyanın kinetik təhlili aparılmışdır.

Tsikloheksanın hidrogen peroksidlə biomimetik oksidləşməsi prosesinin kinetik təhlili determinant tənliyindən istifadə etməklə aparılmışdır.

Tsikloheksanın H₂O₂ ilə koherent-sinxronlaşdırılmış oksidləşməsi reaksiyasının mexanizmi

Tsikloheksanın hidrogen peroksidlə biomimetik oksidləşməsi prosesi BioImtOH – H₂O₂ – C₆H₁₂ sistemində bifurkasiya rejimində aparılır ki, burada eyni anda bir-biri ilə əlaqəli katalaz (hidrogen peroksidin parçalanması) və monooksigenaz (tsikloheksanın monooksidləşməsi) reaksiyaları gedir. Bu prosesin qrafik təsviri bütün proses haqqında tam və aydın məlumat verən şəkil 8-dəki infoqrafikdə aydın şəkildə təsvir edilmişdir [21].

Infoqrafikdən (şəkil 8) [21] görüldüyü kimi, təqdim olunan sistemdə bir-biri ilə bağlı üç reaksiya baş verir və bu reaksiyalar biomimetik katalizatorun səthində bir-biri ilə qarşılıqlı əlaqədə olub, bir-birinə qarşılıqlı təsir göstərir. Sistemdə sinxron gedən reaksiyalar arasında koherentlik (qarşılıqlı əlaqə) ilkin reaksiya - katalaz reaksiyada hidrogen peroksidin biomimetik katalizatorla qarşılıqlı təsiri nəticəsində əmələ gələn aktiv intermediatın BioImtOOH hesabına baş verir. Əmələ gələn intermediat müvafiq reaksiyaların son məhsullarının əmələ gəlməsi və katalitik tsiklin sonunda

biomimetik katalizatorun tam bərpası ilə koherent-sinxronlaşdırılmış katalaz və monooksigenaz reaksiyalarda sərf olunur. Katalaz reaksiyanın son məhsulları molekulyar oksigen və su, paralel baş verən monooksigenaz reaksiyaların son məhsulları isə tsikloheksanon, tsikloheksanoldur. Digər reaksiya məhsulları tsikloheksen, tsikloheksadien paralel reaksiyalarda alınan məhsulların ardıcıl çevrilməsi nəticəsində əmələ gəlir^{7,8}.

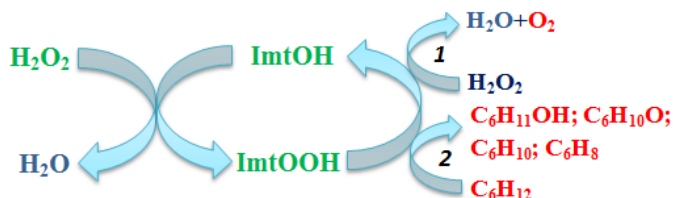


Şəkil 8. Tsikloheksanın hidrogen peroksidlə qaz fazada koherent-sinxronlaşdırılmış monooksigenaz reaksiyasının infoqrafiki [21]^{7,8}

⁷ Нагиев, Т.М. Сопряженные реакции в контексте современных идей / Тофик М. Нагиев. – Баку: Şərq-Qərb, – 2020. – 208 с.

⁸ Nağıyev, T.M. Sinxron reaksiyalara koherent baxış / Tofiq M. Nağıyev. – Bakı: Şərq-Qərb, – 2018. – 216 s.

Tsikloheksanın hidrogen peroksidlə koherent-sinxronlaşdırılmış monooksidləşməsi reaksiyasının ümumiləşdirilmiş sxemi aşağıdakı kimi təsvir olunmuşdur [19]:

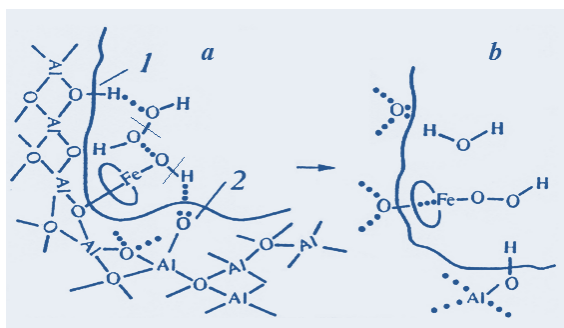


Şəkil 9. Tsikloheksanın hidrogen peroksidlə koherent-sinxronlaşdırılmış monooksidləşməsi reaksiyasının ümumiləşdirilmiş sxemi [19]

Şəkil 9-dan görünür ki, bu tip katalitik sistemlərdə bioimitator iki koherent sinxron reaksiyaya katalitik təsir edir. Hər iki sinxronlaşdırılmış reaksiya ümumi intermediatın ImtOOH iştirakı ilə gedir. H_2O_2 -nin ilkin reaksiya üzrə bioimitatorla qarşılıqlı təsiri yüksək aktivlik qabiliyyətinə malik hidroperoksid aktiv mərkəzini əmələ gətirir (şəkil 10) və bu mərkəzin həm H_2O_2 , həm də tsikloheksanla qarşılıqlı təsiri rabitələrin zəncirvari paylanması (RZP) prinsipinə əsaslanan mexanizm üzrə əsas məhsulların əmələ gəlməsinə gətirib çıxarır: I – katalaz reaksiyanın 2-ci mərhələsində O_2 və H_2O (şəkil 11) və II reaksiyada tsikloheksanol və tsikloheksanon (şəkil 12 və 13) [8, 9].

Şəkil 9-da təsvir olunan hər iki reaksiya ümumi intermediat per-FTPhPFe³⁺OOH/Al₂O₃ vasitəsilə baş verir ki, bu da ilkin reaksiyanın induksiyaedici təsirini ikinci reaksiyaya ötürür, yəni proses bifurkasiya rejimində gedir.

İki mürəkkəb reaksiyanın belə təsir mexanizmi belə bir fikrə əsaslanır ki, hidrogen peroksidin parçalanması reaksiyası (ilkin reaksiya) ikinci reaksiya olan tsikloheksanın monooksidləşməsi reaksiyasını sürətləndirir və əksinə ikinci reaksiya öz gedişatı ilə ilkin reaksiya məhsullarının əmələ gəlməsinə ləngidir.



Şəkil 10. Mimik-substrat kompleksinin yaranma mexanizmi^{6,9}

a - ImtOH üzərində Al_2O_3 turşu və əsas mərkəzlərinin iştirakı ilə aktiv liqandın H_2O_2 ilə qarşılıqlı təsiri;

b - aktiv intermediat – mimik-substrat kompleks ($\text{ImtOOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$).

1 - turşu mərkəzi;

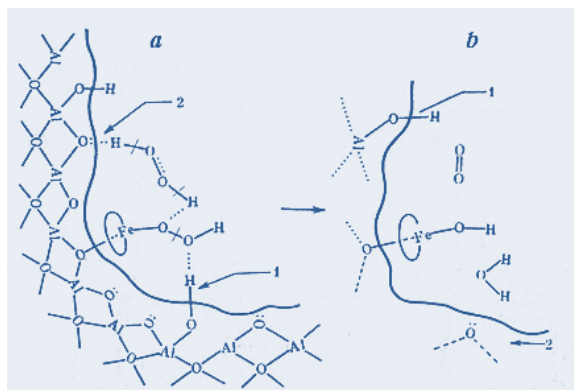
2 - əsasi mərkəz;

— və ... uyğun olaraq, rabitənin qırılması və yaranması

Şəkil 10-da katalaza fermentinin təsiri altında Çans kompleksinin ($\text{PFe}^{3+}\text{OOH}$) yaranmasına analogi olaraq, $\text{per-FTPhe}^{3+}\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ biomimiki ilə H_2O_2 -nin qarşılıqlı təsiri nəticəsində ImtOOH kompleksinin əmələ gəlmə mexanizmi göstərilmişdir^{6,9}. Bu halda turşu-əsas təbiətli matris kimi istifadə olunan Al_2O_3 zülalın funksiyasını yerinə yetirir.

Katalaz reaksiyanın təqdim olunan mexanizminin sxemindən görünür ki, Fe^{3+}OH liqandının aksial qrupunun təsiri altında, həmçinin daşıyıcının turşu və əsas mərkəzlərinin köməyi ilə iki protonun turşu mərkəzdən və liqandın hidroksil qrupundan qopması ilə protonların bir istiqamətli ötürülməsi və elektronların əks istiqamətdə hərəkəti nəticəsində rabitələrin qırılması və yeni rabitələrin yaranması ilə rabitələrin zəncirvari paylanması (RZP) prinsipi çərçivəsində H_2O_2 aktiv intermedyata (ImtOOH) transformasiya olur.

⁹ Нагиев, Т.М. Химическое сопряжение / Т.М. Нагиев. – Москва: Наука, – 1989. – 216 с.



Şəkil 11. Katalaz reaksiya məhsullarının əmələ gəlmə mexanizmi^{6,9}
a - ikinci H₂O₂ molekulu ilə mimik-substrat kompleksinin qarşılıqlı təsiri;
b - H₂O və O₂-nin əmələ gəlməsi, katalizatorun bərpası;
1 - turşu mərkəzi;
2 - əsasi mərkəz.

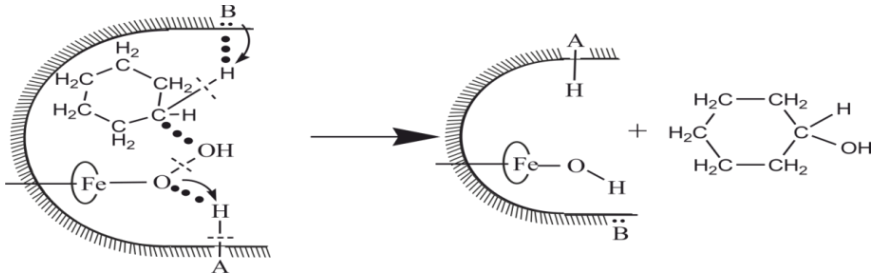
— və ... uyğun olaraq, rabitənin qırılması və yaranması

Bu fikirlərə görə, H₂O₂ heterolitik təsir nəticəsində per-FTPPhFe³⁺OOH/Al₂O₃ aktiv kompleksini əmələ gətirir və bu kompleks iki istiqamətdə sərf edilə bilər: ikinci hidrogen peroksid molekulu ilə qarşılıqlı əlaqədə olaraq katalaz reaksiyanın son məhsullarını əmələ gətirmək (şəkil 11) və ya tsikloheksanı monooksidləşdirmək. Al₂O₃ daşıyıcısı üzərində turşu və əsas qrupların "köməyi" və liqandın funksional qrupunun təsiri ilə katalitik dövrün sabit məhsulları əmələ gəlir, sonra bu məhsullar katalizatordan ayrılır.

Elementar birinci mərhələyə (şəkil 11) uyğun olaraq, hematinin Fe(III)OOH liqandının hidrosil qrupunun turşu mərkəzinin protonunu cəzb edərək, elektronun oksigen atomuna ötürülməsi ilə O–H rabitəsinin qırılması və su molekulunun əmələ gəlməsi baş verir. Bu zaman Fe(III)OOH qrupundakı O–O rabitəsinin qırılması ilə əmələ gələn Fe–O: ətrafında toplanmış elektronların H–O–O–H molekulunun protonuna təsiri və daşıyıcının əsasi mərkəzinin birgə təsiri nəticəsində H₂O₂ molekulundakı O–H

rabitələri qırılır və O=O əmələ gəlməsi ilə sərbəst oksigen molekulu ayrılır. Beləliklə, intermediatın H₂O₂-nin ikinci molekulu ilə qarşılıqlı təsiri, məlum olduğu kimi katalaz reaksiyanın son məhsullarının əmələ gəlməsinə səbəb olur⁶.

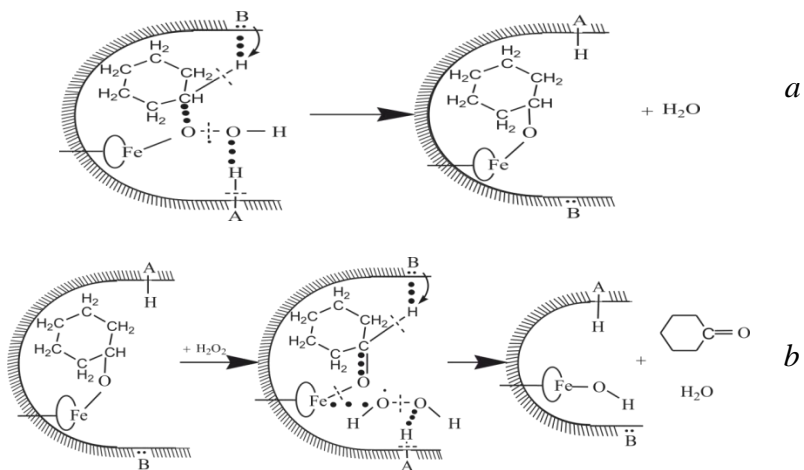
Tsikloheksanın biomimetik katalizator üzərində tsikloheksanola monooksidləşməsi reaksiyasının ehtimal olunan mexanizmini aşağıdakı kimi təsvir etmək olar [21]:



**Şəkil 12. Tsikloheksanın tsikloheksanola monooksidləşməsi mexanizmi [21].
A - turşu mərkəzi; B - əsasi mərkəz.**

Mexanizmdən göründüyü kimi daşıyıcının Brensted turşu mərkəzinin protonu O-OH liqandının oksigeninə keçir və bu hadisə O-OH rabitəsinin qırılması və OH qalığının karbon atomu ilə birləşməsi, bunlar da öz növbəsində daşıyıcının Lyuis əsasi mərkəzlərinin iştirakı ilə protonun qopması ilə müşayiət olunur (şəkil 12). Elektron və proton keçidlərinin bütün ardıcılığı rabitələrin paylanması sistemində praktiki olaraq eyni vaxtda və kiçik enerji sərfi ilə həyata keçir.

Təcrübi məlumatlardan göründüyü kimi peroksidaz reaksiya baş vermir, bu zaman tsikloheksandan tsikloheksanonun əmələ gəlməsinin ehtimal olunan mexanizmini aşağıdakı kimi təsvir edə bilərik [23]:



Şəkil 13. Tsikloheksanın tsikloheksanona monooksidləşməsi mexanizmi [23]
A - turşu mərkəzi; B - əsasi mərkəz.

Təcrübi nəticələrə və təqdim olunan sxemlərə (şəkil 13, a və b) əsasən tsikloheksanın birbaşa tsikloheksanona çevrilməsi intermediatın (ImtOOH) tsikloheksanla qarşılıqlı təsirindən (şəkil 13, a) əmələ gələn aralıq biomimetiko-substrat kompleksinin Imt-O-C₆H₁₁ yaranması ilə gedir. Bu kompleksin digər H₂O₂ molekulu ilə qarşılıqlı təsiri kompleksin oksidləşdirici-reduksiyaedici transformasiyasına səbəb olur və nəticədə tsikloheksanon, su və başlanğıc biomimikə çevrilir (şəkil 13, b). Bu mexanizm tsikloheksanonun daha qatı H₂O₂ ilə (30% və daha yüksək) və daha aşağı temperaturlarda (150-180°C) əmələ gəlməsi ilə uyğunlaşır.

Tsikloheksanın hidrogen peroksidlə biomimetik monooksidləşməsi mexanizmlərindən (şəkil 12, 13) göründüyü kimi reaksiya məhsullarının əmələ gəlməsində daşıyıcının turşu-əsasi mərkəzləri (Al₂O₃) əsas rol oynayır. Amfoter xüsusiyyətlərə malik olan alüminium oksid elektron donoru və akseptoru kimi çıxış edir və bununla da rabitələrin qırılması və yaranmasına kömək edir [20, 23].

Reaksiyanın koherent-sinxron xüsusiyyətlərinin determinant tənlik vasitəsilə müəyyən edilməsi

Tsikloheksanın biomimetik oksidləşməsi reaksiyasında oksidləşdirici kimi istifadə olunan hidrogen peroksidin induksiyaedici təsir xüsusiyyəti reaksiya sistemində kimyəvi interferensiyanın – qoşulmuş reaksiyalar sisteminin yaranmasına səbəb olur^{7,8}.

Məlumdur ki, qoşulmuş reaksiyalar sistemində kimyəvi induksiyanın formalaşması üç aparıcı komponentin iştirakı ilə gedir: aktor (A), induktor (In) və akseptor (Acc). Aktor və akseptor arasında gedən reaksiyanın fəaliyyətinin gücləndirilməsi sistemə daxil edilən üçüncü (In) komponentin aktorun (A) akseptorla (Acc) asan reaksiyaya daxil olan yüksək reaksiya qabiliyyətli hissəciyə çevrilməsi ilə bağlıdır.



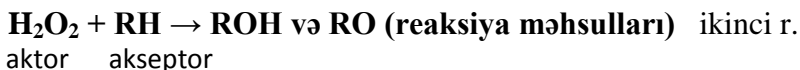
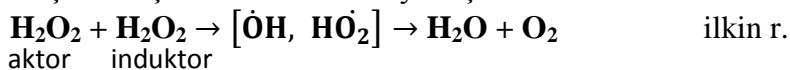
X - aralıq aktiv hissəcik, SM - son məhsul

Aktorun aktiv formaya çevrilməsi və onun da sonradan son məhsula çevrilməsi birinci reaksiya, aktorun çevrildiyi aktiv hissəciyin akseptorla qarşılıqlı təsiri isə ikinci reaksiya üzrə gedir.

H₂O₂-nin induksiyaedici təsir xüsusiyyəti onun iştirakı ilə yaranan qoşulmuş reaksiyalarda H₂O₂-nin həm oksidləşdirici - A, həm də sistemə aktiv hissəciklər daxil edən induktor rolunu oynamasına səbəb olur. Bu səbəbdən, H₂O₂ ilə oksidləşmə reaksiyaları iki komponentli qoşulmuş reaksiya sistemləri yaradır^{7,8}.

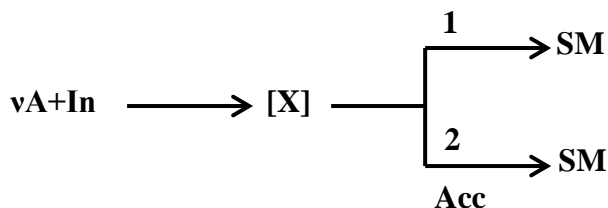


Belə variantda aktorun ikinci reaksiyada həm aşkar, həm də qeyri-aşkar iştirakı mümkündür. Göstərilən reaksiyanı, H₂O₂ ilə hər hansı birləşmənin çevrilməsini daha aydın şəkildə ifadə edə bilərik:



Göründüyü kimi, hidrogen peroksidin reaksiya sistemində daxil etdiyi aktiv radikallar ($\dot{O}H$ və $HO_2\dot{O}$) ilkin birləşmə ilə qarşılıqlı təsirdə olub onun çox asanlıqla çevrilməsini təmin edir.

Kimyəvi qoşulma mexanizmini ümumiləşdirilmiş sxem üzrə daha əyani olaraq aşağıdakı kimi təsvir etmək olar:



Katalizator iştirakında H_2O_2 ilə qaz fazalı oksidləşmə reaksiyalarında kimyəvi induksiya, H_2O_2 -nin katalizator ilə əmələ gətirdiyi aktiv aralıq kompleks vasitəsilə yaranır. Akademik T.Nağıyev əməkdaşları ilə birlikdə H_2O_2 ilə biomimetik katalitik oksidləşmə prosesləri üzrə apardığı uzunmüddətli tədqiqatlar əsasında qoşulmuş reaksiyalar nəzəriyyəsi bir daha inkişaf etdirilmişdir. T.Nağıyev yeni yanaşma ilə qoşulmuş reaksiyalar üzrə apardığı təhlil əsasında müəyyən etmişdir ki, H_2O_2 ilə imitasion kataliz sistemində bioloji sistemlərə müvafiq olaraq qoşulmuş reaksiyalarda birtərəfli deyil, qarşılıqlı koherentlik mövcuddur.

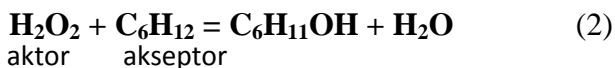
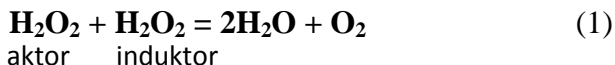
Yuxarıda göstərilən mono oksigenaz reaksiyalar ilkin reaksiya olan H_2O_2 -nin parçalanması reaksiyası ilə koherent əlaqəlidir və bu reaksiyaların koherent-sinxron baş verməsini determinant faktoru (D) vasitəsilə kəmiyyət və keyfiyyətə xarakterizə etmək olur. Determinant faktoru aşağıdakı tənlik vasitəsilə hesablanır:

$$D = v \left(\frac{f_{A_1}}{f_{Acc}} + \frac{f_{A_2}}{f_{Acc}} \right)^{-1}$$

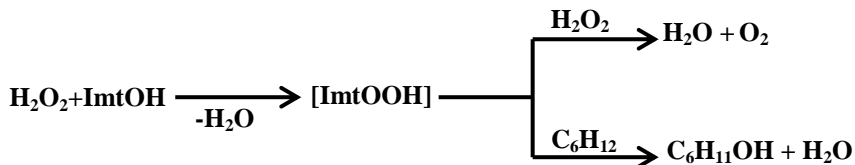
Şəkil 9-dan göründüyü kimi hidrogen peroksid intermediat şəklində iki koherent-sinxron reaksiyada: ilkin katalaz (1) reaksiyada

f_{A_1} miqdarda, ikinci monooksigenaz (2) reaksiyada f_{A_2} miqdarda sərf olunur. Tsikloheksanın (akseptor) sərfiyyatı f_{Acc} ilə işarə olunur. ν – aktorun stexiometrik əmsəlidir.

H_2O_2 -nin parçalanması və tsikloheksanın monooksidləşməsi koherent-sinxron reaksiyalarını əlaqəli (qoşulmuş) reaksiyalar nöqtəyi-nəzərindən aşağıdakı kimi göstərə bilərik:



Burada H_2O_2 aktordur, hər iki (1) və (2) reaksiyalarında sərf olunur, ikinci H_2O_2 molekulu induktor, tsikloheksan isə akseptordur və hidrogen peroksidlə qarşılıqlı təsirindən ikinci (2) reaksiyasının məhsulları əmələ gəlir. Biomimetik katalizator iştirakında bu reaksiyaların daha əyani sxemini aşağıdakı kimi təsvir etmək olar:



Determinantın hesablanmış qiymətləri, həmçinin aşağıdakı tənliyə əsasən koherentlik nisbəti haqqında məlumatlar cədvəl 3-də verilmişdir:

$$f_{H_2O_2}^0 = f_{1H_2O_2}^1 + f_{2H_2O_2}^1 = f_{1H_2O_2}^2 + f_{2H_2O_2}^2 = \dots = const,$$

Bu, birmənalı olaraq baxılan reaksiyaların həqiqətən də koherent-sinxronlaşdırılmış olduğunu göstərir.

$$0.0072 = 0.0054 + 0.0018 = 0.0052 + 0.0020 = \dots = const$$

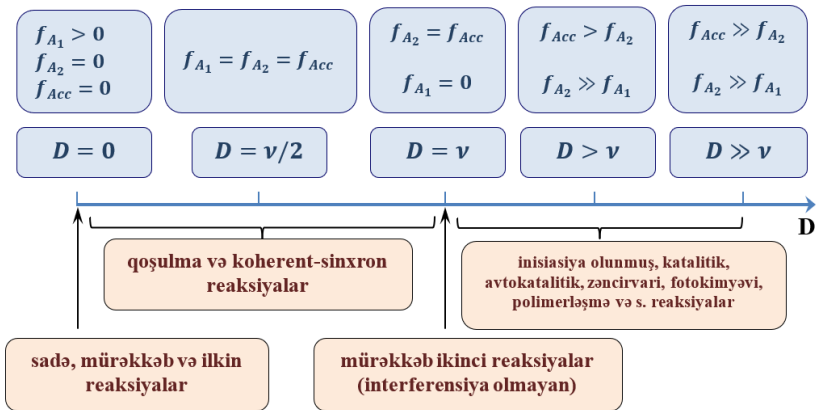
Cədvəl 3.

Tsikloheksanın monooksidləşməsi reaksiyasının determinant qiymətləri.

 $C_6H_{12} = 25\%$, $C_6H_{12}:H_2O_2=1:1$

t^0 , C	$V_{C_6H_{12}}$, ml/saat	$V_{H_2O_2}$, ml/saat	τ , san	Konv. C_6H_{12} , %	$N_{C_6H_{12}}^0$, mol/saat	$N_{H_2O_2}^0$, mol/saat	f_{A_1} , mol/saat	f_{A_2} , mol/saat	f_{Acc} , mol/saat	D
150	0.3	0.3	17.75	38.5	0.0028	0.0024	0.0015	0.0009	0.0009	0.45
150	0.5	0.5	10.65	36.6	0.0046	0.0040	0.0026	0.0014	0.0014	0.42
150	0.9	0.9	5.92	28.16	0.0083	0.0072	0.0054	0.0018	0.0018	0.33
150	1.5	1.5	3.55	12.93	0.0139	0.0120	0.0111	0.0009	0.0009	0.15
180	0.3	0.3	16.57	44.8	0.0028	0.0024	0.0013	0.0011	0.0011	0.52
180	0.5	0.5	9.94	39.7	0.0046	0.0040	0.0025	0.0015	0.0015	0.46
180	0.9	0.9	5.52	31.05	0.0083	0.0072	0.0052	0.0020	0.0020	0.36
180	1.5	1.5	3.31	18.1	0.0139	0.0120	0.0104	0.0016	0.0016	0.21
200	0.3	0.3	15.87	38.4	0.0028	0.0024	0.0015	0.0009	0.0009	0.45
200	0.5	0.5	9.52	37.9	0.0046	0.0040	0.0025	0.0015	0.0015	0.44
200	0.9	0.9	5.29	32.6	0.0083	0.0072	0.0050	0.0022	0.0022	0.38
200	1.5	1.5	3.17	18.1	0.0139	0.0120	0.0104	0.0016	0.0016	0.21
230	0.3	0.3	14.92	38.4	0.0028	0.0024	0.0015	0.0009	0.0009	0.45
230	0.5	0.5	8.95	37.4	0.0046	0.0040	0.0027	0.0013	0.0013	0.43
230	0.9	0.9	4.97	34.5	0.0083	0.0072	0.0050	0.0022	0.0022	0.40
230	1.5	1.5	2.98	22.31	0.0139	0.0120	0.0098	0.0022	0.0022	0.26

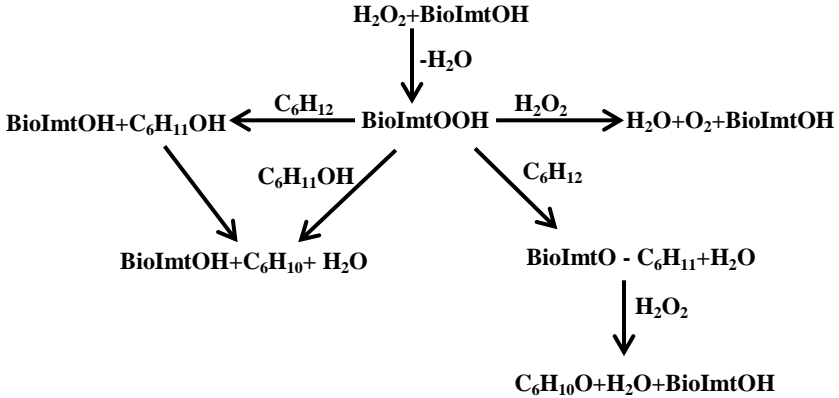
Cədvəldən görüldüyü kimi determinant faktoru üçün alınan qiymətlər kimyəvi interferensiya şkalasında (şəkil 14) qoşulmuş reaksiyalar şərti ($0 < D < 1$) daxilindədir¹⁰.

Şəkil 14. Kimyəvi interferensiya determinant şkalası¹⁰

¹⁰ Nagiev, T.M. Conjugated Reactions in Chemistry and Biology in the Context of Modern Ideas / Tofik M. Nagiev. – Generis Publishing, – 2021. – 171 p.

Beləliklə, bu reaksiyaların koherent-sinxron olması ($D < 1$) məlum olduğu kimi bu mürəkkəb məqsədli reaksiyaların sürət və istiqamətini idarə etməyimizə imkan verir. Belə ki, məsələn, bizə, əsasən, monooksidləşmə məhsulları – tsikloheksanol və tsikloheksanonun alınması lazımdırsa və buna uyğun determinantın qiymətləri kiçikdirsə, o zaman bu kiçik qiyməti saxlamaqla reaksiyanın digər şərtlərini manipulyasiya etməklə prosesi effektiv şəkildə monooksidləşmə istiqamətinə yönəltmək olar. Bununla da D faktorunun köməyi ilə tsikloheksanol və tsikloheksanonun alınması üçün əlverişli şərait müəyyən olunmuşdur. Cədvəl 3-də bu şərtlər belədir: $D=0.42$ olduqda: $t=150^{\circ}\text{C}$, $\tau=10.65$ san, $\text{C}_6\text{H}_{12}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1$, monooksidləşmə reaksiyasının məhsullarının çıxımı isə 27.3% (tsikloheksanol - 14.1%, tsikloheksanon - 13.2%) təşkil edir.

Həmçinin, cədvəl 3-dən tədqiq olunan şəraitdə tsikloheksanın tsikloheksenə çevrilməsi üçün determinantın qiyməti $D=0.45$ -dir, bu qiymət tsikloheksenin daha effektiv alındığı şəraitə uyğundur ($t=230^{\circ}\text{C}$, $\tau=14.92$ san, $\text{C}_6\text{H}_{12}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1$, tsikloheksenin çıxımı - 27.2%). D faktorunun qiymətini manipulyasiya etməklə prosesi həm monooksidləşmə, həm də tsikloheksenin alınması istiqamətinə yönəltmək olar. Bundan başqa D faktoru müəyyən məhsulun (məqsədli) – ikinci reaksiya üzrə daha yüksək çıxımla alınmasının potensial mümkünlüyünü müəyyən etməyə imkan verir. Məsələn, biz prosesi tsikloheksenin alınması istiqamətinə yönəltmək üçün D -nin qiymətini 0.6-ya qədər artırmaq istəsək, o zaman bu qiyməti determinant tənliyində yerinə yazmaqla başlanğıc reagentlərin nisbətini və H_2O_2 -nin ilkin və ikinci reaksiyada sərfiyyatını müəyyən etmək olar. Bu da bizə məqsədli məhsul – tsikloheksenin daha yüksək çıxımlarına nail olmaq üçün şəraiti müəyyən etməyə kömək edəcək. İki koherent-sinxronlaşdırılmış reaksiyanın sürətinin kinetik tənlikləri çərçivəsində sürət sabitləri və aktivləşmə enerjisinin hesablanması ilə determinant tənliyinin həlli şəkil 15-dəki ümumi sxemə əsasən tsikloheksanın çevrilməsi prosesinin kinetik modelini yaratmağa imkan verəcəkdir [19].



Şəkil 15. Tsikloheksanın çevrilməsi prosesinin ümumi sxemi [19]

Sonda qeyd edək ki, koherent-sinxronlaşdırılmış (ilkin və ikinci (məqsədli)) reaksiyalardan ibarət kimyəvi sistem üçün determinant tənlilik təcrübi nəticələri adekvat əks etdirir.

NƏTİCƏLƏR

1. Sintez olunmuş per-FTPhPFe³⁺OH/Al₂O₃ dəmirporfirin tərkibli heterogen biomimetik katalizatorun katalaz aktivliyinin tədqiqi zamanı bu katalizatorun H₂O₂-nin parçalanması reaksiyasında yüksək katalaz aktivliyi, temperatur və oksidləşdiricinin təsirinə qarşı yüksək davamlılığı müəyyən edilmişdir [2, 4].
2. Tsikloheksanın hidrogen peroksidlə per-FTPhPFe³⁺OH/Al₂O₃ üzərində heterogen katalitik monooksidləşməsi reaksiyasının kinetik qanunauyğunluqlarının təcrübi tədqiqi əsasında sistemdə baş verən iki reaksiya - katalaz və monooksigenaz reaksiyaların koherent-sinxronlaşdırılmış xarakteri göstərilmişdir [6, 13, 17].
3. Məqsədli məhsulların maksimum çıxımı üçün optimal şərait təyin edilmişdir: a) $\tau=14.67$ san kontakt müddətində, 130°C temperaturda, hidrogen peroksidin suda məhlulunun qatılığı 25%, C₆H₁₂:H₂O₂=1:1 molyar nisbətində tsikloheksanonun çıxımı 11% (tsikloheksanol – 8.3%) təşkil etmişdir. Monooksigenaz reaksiya

məhsullarına görə selektivlik 90%-dir (tsikloheksanona görə selektivlik 51%). b) $\tau=6.21$ san kontakt müddətində, 130°C temperaturda, hidrogen peroksidin suda məhlulunun qatılığı 25%, $C_6H_{12}:H_2O_2=1:1$ molyar nisbətində tsikloheksanolun çıxımı 13% (tsikloheksanon - 4.3%) təşkil etmişdir. Monooksigenaz reaksiya məhsullarına görə selektivlik 99%-dir (tsikloheksanola görə selektivlik 75%) [17, 19, 21, 23].

4. Biomimetik katalizator səthində tsikloheksanın tsikloheksanol, tsikloheksanon və tsikloheksenə çevrilmə proseslərinin rabitələrin zəncirvari paylanması (RZP) prinsipi əsasında mexanizmləri təqdim olunmuşdur və bu mexanizmdə oksidləşdirici-reduksiyaedici və turşu-əsas mexanizmlərin vəhdəti təsvir olunmuşdur [17, 19].
5. Tsikloheksanolun hidrogen peroksidlə per-FTPhPFe³⁺OH/Al₂O₃ biomimetik katalizatoru üzərində oksidləşməsi prosesi aparılmış reaksiyada tsikloheksanonun alınması müşahidə olunmamışdır. Əksinə yüksək çıxımla tsikloheksen alınmışdır. Bu, tsikloheksanın monooksidləşməsində tsikloheksanonun aralıq məhsul olan tsikloheksanoldan deyil, tsikloheksanon və tsikloheksanolun paralel reaksiyalar üzrə tsikloheksandan alınmasına dəlalət edir [21].
6. Tsikloheksan və onun törəmələrindən ibarət qarışıqın hidrogen peroksidlə biomimetik monooksidləşməsi prosesinin tədqiqi zamanı bioimitatorun bir komponentə qarşı yüksək seçiciliyi müəyyən edilmişdir [5, 10, 11, 15].
7. per-FTPhPFe³⁺OH/Al₂O₃ biomimetik katalizatoru üzərində tsikloheksanın hidrogen peroksidlə heterogen katalitik monooksidləşməsi prosesinin kinetik təhlili determinant tənliyi vasitəsilə aparılaraq reaksiyanın koherent-sinxron xarakteri bir daha təsdiq edilmişdir [24].

Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı elmi işlərdə əks olunmuşdur:

1. Aghamammadova, S., Nagieva, I., Gasanova, L. [et al.]. Oxidation of cyclohexane by hydrogen peroxide on heterogeneous biomimetic catalyst // 10th Congress on Catalysis Applied to Fine Chemicals, – Turku, Finland: – 16-19 June, – 2013, – p. 50.
2. Aghamammadova, S., Nagieva, I., Gasanova, L. [et al.]. Biomimetic catalysts for catalase, peroxidase and monoxygenase reactions // XI European Congress on Catalysis, – Lyon, France: – 1-6 September, – 2013, – poster 2-T6-269.
3. Гасанова, Л.М., Нагиева, И.Т., Агамамедова, С.А. Окисление циклогексана пероксидом водорода на биомиметическом катализаторе // Akademik M.F.Nağıyevin 105 illiyinə həsr olunmuş elmi konfransın materialları, – Bakı: – 2013, I cild, – s. 58-60.
4. Nagiev, T., Gasanova, L., Aghamammadova, S. [et al.]. Heterogenous bioimitators of catalase reaction // 34th International Conference on Solution Chemistry, – Prague, Czech Republic: – 30th August – 3rd September, – 2015, – P42, – p. 34.
5. Ağaməmmədova, S.A. Tsikloheksanın hidrogen peroksidlə oksidləşməsi prosesində biomimetik katalizatorun seçiciliyinin tədqiqi // Academic Science Week – 2015 International Multidisciplinary Forum, – Baku: – 2-4 November, – 2015, – p. 108-110.
6. Aghamammadova, S., Nagieva, I., Gasanova, L. [et al.]. Kinetics and Mechanism of the Reaction of Coherently Synchronized Oxidation and Dehydrogenation of Cyclohexane by Hydrogen Peroxide // 2016 APCBEES Rome Conference Abstract, – Rome, Italy: – 1-3 February, – 2016, – B0017 Presentation 6, – p. 45.
7. Aghamammadova, S., Nagieva, I., Gasanova, L. [et al.]. Kinetics and Mechanism of the Reaction of Coherently Synchronized Oxidation and Dehydrogenation of Cyclohexane by Hydrogen Peroxide // MATEC Web of Conferences, 6th International Conference on Chemistry and Chemical Process (ICCCP 2016), – Rome, Italy: – 1-3 February, – 2016, Vol. 49, 01002, published by

8. Aghamammadova, S., Nagieva, I., Gasanova, L. [et al.]. The mechanism of oxidative conversion of cyclohexane on heterogeneous biomimetic catalyst // 22nd International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2016, – Prague, Czech Republic: – 27-31 August, – 2016, – P3. – p. 38
9. Nagiev, T., Gasanova, L., Aghamammadova, S. [et al.]. Hydrogen peroxide dissociation on sustainable biomimetic catalysts // 6th EuCheMS Chemistry Congress, – Seville, Spain: – 11th-15th September, – 2016, Congress Program, Short Oral, Abstract 723.
10. Агамамедова, С.А., Гасанова, Л.М., Нагиев. Т.М. Избирательное действие биомиметического катализатора в процессе окисления пероксидом водорода // M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-Üzvi Kimya İnstitutunun 80 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfransının MATERIALLARI, – Bakı: – 15-16 noyabr, – 2016, – s. 273-274.
11. Агамамедова, С.А. Избирательное действие биомиметического катализатора в процессе окисления пероксидом водорода / С.А.Агамамедова, Л.М.Гасанова, Т.М.Нагиев // Азербайджанский Химический Журнал, – Баку: – 2016. №4, – с. 19-23.
12. Aghamammadova, S.A. Kinetics and Mechanism of the Reaction of Coherently Synchronized Oxidation and Dehydrogenation of Cyclohexane by Hydrogen Peroxide / S.Aghamammadova, I.Nagieva, L.Gasanova [et al.] // International Journal of Engineering Research and Application, – 2017. Vol. 7, №2, – p. 36-40.
13. Aghamammadova, S., Nagieva, I., Gasanova, L. [et al.]. Coherently Synchronized Oxidation of Cyclohexane by Hydrogen Peroxide on Biomimetic Catalyst per-FTPhPFe(III)OH/Al₂O₃ // EUROPACAT 2017. 13th European Congress on Catalysis – A bridge to the future, – Florence, Italy: – 27-31 August, – 2017, Book of Abstracts.
14. Aghamammadova, S.A. Coherently synchronized oxidation and dehydrogenation of cyclohexane by hydrogen peroxide /

- S.A.Aghamammadova, I.T.Nagieva, L.M.Gasanova [et al.] // Azerbaijan Chemical Journal, – Baku: – 2017. №3, – s. 6-11.
15. Aghamammadova, S., Nagieva, I., Gasanova, L. [et al.]. Selectivity of a biomimetic catalyst in the process of oxidation of cyclohexane by hydrogen peroxide in the mixture with its derivatives // 1st International Conference on Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, – Budapest, Hungary: – 6-9 June, – 2018, p. 55-56.
 16. Aghamammadova, S., Nagieva, I., Gasanova, L. [et al.]. Mechanism of biomimetic monooxidation of cyclohexane by hydrogen peroxide // 9th World Congress on Green Chemistry and Technology, – Amsterdam, Netherlands: – 17-19 September, – 2018, – p. 64.
 17. Aghamammadova, S.A. Coherent-Synchronized Biomimetic Monooxidation of Cyclohexane by Hydrogen Peroxide / S.A.Aghamammadova, I.T.Nagieva, L.M.Gasanova [et al.] // Journal of Physical Chemistry A, – Moscow: – 2018. Vol. 92, №12, – p. 2455-2463.
 18. Агамамедова, С.А., Нагиева, И.Т., Гасанова, Л.М. Механизм реакции когерентно-синхронизированного окисления циклогексана пероксидом водорода на биомиметике $\text{reg-FTPPhPFe(III)OH/Al}_2\text{O}_3$ // Akademik M.Nağıyevin 110 illiyinə həsr olunmuş “Nağıyev qıraətləri” elmi konfransının materialları, – Bakı, – 2018, – s. 154.
 19. Aghamammadova, S.A. Catalytic Monooxidation of Cyclohexane by Hydrogen Peroxide in Gas-phase / Sariyya Aghamammadova, Inara Nagieva, Latifa Gasanova [et al.] // The Journal of Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, – 2019. Vol. 126, №2, – p. 701-715.
 20. Aghamammadova, S., Nagieva, I., Gasanova, L. [et al.]. Selectivity of the Iron (III) Porphyrin Catalyst in the Monooxidation Reaction of Cyclohexane by Hydrogen Peroxide // 50th General Assembly & 47th IUPAC World Chemistry Congress, – Paris, France: – 5-12 July, – 2019, – P.1309.
 21. Aghamammadova, S.A. Peculiarities of Cyclohexane Oxidation

Mechanism by Means of “Green Oxidizer” Hydrogen Peroxide on per-FTPhPFe³⁺OH/Al₂O₃ // – Baku: Chemical Problems, – 2020. Vol. 18, №1, – p. 20-25.

22. Aghamammadova, S., Nagieva, I., Gasanova, L. [et al.]. Heterogeneous biomimetic catalyst for oxidation of cyclohexane // 5th International Conference on Bioinspired and Biobased Chemistry and Materials, – Nice, France: – 12-14 October, – 2020, VIRTUAL
23. Aghamammadova, S.A. Mechanism of biomimetic oxidation of cyclohexane to cyclohexanone by hydrogen peroxide // – Baku: Azerbaijan Chemical Journal, – 2021. №1, – p. 61-66.
24. Агамамедова, С.А., Нагиева, И.Т., Гасанова, Л.М. [и др.]. Биомиметическое монооксидирование циклогексана пероксидом водорода // РОСКАТАЛИЗ IV Российский Конгресс по Катализу, – Казань, Россия: – 20-25 сентября, – 2021, – с. 568-569.



Dissertasiyanın müdafiəsi 13 iyun 2024-cü il tarixində saat 10⁰⁰- da Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.15 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: Az 1143, Azərbaycan Respublikası, Bakı şəhəri, H.Cavid prospekti, 113

Dissertasiya ilə Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyaları Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun rəsmi internet saytında (www.kqkiamea.az) yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat 13 may 2024-cü il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 07.05.2024

Kağızın formatı: 60x84^{1/16}

Həcm: 38 851 simvol

Tiraj: 100