

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

3d-keçid metalların molekulyar oksigenlə kompleks birləşmələrinin sintezi, quruluşu və xassələri

İxtisas: 2303.01 - “Qeyri-üzvi kimya”

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Zəhra Elxan qızı Bayramova**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün
təqdim olunmuş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı-2021

Dissertasiya işi Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universitetinin "Kimya və qeyri-üzvi maddələrin texnologiyası" kafedrasının laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər: kimya üzrə elmlər doktoru, professor
Minirə Məhəmməd Əli qızı Ağahüseynova

Rəsmi opponentlər: AMEA-nın həqiqi üzvü, akademik
Əjdər Əkbər oğlu Məcidov
kimya elmləri doktoru, professor
Sevinc Rafiq qızı Hacıyeva
kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent
Asaf Cəlal oğlu Quliyev

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

Dissertasiya şurasının sədri: k.e.d., akademik



Dilqəm Bəbir oğlu Tağıyev

Dissertasiya şurasının elmi katibi: k.ü.f.d., dosent



Ülviyyə Əhməd qızı Məmmədova

Elmi seminarın sədri: k.e.d., professor



Akif Şıxan oğlu Əliyev

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi: Oksigenin aktivləşməsi və metal komplekslər ilə homogen katalitik oksidləşmə mövzusu son 20 il ərzində diqqət mərkəzindədir. Molekulyar oksigeni əlaqələndirən üzvi liqandlar ilə keçid metalların kompleks birləşmələri həddən artıq vacib xüsusiyyətlərə malikdir. Kompleks birləşmələrin bu növü maddələrin oksidləşmə reaksiyalarında oksidləşdirici agent kimi istifadə olunması nöqtəyi-nəzərindən olduqca perspektivlidir.

Bu mövzunun beynəlxalq konfranslarda və simpoziumlarda bioüzvi və koordinasiya kimyanın, həmçinin katalizin müxtəlif aspektlərindən iştirakına böyük maraq göstərilir. Molekulyar oksigenin aktivləşməsi mövzusunə həsr olunmuş elmi tədqiqatların sayı durmadan artır.

Molekulyar oksigenin kompleks əmələ gətirməsi, bir sıra heterogen katalitik oksidləşmə, kompleks birləşmələrin avtooksidləşmə proseslərində, eləcə də, biokimyəvi proseslərdə baş verə bilər. Belə proseslərdə, çox zaman, oksigen daşıyıcılarının təsir mexanizmi və funksiyaları homogen modellərin köməyi ilə aydınlaşdırılır. Model obyekt kimi, əksər hallarda molekulyar oksigeni rabitələndirə bilən keçid metalların kompleksləri istifadə olunur. Oksigeni birləşdirmə və fəallaşdırmağa qadir koordinasiyalı birləşmələr vacib sənaye məhsullarının alınması reaksiyalarının katalizatorları kimi xidmət göstərə bilərlər.

Xətti katalizatorlarla yanaşı təbii fermentlərin xassələrini imitasiya edən tsiklik biokatalizatorlar-metalporfirin birləşmələri olduqca böyük maraq kəsb edir. Metalporfirinlərin neftkimyəvi proseslərdə katalizator kimi istifadəsi böyük elmi-texniki aktuallıq qazanır. Son 25 il ərzində sintetik metalporfirinlər alınmış və onların müxtəlif xassələri öyrənilmişdir. Sintetik metalporfirin komplekslərindən fərqli olaraq, neftdən ayrılmış metalporfirinlər karbohidrogenlərdə və neftin karbohidrogen fraksiyasında olduqca yaxşı həll olur.

Belə oksigenli kompleks birləşmələr intensiv tədqiq olunur və onlara maraq böyükdür. Ədəbiyyat materiallarının təhlilindən görünür ki, oksigenin aktivləşməsinə həsr olunan məlumatlar çox azdır. Bu kompleks birləşmələrin məhlulda xassələri isə praktiki olaraq öyrənilməmişdir.

Tədqiqatın obyektı və predmeti: təqdim olunan dissertasiya işində 3d-keçid metallar əsasında üzvi liqandlarla iki növ-xətti və tsiklik oksigenli kompleks birləşmələri sintez olunmuşdur, onların quruluşu və doymamış karbohidrogenlərin maye fazalı oksidləşməsi reaksiyasında katalitik xassələri öyrənilmişdir.

Beləliklə, 3d-keçid metalların xətti və tsiklik molekulyar oksigenli kompleks birləşmələri karbohidrogenlərin oksidləşməsi reaksiyası üçün effektiv və selektiv katalizatorlar olması müəyyənləşdirilmişdir.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri: Təqdim olunan dissertasiya işinin əsas məqsədi 3d-keçid metallarının molekulyar oksigenlə yeni kompleks birləşmələrinin sintezi üçün optimal şəraitin seçilməsi, müxtəlif fiziki-kimyəvi metodlardan istifadə etməklə alınan komplekslərin quruluşlarının öyrənilməsi, fiziki-kimyəvi xassələrinin tədqiqi, oksidləşmə reaksiyalarında katalitik aktivliyinin yoxlanılması və onların tətbiq sahələrinin müəyyənləşdirilməsidir.

Tədqiqat metodları: 3d-keçid metallarının molekulyar oksigenlə xətti və tsiklik quruluşlu kompleks birləşmələrinin sintez edilmişdir. Alınmış kompleks birləşmələrin identifikasiyası üçün və onların quruluşunun tədqiqi üçün müasir fiziki-kimyəvi analiz metodlarından (element analizi, İQ-, elektron udma spektroskopiyası, EPR, NMR) istifadə olunmuşdur.

Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar: Qarşıya qoyulan məqsədə nail olmaq üçün aşağıdakı məsələlər həll edilmişdir.

- 3d-keçid metalların molekulyar oksigenli kompleks birləşmələrinin sintez üsulları işlənib hazırlanmışdır.
- Sintez olunmuş oksigenli kompleks birləşmələrin tərkibi, quruluşu və fiziki-kimyəvi, o cümlədən spektroskopik xassələri müəyyən edilmişdir.

- Sintez olunmuş oksigenli komplekslərin alkenlərin oksidləşməsi reaksiyasında katalitik xassələri öyrənilmişdir.
- 3d-keçid metalların xətti molekulyar oksigenli kompleks birləşmələri ilə yanaşı tsiklik kompleks birləşmələri sintez edilmiş və katalitik aktivliyi öyrənilmişdir.
- 3d-keçid metalların kompleks birləşmələrin qeyri-üzvi (SiO_2) və üzvi (stiroil-divinilbenzol sopolimeri) daşıyıcılar üzərinə immobilizasiya edilmişdir.

Tədqiqatın elmi yeniliyi: Mülayim şəraitdə, ekoloji təmiz oksidləşdiricilər ilə doymamış karbohidrogenlərin selektiv mayefazalı oksidləşməsi üçün 3d-keçid metallar əsasında 2 növ sistem işlənmişdir. 1-ci növ sistem keçid metalların xətti metalkomplekslərə, 2-ci növ metalporfirin katalizatorlara əsaslanmış və bu birləşmələr alkenlərin molekulyar oksigenlə oksidləşməsində effektiv katalizatorlardır. Bu sistemlərin istifadəsinə əsaslanan, oksigen saxlayan məhsulların - ketonlar və oksiranların alınmasının yeni üsulları işlənmişdir.

İlk dəfə olaraq 3d-keçid metalların molekulyar oksigenli kompleks birləşmələrinin sintezi həyata keçirilmiş, müxtəlif fiziki-kimyəvi üsullardan istifadə etməklə alınan komplekslərin tərkibi və quruluşu öyrənilmiş, oksidləşmə reaksiyalarında katalitik aktivliyi təyin olunmuşdur. İş əsasında İ 2018 0032 nömrəli Azərbaycan Respublikasının Patenti alınmışdır. Yeni 19 3d-keçid metalların molekulyar oksigenlə xətti kompleks birləşmələrinin və 7 tsiklik metalporfirin komplekslərinin sintezinin optimal şəraiti işlənib hazırlanmışdır. Koordinasiya zamanı molekulyar oksigenin aktivləşməsi faktı müəyyən edilmişdir.

Təyin olunmuşdur ki, oksigen molekulunun sərbəst haldan koordinasiya halına keçməsi zamanı elektron sıxlığının yenidən paylaşılması molekulun reaksiya qabiliyyətinin dəyişməsinə səbəb olur.

Xətti metalkomplekslərlə yanaşı tsiklik porfirin kompleksləri alınmış, onların oksigenli kompleksləri öyrənilmişdir. Ağır neft konsentratı və neft məhsullarından metalporfirinlərin ayrılmasının yüksək effektivliyi metodu işlənib hazırlanmışdır. Neft konsentratı

əsasında metala görə fərdi keçid metalların porfirin komplekslərinin alınması 2 üsulla işlənmişdir: fazalararası katalizə əsaslanan və porfirin tsiklində metalın hidrogen atomu ilə dəyişmə reaksiyasına əsaslanan üsullar. Xətti metalkomplekslərdən fərqli olaraq tsiklik komplekslər molekulyar oksigeni dönmən birləşdirmək qabiliyyətinə malikdir. Bu birləşmələrin mükəmməl xüsusiyyəti sonradan daxili sferasında supramolekulyar aniona O_2^{2-} keçə bilən molekulyar oksigeni adsorbsiya etmək qabiliyyətidir. Anion yüksək aktivliyi ilə aşağı temperaturda karbohidrogenləri uyğun spirt, keton və s. oksigen saxlayan üzvi birləşmələrə qədər oksidləşdirir.

3d-keçid metalların molekulyar oksigenli komplekslərinin olefinlərin (etilen, propilen və butilen) oksidləşmə reaksiyalarında katalitik aktivliyi öyrənilmişdir və onların alkenlərin oksidləşməsində yüksək aktivlik göstərmələri müşahidə olunmuşdur. Aparılmış təcrübələr və alınmış nəticələr bu birləşmələrin yeni, səmərəli, effektiv və selektiv katalizatorlar olduğunu sübut etmişdir.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti: Aparılmış tədqiqatın nəticəsində molekulyar oksigenli keçid metalların koordinasiya birləşmələrinin iştirakında alkenlərin oksidləşməsi müəyyən edilmişdir. Butenin metiletilketona qədər oksidləşmə reaksiyasını yüksək çıxım $\alpha=96-98\%$, mülayim şərait (aşağı temperatur $t=60-80^{\circ}C$, atmosfer təzyiqi) və məhsulun selektivliyi $S=98-99\%$ ilə aparmağa imkan verən aktiv katalizatorlar təklif olunmuşdur. Xətti və tsiklik liqandlı 3d-keçid metalların oksigenli kompleks birləşmələri oksigen daşıyıcıları ola bilərlər və bu birləşmələr olefinlərin oksidləşməsində effektiv katalizator kimi istifadə olunmaqla reaksiyanı mülayim şəraitdə aparmağa imkan verir.

Aprobasiyası və tətbiqi: Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı Respublika və Beynəlxalq konfranslarda məruzə edilmiş və müzakirə olunmuşdur. Третья Всероссийская Научная конференция (с международным участием): «Успехи синтеза и комплексообразования». (Москва, 2014), «Менделеев-2014» VIII Всероссийская конференция с международным участием молодых ученых по химии (Санкт-Петербург, 2014), Ümummilli

Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 91-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların “Kimyanın aktual problemləri” VIII Respublika Elmi Konfransı (Bakı, 2014), Professor A.Ə.Verdizadənin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş “Üzvi reagentlər analitik kimyada” II Respublika konfransının materialları (Bakı, 2014), XXVI Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Казань, 2014), 12th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XII (Russia, 2015), Akademik T.N.Şahaxtinskiyin anadan olmasının 90 illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfrans, Akad. M.F.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu (Bakı, 2015), International Congress on Heterocyclic Chemistry «Kost -2015» dedicated to 100 years anniversary of professor Alexei Kost., Lomonosov Moscow State University (Moscow, 2015), XXIX Научно-техническая конференция «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии». «РЕАКТИВ–2015» (Новосибирск, 2015), “Koordinasion birləşmələr kimyası” adlı VI Respublika elmi konfransının materialları, Bakı Dövlət Universiteti (Bakı, 2015), Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России (Москва, 2016), International Conference “Global Science and Innovation” (USA.Chicago, 2016), Международная научно-практическая конференция, Евразийский Союз Ученых (ЕСУ) (Москва, 2016), XII Международная научно-практическая конференция “Advances in Science and Technology” (Москва, 2018), Beynəlxalq elmi konfrans “Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri” (Gəncə, 2018), Abstracts of scientific conference “Nagiyev readings” dedicated to the 110th anniversary of academician M.Nagiyev (Bakı, 2018), Международная научно-практическая конференция «Инновативные перспективы развития нефтепереработки и нефтехимии» (Баку, 2018), Beynəlxalq elmi konfrans international scientific conference “Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri” (Gəncə, 2019), XX Международная научно-практическая конференция «Российская наука в современном мире» (Москва, 2019), Ümummillî lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 96-cı

ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların “Kimyanın aktual problemləri” XIII Beynəlxalq elmi konfransı (Bakı, 2019), The international Scientific Conference “Actual problems of modern chemistry” (Baku, 2019).

Dissertasiya işinin mövzusunə aid 36 elmi əsər çap olunmuşdur, onlardan 1 ixtira patenti, 15 elmi məqalə (10 xarici və 5 yerli) və 20 konfrans-simpozium məruzələrinin tezisidir. Dissertasiya işinin nəticələrinə əsasən 3 məqalə həmmüəllifsiz çap olunmuşdur.

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı: Dissertasiya işi Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universitetinin “Kimya və qeyri-üzvi birləşmələrin texnologiyası” kafedrasının laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Dissertasiyanın giriş hissəsində təqdim olunan mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi, tədqiqatın obyektinə və predmetinə, məqsəd və vəzifələri, tədqiqat metodları, müdafiyyə çıxarılan əsas müddəalar, tədqiqatın elmi yeniliyi, nəzəri və praktiki əhəmiyyəti, işin aprobeasiya və tətbiqi göstərilmişdir.

Birinci fəsildə oksigenin aktivləşdirilməsi, mövcud molekulyar oksigenli koordinasiya birləşmələri, onların quruluşu və xassələri, dioksigenli metal-komplekslər iştirakında gedən oksidləşmə reaksiyaları, karbohidrogenlərin oksidləşməsi haqqında ədəbiyyat materialları müqayisəli şəkildə şərh edilmişdir. Araşdırmalar göstərdi ki, 3d-keçid metalların molekulyar oksigenlə həm xətti, həm də tsiklik quruluşlu kompleks birləşmələri alkenlərin oksidləşməsi reaksiyasında daha perspektivli katalizatorlardır.

Təbii bərpa olunan və əlverişli oksidləşdirici, bir çox hallarda təbii məhsul – suyun əmələ gəlməsinə gətirib çıxaran molekulyar oksigen (dioksigen O₂) bütün oksidləşdirici agentlərlə müqayisədə ideal hesab edilsə də, sənaye proseslərində oksidləşdirici kimi molekulyar oksigenin geniş istifadəsinə triplet təbiəti mane olur, belə

ki, molekulları sinqlet olan əksər reduksiyaedicilər ilə qarşılıqlı təsiri zamanı çox yüksək potensial baryerlər meydana çıxır.

Oksigenin reaksiya qabiliyyətinin artırılması yollarından biri, onun "kimyəvi aktivləşdirilməsi"dir. Xüsusi hal kimi, keçid metallarının komplekslərində fiksə olunmasıdır. Ehtimal edilir ki, komplekslərin böyük valentlik imkanları hesabına, aktivləşdirilmiş molekul mülayim şəraitdə reaksiya göstərmək qabiliyyətindən əlavə, substrata münasibətdə müəyyən selektivliyə malik ola bilər.

Ədəbiyyat məlumatlarının analizi göstərir ki, molekulyar oksigenin rabitələnməsi, kiçik molekulların aktivləşdirilməsi, koordinasiya birləşmələrin katalitik xassələri, karbohidrogenlərin katalitik oksidləşməsi və oksigenli komplekslərin reaksiya qabiliyyətinə aid işlər mövcuddur. Buna baxmayaraq, molekulyar oksigenin fiksasiyası və aktivləşmə prinsiplərinə hələ də mükəmməl aydınlıq gətirilməmişdir.

Molekulyar oksigenin kompleks əmələ gətirməsi bir sıra heterogen katalitik oksidləşmə, kompleks birləşmələrin avtooksidləşmə və eləcə də, biokimyəvi proseslərdə baş verə bilər. Belə proseslərdə, oksigen daşıyıcılarının təsir mexanizmi və funksiyaları homogen modellərin köməyi ilə aydınlaşdırılır. Belə hallarda model obyekt kimi, molekulyar oksigeni əlaqələndirə bilən keçid metallarının kompleksləri götürülür.

Dissertasiya işində 3d-keçid metalların oksigenli komplekslərinin sintezi, onların quruluşunun və karbohidrogenlərin oksidləşmə reaksiyalarında reaksiya qabiliyyətinin öyrənilməsinə dair məlumatlar verilmişdir.

İkinci fəsildə ilkin reagentlər, onların xüsusiyyətləri, eksperimental texnika, istifadə olunmuş tədqiqat metodları (element analiz, İQ-,UB-, elektron və EPR spektroskopiya, NMR) haqqında qısa məlumat və 3d-metal komplekslərin molekulyar oksigenli birləşmələrinin sintez metodikası verilmişdir. 19 yeni 3d-keçid metalların molekulyar oksigenlə xətti quruluşlu kompleks birləşmələrin sintezinin optimal şəraiti işlənib hazırlanmışdır.

Heterogen katalizatorlar üçün xarakterik olan çoxdəfəli istifadə oluna bilmə imkanları ilə homogen metalkomplekslərin

aktivliyini özündə birləşdirən katalitik sistemlərin yaradılması xüsusi maraq doğurur. Heterogen katalizatorlara xarakterik olan təkrarən istifadə oluna bilmə qabiliyyəti, yüksək aktivliyə malik, yüksək effektivli katalizatorların yaradılmasının yollarından biri homogen metalkompleks katalizatorlarının bərk daşıyıcılarda immobilizasiyasıdır. Məhz bu səbəbdən, sintez olunmuş 3d-keçid metalların molekulyar oksigenli kompleks birləşmələrinin heterogenləşdirilməsi məqsədilə bir sıra nümunələr sintez olunmuşdur (cədvəl 1).

Cədvəl 1
Heterogenləşmiş katalizator iştirakında MEK-in çıxımı

№	Katalizatorun miqdarı, %	Daşıyıcının həcmi, ml	MEK çıxımı, %
1	17,8	80	83,6
2	20	70	85,5
3	23	60	85
4	28,5	50	87
5	35	40	69

Üçüncü fəsildə 3d-keçid metalların kompleks əmələgətirmə yolu ilə molekulyar oksigenin aktivləşməsi mexanizmi verilmişdir. Alınmış kompleks birləşmələrin olefinlərin oksidləşməsi reaksiyasında effektiv katalizator rolu oynaması haqqında məlumatlar öz əksini tapmışdır. 3d-keçid metalların molekulyar oksigenli birləşmələrinin sintezi və metiletiketona (MEK) alınma reaksiyasında katalitik xassələrinin öyrənilməsindən bəhs edilmişdir.

Aparılan tədqiqatların məqsədi keçid metalların molekulyar oksigenlə kompleks birləşmələrin sintezi, kompleksəmələgəlmədə iştirak edən birləşmələrin xarakterinin müəyyən edilməsi, həmçinin molekulyar oksigenin dönən birləşmə qabiliyyətinin öyrənilməsi, alınmış komplekslərin mümkün tətbiq sahələrinin üzə çıxarılması təşkil edir. Tədqiqat obyektini kimi karbohidrogenlərin oksidləşmə reaksiyalarında katalizator qismində keçid metalların molekulyar oksigenlə kompleksləri götürülmüşdür.

Ekoloji və iqtisadi xarakterli kəskin tələblər MEK-un alınmasında çoxlu miqdarda tullantıların əmələ gəlməsinə səbəb olan mövcud çoxmərhələli prosesləri əvəz edən yeni texnologiyaları yaradılmasını diktə edir. Bu sahədə daha əlverişli xammal kimi n-buten və ekoloji cəhətdən təmiz oksidləşdirici kimi molekulyar oksigen və ya hidrogen peroksiddən istifadəyə əsaslanan metodlar daha böyük maraq kəsb edir. Nəzərə alsaq ki, MEK qiymətli sənaye məhsulu hesab olunur, ekoloji təhlükəsiz və iqtisadi cəhətdən əlverişli birmərhələli selektiv MEK alınmasını təmin edən səmərəli katalitik sistemlərə kəskin zərurət yaranır.

MEK-nun mövcud alınma üsulları aşağıdakı əhəmiyyətli çatışmamazlıqlar ilə xarakterizə olunur:

- çoxmərhələliliyi;
- sintez qovşağının aşağı işləmə effektivliyi, reaktorların aşağı məhsuldarlığı, yüksək enerji xərcləri;
- işlənmiş sulfat turşusunun qatılaşdırılması üsullarının işlənilməsi zamanı buxarlandırılan məhlulların korroziya aktivliyi, sulfat turşusu dumanının əmələ gəlməsi, həmçinin sulfat turşusunun parçalanması ilə əlaqədar olaraq müəyyən çətinliklər meydana gəlir;
- külli miqdarda çətin utilizasiya olunan məhsulların (polimerlər) əmələ gəlməsi;
- metiletiketona mürəkkəb ayrılma sistemi ilə.

Müasir sənayedə MEK-a böyük tələbat var. MEK mükəmməl həlledici kimi neft emalı və neft kimya sənayesində neft fraksiyalarının deparafinləşməsində, çap, audio və videokasetlərin və s. üçün mürəkkəb istehsalında geniş istifadə olunur. MEK-in dünya üzrə illik istehsalı 2020 ildə 5,2 mln.ton təşkil edir. Ona tələbat getdikcə artır və illik 7% təşkil edir. İndiki zamanda Rusiya və Azərbaycanda MEK istehsal olunmur və MEK-ə olan tələbat idxal hesabına ödənilir. MEK-in sənaye istehsalının olmaması ilk növbədə onun alınmasında effektiv texnologiyanın olmaması ilə izah edilir.

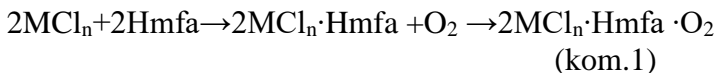
3d-keçid metalların üzvi liqandlarla kompleks birləşmələri çox mühüm xüsusiyyətlərə malikdir. Bu tip kompleks birləşmələr üzvi maddələrin oksidləşdirici reaksiyalarında oksidləşdirici agent

qismində istifadəsi baxımından böyük perspektivə malikdir. Məhz bu səbəbdən reaksiya qabiliyyətini artırmaq məqsədi ilə molekulyar oksigenin aktivləşməsi ideyası yarandı. Aktivləşdirilmiş molekulyar oksigen ideyası təbiətdən gəlmişdir və bir çox alimlər indidə bu sahədə işləyirlər.

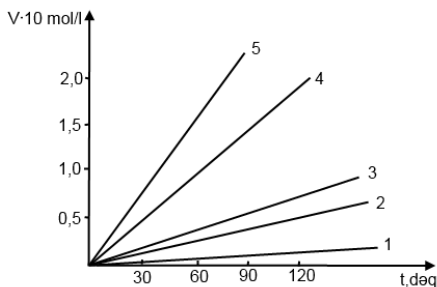
Müasir dövrdə bir çox ölkələrdə ketonları d-elementlərin xloridlərinin suda məhlulunun iştirakı ilə “Vaker-Shmidt” metodu ilə alkenlərin oksidləşməsi yolu ilə alırlar. Reaksiyanın gedişatında reaksiya məhsulundan ketonun alınması texnologiyasını çətinləşdirən əlavə məhsul kimi xlorüzvi birləşmələr alınır. Bu yüksək selektiv, bir mərhələli və mülayim şəraitdə gedən perspektivli metod hesab olunur. Propilenin oksidləşməsi prosesinin effektiv katalizatoru asetonun çıxımını 90%-ə çatdıran fosfor turşusu və fosformolibdenvanadiumlu heteropoliturşunun suda məhlullarıdır.

Təəssüf ki, buten-1 və yüksək alkenlərin bu katalitik sistemlərdə oksidləşməsi alkenlərin suda aşağı səviyyəli adsorbsiyası ilə əlaqədar olaraq qənaətbəxş olmayan məhsulun çıxımı ilə müsbət olunur. Bununla əlaqədar tərəfimizdən aparılmış tədqiqatlar məhsulların yüksək çıxımı ilə yuxarı alkenlərin oksidləşməsini selektiv aparmağa imkan verən, makrotsiklik liqandlı metalkomplekslərin xassələrinə oxşayan sadə katalitik sistemləri tapmaq istiqamətində qoyulmuşdur. Bununla əlaqədar olaraq tərəfimizdən əsas məhsulların çıxımını artıran, yüksək alkenlərin selektiv oksidləşməsini həyata keçirməyə imkan verən, təbii metalkomplekslərin xassələrini imitasiya edən sadə katalitik sistemlərin tapılması məqsədilə tədqiqatlar aparılmışdır.

Katalizator qismində Cu(I) və Pd(II) keçid metallarının fosforüzvi birləşmələri fosfor turşusunun törəməsi hesab edilən, hmfa-heksametilfosforamid kimi göstərilən trisdimetilamin fosfin oksid ilə kompleksləri götürülmüşdür. Sintez olunmuş d-keçid metalların xloridlərinin amid komplekslərinin oksigeni absorbsiya dərəcəsi tədqiq edilmişdir (şəkil 1).

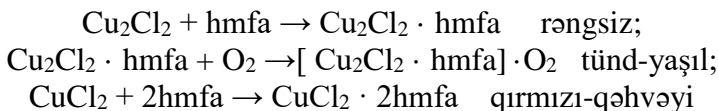


M=Cu(I), Cr(II), Fe(II),Co(II),V(III).



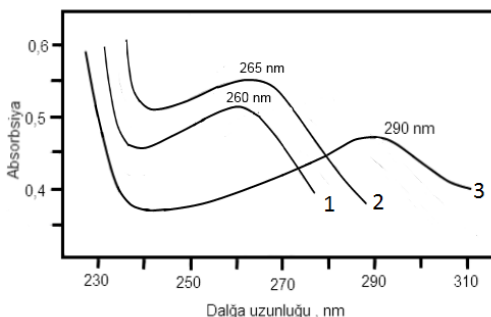
Şəkil 1. T=20⁰C-də MCl_n·Hmfa kompleksi vasitəsilə oksigenin udulması (V,mol/l): 1-Cr (II); 2-V(III); 3- Co(II); 4- Fe(II); 5-Cu(I)

Müəyyən olunmuşdur ki, birvalentli mis duzu CuCl·hmfa-da həll olaraq (t_{ərm}=70⁰C, t_{qay}= 230⁰C, 760 mm.c.süt.) oksigeni koordinasiya etməklə stabil oksigenli kompleks (CuCl·hmfa)₂·O₂ əmələ gətirmək qabiliyyətli uyğun CuCl·hmfa kompleksi əmələ gətirir.



Cu(I) kompleks məhlulu (əyri 1) və oksigen udmuş kompleks məhlulunun (əyri 2) spektrləri Cu(II) kompleksi məhlulunun (əyri 3) spektrlərindən kəskin fərqlənir. 265 nm-də maksimum udulma oksigenli kompleksin əmələ gəlməsini sübut edir (şəkil 2).

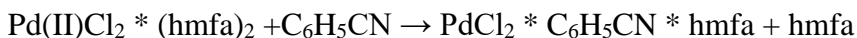
Bu oksigenli kompleksin özünəməxsus xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, hətta qızdırılma zamanı koordinə olunmuş oksigen kompleksdən qopmur, yəni absorbsiya dönməyəndir.



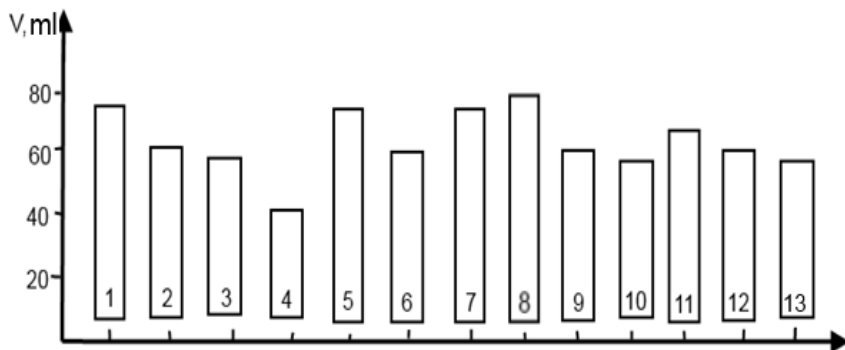
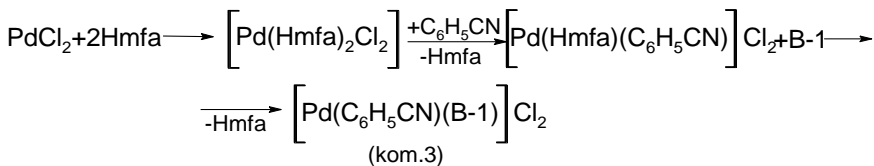
Şəkil 2. Mis kompleks məhlulunun UB-udulma spektri

Metiletilketon (MEK) oksigenli kompleksin əmələ gəlməsi nəticəsində aktivləşən, bilavasitə rabitələnen oksigen ilə buten-1-in oksidləşməsindən alınır və əgər ki, buten-1 (B-1) kompleksinin əmələ gəlməsi nəticəsində buten-1 aktivləşərsə oksidləşmə reaksiyasının aşağı temperatur və təzyiqdə həyata keçirmək mümkün olar. Buna görə tədqiqatlar müxtəlif palladium qrup keçid metalların kompleksləri ilə aparılmışdır. Tərəfimizdən sintez olunmuş komplekslərin B-1-i absorbsiya qabiliyyəti öyrənilmişdir.

Buten-1-in $Zn(II)Cl_2$, $Cu(II)Cl_2$ və $Pd(II)Cl_2$ kompleksləri ilə absorbsiyasının kinetik qanunauyğunluqlarının öyrənilməsi palladiumun heksametilfosforamid-hmfa və benzonitril kimi aproton həlledicilərlə əmələ gətirdiyi kompleksinin absorbsiya dərəcəsinin ən yüksək olduğunu göstərdi (şəkil 3).



Məlumdur ki, buten-1 aproton həlledicilərdə və bəzi komplekslərdə yaxşı həll olur. Ancaq ən yüksək absorbsiya qabiliyyəti hmfa və benzonitrilli palladium komplekslərindədir. Bu komplekslər otaq temperaturunda əmələ gəlir, sonrakı mərhələdə müxtəlif temperatur və zaman qiymətlərində ondan buten-1 keçirilir. Nəticədə bu qarşılıqlı təsirdən $(Pd(C_6H_5CN)(B-1))Cl_2$ kompleksi alınır.

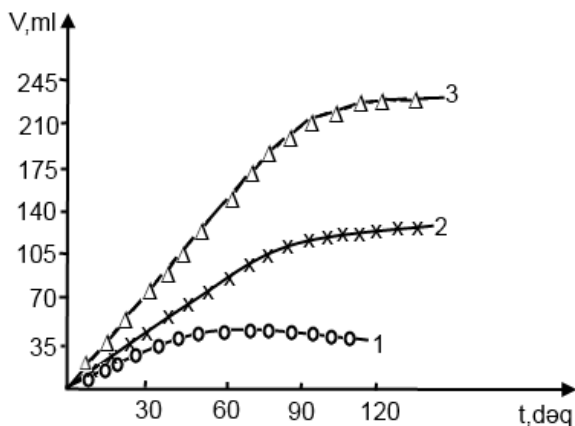


Şəkil 3. Otaq temperaturunda 120 dəq. ərzində B-1-in müxtəlif absorbentlərlə absorbsiya diaqramı. 1-Hmfa, 2-asetonitril (AN), 3-propionitril (PN), 4-benzonitril (BN), 5-PdCl₂ · Hmfa, 6-PdCl₂ · 2AN, 7-PdCl₂ · Hmfa · AN, 8-PdCl₂ · Hmfa · BN, 9-PdCl₂ · Hmfa · PN, 10- CuCl₂ · Hmfa · AN, 11- ZnCl₂ · Hmfa · AN, 12- ZnCl₂ · Hmfa · PN, 13- ZnCl₂ · Hmfa · BN

Buten-1-in palladiumlu kompleksinin absorbsiyasının kinetik qanunauyğunluqlarının öyrənilməsi temperaturun 60°C-yə və prosesin vaxtının 90 dəq.yə qaldırılması hesabına B-1-in udulmasının artdığını göstərdi (şəkil 4, əyri 3). Təcrübə tədqiqatları göstərdi ki, (Pd(C₆H₅CN)(hmfa))Cl₂ kompleksi buten-1 üçün ən yaxşı absorbent sayılır.

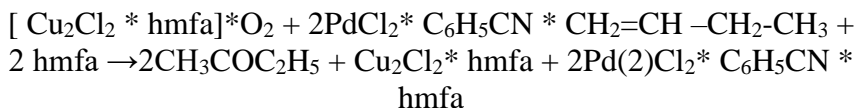
Beləliklə, Cu(I)Cl · hmfa və Pd(II)Cl₂ · C₆H₅CN · hmfa komplekslərinin binar sistemi kompleksəmələgətirici agent kimi təsir göstərən hmfa, benzonitril-C₆H₅CN və sulfolan-C₄H₈O₂S həlledicilərində həll olur, sonradan lazım olan qatılıqda oksigenli kompleks almaq məqsədilə alınan məhluldan hava və ya təmiz oksigen keçirilir, sistemdə qalan sərbəst oksigen artığı aradan

qaldırmaq məqsədilə qazsızlaşdırma prosesi aparılır və ya aktivləşmiş buten-1 kompleksinin əmələ gəlməsilə alınan məhluldan reaksiya substratı kimi B-1-i keçirilir.

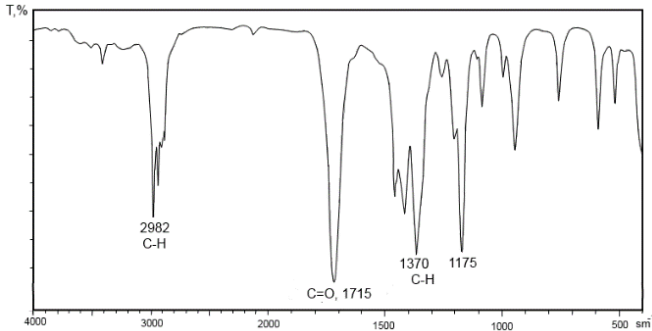


Şəkil 4. PdCl₂ · Hmfa · C₆H₅CN kompleksi ilə B-1-in udulma kinetikasi; 1-20⁰C, 2-40⁰C, 3- 60⁰C

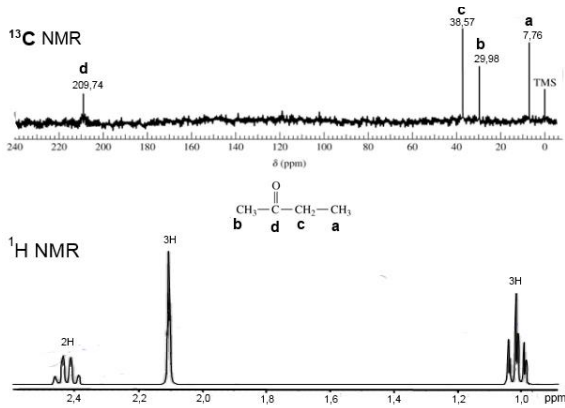
Nəticədə aktivləşmiş buten-1 korrdinasiya olunmuş aktivləşmiş oksigenlə oksidləşir və oksigenli kompleksdən əsas məhsul olan-MEK alınır. Bu oksidləşmə reaksiyasını aşağıdakı kimi göstərmək olar:



Alınmış məhsulun identifikasiya İQ-spektroskopiya və NMR metodları ilə təsdiqlənmişdir. Spekrtdə 1715 sm⁻¹ dalğa uzunluğuna malik keton (C=O) qrupuna uyğun spektr müşahidə edilmişdir (şəkil 5). Daha sonra alınmış məhsulun quruluşunun təsdiqlənməsi məqsədilə NMR metodu ilə analiz edilmişdir (şəkil 6).

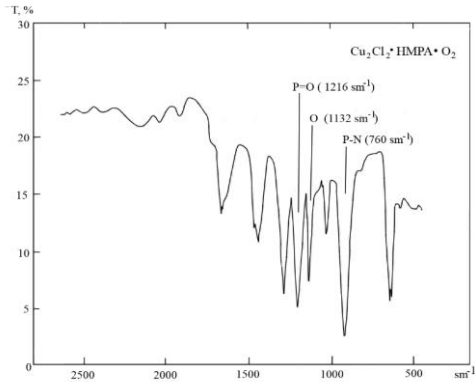
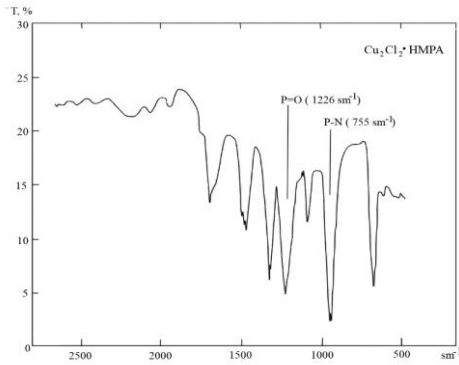
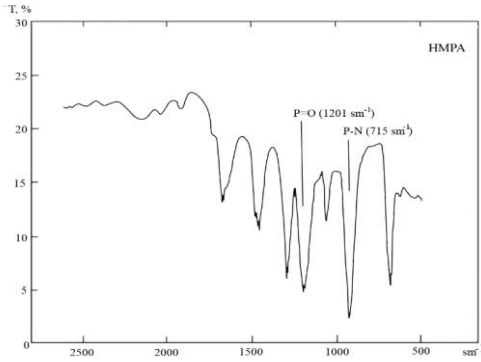


Şəkil 5. Metiletilketonun İQ- spektri



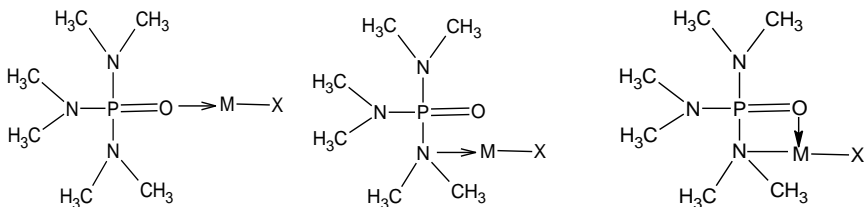
Şəkil 6. Metiletilketonun NMR spektri

Nəticələr göstərdi ki, metiletilketona (MEK) görə yüksək selektivlik bütün 50-100⁰C temperatur intervalında müşahidə olunur. Praktiki nöqteyi-nəzərindən 70-80⁰C temperatur intervalı, zaman 145 dəq., M(kom.3):M(kom.2)=2:1 nisbəti, həlledici-hmfə reaksiyanın aparılması üçün daha əlverişlidir. B-1-in konversiyası 99%, MEK-ə görə selektivlik 98% təşkil etmişdir. Keçid metal ionu ilə molekulyar oksigenin koordinasiyası komplekslərin İQ-spektrlərində dəyişikliyə səbəb olan, elektronların metaldan dioksigen liqandına (O₂) (və ya əksinə) keçidi nəticəsində baş verən oksidləşmə-reduksiya prosesinə bənzədilir (şəkil 7).



Şəkil 7. Hmfa, $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{Hmfa}$, $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{Hmfa} \cdot \text{O}_2$ birləşmələrinin İQ spektrləri

Heksametilfosforamid-hmfa ambident liqandır. Belə ki, metal ionu ilə PO qrupunun oksigeni və ya azot hesabına rabitələnir. Molekulyar Hmfa və keçid metalların xlorid komplekslərinin İQ-spektrlərinin müqayisəsi göstərir ki, Cu(I) və Fe(II) təsiri ilə Hmfa koordinasiyası nəticəsində $\nu(\text{P}=\text{O})$ - və $\delta(\text{PN})$ - tezliklərinin qarışması baş verir.

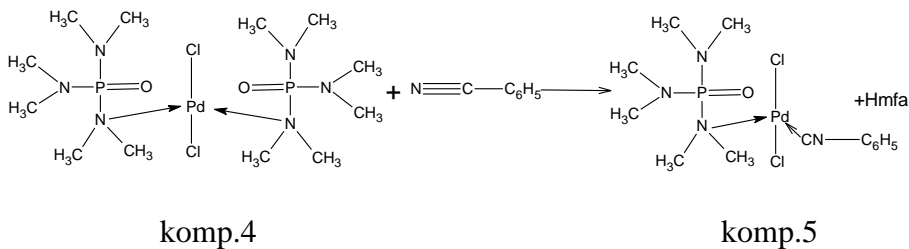


Bu zaman (5 sm^{-1} fərqində) güclü sürüşmənin baş verməsi müşahidə olunur. Bu azot və metal ionu arasında dativ rabitənin əmələ gəlməsini göstərir. Digər tərəfdən $\nu(\text{P}=\text{O})$ tezliyi Hmfa molekuluna nisbətən yüksəkdir. Bu oksigenin π -orbitalı metalın sərbəst d-orbitalı ilə örtülməsi hesabına əmələ gələn O-M dativ rabitəsinin iştirakını sübut edir.

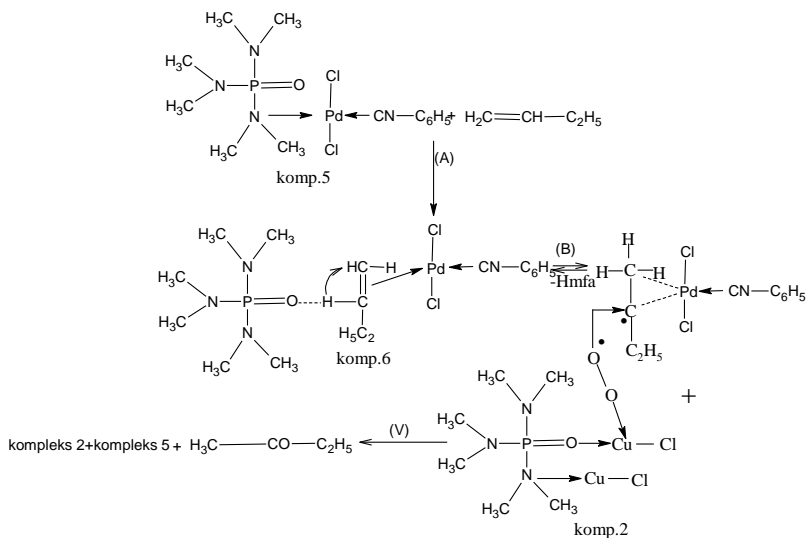
Cu(I) və Fe(II) dioksigen komplekslərinin 1132 və 1148 sm^{-1} –də zəif rəqsi tezlikli yeni xətlər müşahidə olunan İQ-spektrləri olduqca maraqlıdır. Bu sərbəst superoksid ionunun $\nu(\text{O}_2)=1145 \text{ sm}^{-1}$ İQ-spektri ilə oxşardır.

Pd(II)-in Hmfa ilə komplekslərində $\nu(\text{P}=\text{O})$ piklərin sürüşməsinin minimum olması ($\Delta\nu_{\text{PO}}=+3\div 5 \text{ sm}^{-1}$), M-O rabitəsinin olmadığını sübut edir. Deməli, PdCl₂ və Hmfa birləşmələri azot atomu vasitəsilə rabitələnir.

Buten-1-in Hmfa, kompleks 4 və 5 η^1 -dioksigen kompleksi 2 ilə oksidləşmənin 75°C temperaturda təkrar təcrübi yoxlanılması bu təklifi təsdiq etmişdi. Hmfa-də absorbsiya olunmuş buten-1 η^1 -dioksigen kompleksi ilə oksigenləşmir, amma kompleks 4 və 5-in iştirakında buten-1-ə çevrilməsi müşahidə olunur. Bu zaman buten-1 konversiyası kompleks 4-də 35%, kompleks 5-də 98% təşkil etmişdir.



Beləliklə, kompleks 5 B-1 ilə qarşılıqlı təsir zamanı π -rabitəsinin elektronlarının yenidən qurulması hesabına aralıq kompleks 6 (istiqamət A) əmələ gəlir. Ardınca aralıq kompleks 6 əsas məhsul olan MEK-in alınması və keçid metallarının xloridlərinin (istiqamət V) əmələ gəlməsi ilə oksigeni koordinasiya edən (istiqamət B) kompleks 3 ilə qarşılıqlı təsirdə olur.



Butenin metiletilketona oksidləşmə reaksiyasını mülayim şəraitdə (aşağı temperatur və atmosfer təzyiqi), yüksək selektivliklə ($S=98-99\%$) və çıxımla ($96-98\%$) aparmağa imkan verən kombinə olunmuş katalizator işlənmişdir. Təklif olunmuş binar sistem buten-1

və molekulyar oksigeni koordinasiya edir və bununla oksidləşmə reaksiyası buten-1 və oksigen arasında birbaşa deyil, spesifik mürəkkəb katalizatorun iştirakı ilə onların koordinasiya olunmuş aktivləşmiş vəziyyətləri arasında həyata keçir. Reaksiyanın mülayim şəraitdə getməsilə əlaqədar əlavə məhsulların miqdarı və növbəti təmizlənməyə ehtiyac duyulan alınma mərhələləri nəzərə çarpacaq dərəcədə asanlaşır. Bundan başqa oksigenin selektiv absorpsiyası ilə əlaqədar oksigen mənbəyi kimi havanın istifadəsi zamanı da eyni effekt alınır. Oksigenin absorpsiyası dönməyən olduğundan, oksigenli kompleks əmələ gəldikdən sonra artıq oksigenin mühitdən asan çıxarılmasının mümkünlüyü işlənmiş metodun təhlükəsizlik nöqteyi-nəzərindən üstünlüyüdür.

Mülayim şəraitdə MEK görə yüksək selektivlik, birmərhələlilik, keçid metalların xloridlərinin az miqdarda sərfi, əsas məhsulun alınmasının sadəliyi və prosesin təhlükəsizliyi sözsüz ki, mövcud proseslərdən üstünlüyüdür və sənaye miqyasında tətbiqinə böyük imkan yaradacaqdır.

Dördüncü fəsilə 3d-keçid metallarının tsiklik liqandlı kompleks birləşmələrinin sintezi, doymamış karbohidrogenlərin oksidləşmə reaksiyasında katalitik aktivliyi və bu komplekslərin heterogenləşməsi haqqında məlumatlar verilmişdir.

Xətti katalizatorlarla yanaşı təbii fermentlərin xassələrini imitasiya edən tsiklik biokatalizatorlar-metalporfirin birləşmələri olduqca böyük maraq kəsb edir. Karbohidrogenlərin mülayim şəraitdə yeni yüksəksektivli oksidləşmə metodlarının işlənməsində xüsusi yer keçid metalların porfirin komplekslərinin katalizator kimi tətbiqi tutur.

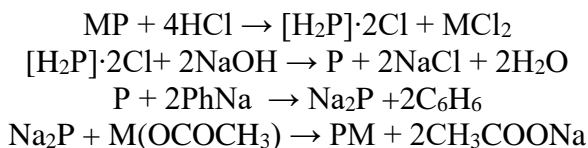
Metalporfirin iştirakında kataliz bəzi biokimyəvi reaksiyalar, həmçinin üzvi sintez ilə əlaqədar olaraq böyük maraq kəsb edir. Həç şübhə yoxdur ki, porfirinlər və onların metallar ilə komplekslərinin tədqiq edilməsinə gətirib çıxaran ilk stimul onların məhz katalitik xassələri ilə əlaqədardır.

Üzvi birləşmələrin komplekslərindən fərqli olaraq keçid metalların porfirin komplekslərinə təbii fermentlər kimi baxıla bilər. Lakin süni sintetik porfirinlər demək olar ki, praktiki olaraq

karbohidrogenlərdə həll olmur və sistemlərin homogenləşməsi üçün mürəkkəb və bahalı əlavə kimyəvi reagentlər tələb edir. Bununla əlaqədar olaraq daha perspektivli təbii porfirinlər hesab olunurlar. Onların tərkibində efir, mürəkkəb efir fraqmentləri və alkil radikallarının olması karbohidrogenlərdə yaxşı həll olmasını təmin edir. Təbii porfirinlərin arasında xüsusi maraq neft porfirinlərin kompleksləri kəsb edir.

Metalkompleks birləşmələr və metalporfirinlər təbii fermentlərin bəzi mühüm katalitik xassələrini yansılayan katalizatorlar sayılır. Bu birləşmələrin xassələrindən biri ondan ibarətdir ki, molekulyar oksigeni udaraq onu öz boşluqlarında supraoksid anionuna O_2^- çevirirlər. Sonuncu yüksək aktivliyə malik olduğu üçün karbohidrogenləri nisbətən aşağı temperaturlarda aldehidlərə, ketonlara və hidrosil qrupu olan birləşmələrə qədər oksidləşdirir. Bununla bağlı metalkompleks kataliz elmi texniki proqresin əsas təyinedici elementlərindən biridir, belə ki, selektiv və yüksək effektivliyə malik katalizatorların yaradılması və tətbiqi istehsalatı intensivləşdirmək üçün imkanlar yaradır.

Alkenlərin katalitik reaksiyalarında metalporfirin birləşmələrinin əhəmiyyətini nəzərə alaraq, bizim tərəfimizdən selektiv ekstrasiya yolu ilə Azərbaycan ağır neftindən ayrılmış neft metalporfirin konsentratları əsasında alınmış individual metalporfirin komplekslərinin olefinlərin molekulyar oksigenlə oksidləşmə reaksiyasında katalitik xassələri öyrənilmişdir. Neft konsentratı əsasında individual metalporfirin komplekslərinin alınması tərəfimizdən dörd mərhələdə aparılmışdır.

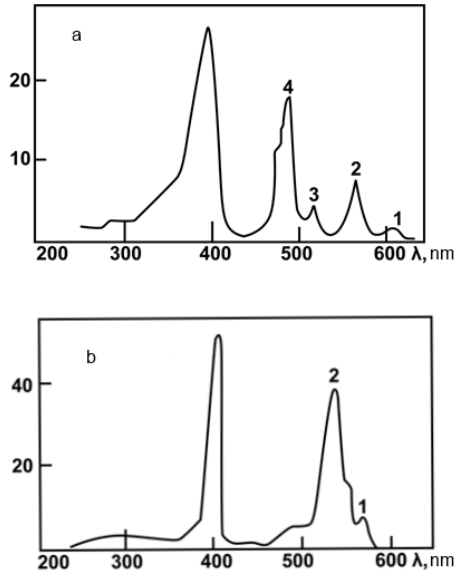


Metalporfirinlərin yaranması UB, İQ və kütlə spektroskopiya metodları ilə təsdiqlənmişdir. Neft porfirin konsentratının və

metalporfirinlərin ultrabənövşəyi və görünən oblastda elektron udulma spektrləri şəkil 8-də verilmişdir.

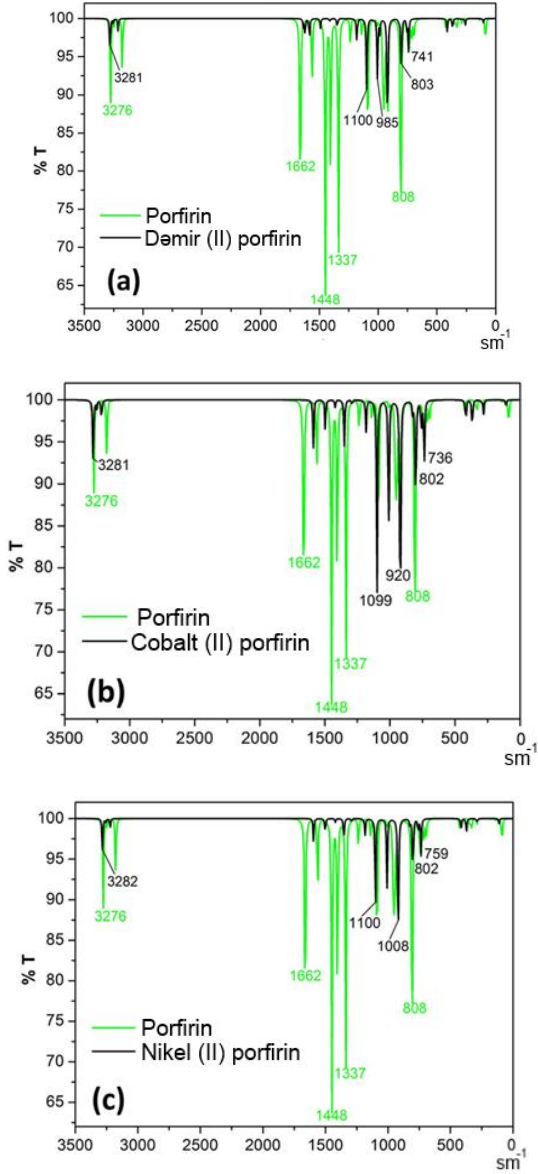
Qeyd etmək lazımdır ki, bütün neft porfirinlərin UB/görünən oblastı üçün intensiv Sore xətti ($\lambda_{\text{max}} \sim 400$ nm) xarakterikdir. Elektron udulma spektrində bu xətdən başqa kiçik intensivlikli 4 xətdə müşahidə edilir.

Dəmir porfirin spektrinin neft porfirin spektri ilə müqayisəsi 1 və 3 xətlərinin daha intensiv, 2 xətlərinin isə demək olar ki, neft porfirinlərdə olduğu intensivliyə malik olmasını göstərmişdir. Dəmir atomunun porfirin həlqəsinə daxil edilməsi Sore xətlərinin yığılmasına gətirib çıxarır. Bundan başqa 4 xətt əvəzinə gözəçarpan intensivlikli 2 xətt (1 və 2) müşahidə edilir.



Şəkil 8. Neft porfirin (a) və dəmir porfirinin (b) 25°C temperaturda parafində elektron udulma spektrləri

Sintez olunmuş metal (II) porfirinlərin İQ spektrləri şəkil 9-da verilmişdir.



Şəkil 9. Sintez olunmuş metal (II) porfirinlərin İQ spektrləri

Sintez olunmuş neftmetalporfirin komplekslərinin (CoP, FeP, MnP, NiP) elektron udulma zolaqları və İQ-spektr xətlərinin qiymətləri cədvəl 2-də verilmişdir.

Cədvəl 2

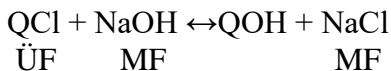
Sintez olunmuş neftmetalporfirin komplekslərinin (CoP, FeP, MnP, NiP) fiziki-kimyəvi xarakteristikaları

Metalporfirin kompleksləri	Elektron spektrlərində xarakterik udma zolaqlarının maksimumları, nm	İQ- spektrlərdə xarakterik udma zolaqlarının maksimumları, $\nu \text{ sm}^{-1}$
Co ^{II} P	417, 533, 551	108 (βNC_4), 279 (βCo), 736 (βNC_4), 802 (CH), 920 (CH), 1099 (HC=CH), 1350 (CNC), 1589 (C-CH-C), 3216 (CH), 3281 (HC=CH)
Fe ^{II} P	411, 534, 570	105 (βNC_4), 293 (FeN ₄), 741 (N ₄), 803 (CH), 985 (N ₄), 1100 (HC=CH), 1183 (N ₄), 1584 (C=C), 3213 (CH), 3281 (CH)
Mn ^{II} P	405, 520, 556	108 (βNC_4), 285 (MnN ₄), 806 (CH), 986 (N ₄), 1095 (HC=CH), 1183 (N ₄), 1449 (C=C), 3213 (CH), 3281 (CH)
Ni ^{II} P	415, 528, 557	112 (βNC_4), 284 (βNi), 759 (C-CH-C), 802 (CH), 1008 (N-Ni-N), 1100 (HC=CH), 1353 (CNC), 1595 (C-CH-C), 3222 (CH), 3282 (HC=CH)

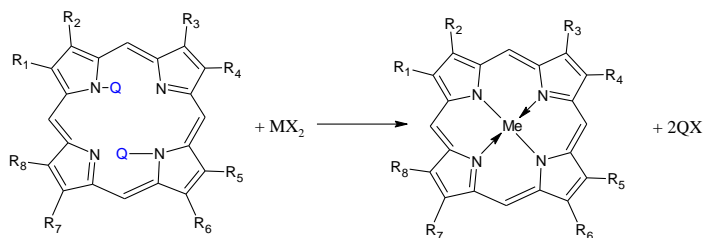
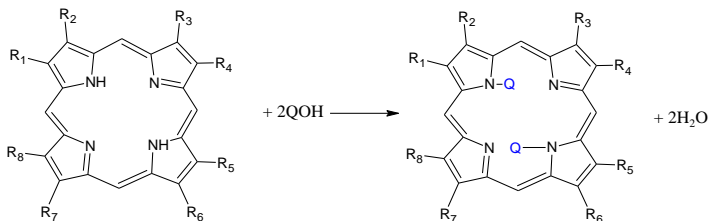
Porfirin komplekslərinin alınmasının xərclərinin azalmaq və bu reaksiyaların təhlükəsiz şəraitdə aparmaq məqsədi ilə bizim tərəfimizdən porfirin birləşmələrinin fazalararası kataliz texnikasına əsaslanan yeni sintez üsulu işlənib hazırlanmışdır. Bu üsulla əsasən makrotsiklik porfirin həlqəsində olan azot atomuna birləşmiş hidrogen atomlarının əvəz olunması prosesi ikifazlı sistemdə həyata keçirilir: qələvinin suda məhlulu (50%) və porfirinin benzolda məhlulu. Fazalararası katalizator kimi dördlü ammonium duzları

istifadə edilmişdir. Qatı qələvi məhlullarının sərbəst hidrosil ionlarının protonuna yüksək hərisliyini nəzərə alsaq, 2 fazalı sistemdə müxtəlif üzvi birləşmələrin deprotonlaşma prosesləri həyata keçirilmişdir. Bizim halda maye-maye və bərk-maye sistemlərində fazalararası katalizatorlardan istifadə edilmişdir.

Maye faza qismində benzol, bərk faza qismində isə benziltriethylammoniumxlorid (BTEAX) istifadə edilmişdir. Porfirinlərin metallaşdırılması prosesi fazalararası katalizator kimi BTEAX (0,001 mol 0,3%-li neft porfirin üçün) istifadə edilməklə, benzol (və ya toluol)-NaOH-ın 50%-li suda məhlulu sistemində aparılmışdır.



burada, ÜF-üzvi faza, MF-maye faza, $\text{Q}=\text{N}^+(\text{R})_4$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}^+(\text{R}')_3$



- | | |
|-------------|--------------|
| Me=Fe (IV) | Me=Cd (VIII) |
| Me=Co (V) | Me=Cr (IX) |
| Me=Ni (VI) | Me=Zn (X) |
| Me=Mn (VII) | |

Sintez edilmiş neft metalporfirinlərin katalitik xassələri hidrogen-peroksidin parçalanması və doymamış karbohidrogenlərin oksidləşməsi reaksiyalarında öyrənilmişdir.

Tərəfimizdən DMFA-KOH-H₂O sistemində hidrogen peroksidin parçalanması reaksiyası üçün porfirin komplekslərin katalitik aktivliyi öyrənilmiş və nəticələr cədvəl 3-də göstərilmişdir.

Neft metalporfirinlərinin tərkibindəki metal kationlarının müxtəlif liqandları birləşdirmək qabiliyyəti, bu birləşmələri hidrogen-peroksidin parçalanması reaksiyasında katalitik aktiv edir.

Cədvəl 3

Katalizatorların müxtəlif qatılıqlarında H₂O₂-nin parçalanma sürəti (W) və metalporfirinlərin (Fe-P, Co-P, Mn-P və V-P) katalitik aktivliyi (A). T = 335K, C_{H₂O₂} = 3,93 mol/l, C_{KOH} = 1,73 · 10⁻² mol/l

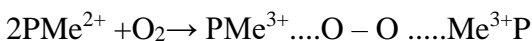
Katalizator	C _{kat} 10 ⁻⁵ , mol/l	W, ml O ₂ /dəq	A, C ⁻¹
Katalizatorsuz		0,8 ± 0,2	
Fe-P	0,26	0,81 ± 0,01	17,86 ± 0,35
Fe-P	1,19	1,27 ± 0,56	5,92 ± 0,24
Fe-P	3,60	1,00 ± 0,05	1,57 ± 0,15
Fe-P	3,75	1,125 ± 0,008	1,78 ± 0,08
Fe-P	8,45	1,08 ± 0,038	0,75 ± 0,004
Co-P	0,120	1,54 ± 0,05	74 ± 25
Co-P	1,08	1,54 ± 0,053	8,5 ± 0,37
Co-P	3,68	1,87 ± 0,18	3,1 ± 0,26
Mn-P	0,26	1,27 ± 0,085	31,8 ± 0,28
Mn-P	2,41	1,19 ± 0,07	2,85 ± 0,16
Mn-P	7,14	1,38 ± 0,08	1,18 ± 0,1
Mn-P	16,55	1,28 ± 0,07	0,39 ± 0,025
V-P	0,26	1,28 ± 0,09	29,8 ± 2,8
V-P	0,56	1,51 ± 0,065	14,8 ± 0,68
V-P	1,39	1,95 ± 0,01	7,8 ± 0,37
V-P	10,48	5,34 ± 0,71	2,95 ± 0,38

Karbohidrogenlərin molekulyar oksigenlə oksidləşməsi müasir neft kimya sahəsində bir çox texnoloji proseslərin əsasında durur. Oksigen saxlayan birləşmələr-peroksidlər, spirtlər, ketonlar, aldehidlər, turşular, olefinlərin oksidləri - həlledici, kimyəvi sintezdə

başlanğıc maddə, polimer materialların istehsalında monomer, sintetik yuyucu vasitələr üçün xammal kimi geniş istifadə olunur. Komplekslər içərisində elmi və praktiki nöqtəyi-nəzərindən metalporfirinlər mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Bu katalizatorların istifadəsi nəticəsində karbohidrogenlərin oksidləşməsi prosesini aşağı temperaturda aparmaq mümkün olmuşdur. Bundan başqa reaksiyanın selektivliyi olduqca artır. Bununla əlaqədar olaraq bizim tərəfimizdən uyğun spirtlərin və karbonil birləşmələrinin alınmasına gətirən karbohidrogenlərin selektiv oksidləşməsi üsulu işlənib hazırlanmışdır.

Doymamış karbohidrogenlərin: propilen, buten-1, buten-2 və izobutilenin neft metalporfirinlərin metallokompleks katalizatorlarının iştirakı ilə üzvi sintezdə böyük maraq kəsb edən uyğun doymamış keton, spirt və aldehidlərin aşağı temperaturlu katalitik oksidləşməsi öyrənilmişdir. C₃ və C₄ olefinlərinin oksidləşmə reaksiyası neftdən ayrılmış Co, Fe, Mn-porfirin komplekslərinin iştirakı ilə aparılmışdır (cədvəl 4).

Oksigenləşmənin aralıq mərhələsində tərkibində yüksəkvalentli metal atomu olan porfirin kompleksi yaranır.



Bu birləşmələrin mükəmməl xüsusiyyəti daxili sferasında supramolekulyar aniona O₂²⁻ keçə bilən molekulyar oksigeni adsorbsiya etmək qabiliyyətidir. Müəyyən edilmişdir ki, alınmış metalporfirin kompleksləri olefinlərin oksidləşməsi reaksiyasında aralıq mərhələdə oksigeni 2:1 mol nisbətində udur. Bu zaman kompleks boşluğunda udulmuş molekulyar oksigen güclü aktivləşir. Aralıq mərhələdə yaranan metalporfirinlərin oksigenli kompleksləri dönən birləşmələrdir. Oksigenli komplekslərin İQ-spektrlərindən göründüyü kimi 1127 sm⁻¹ dalğa uzunluğu kompleksdə oksigen fraqmentinin olmağını təsdiq edir. Ədəbiyyatda mövcud olan oksigenli komplekslərin İQ-spektrlərində ν (O-O) tezliyi 1104-1226 sm⁻¹ dalğa uzunluğuna uyğun gəlir. Bununla əlaqədar olaraq, qeyd etmək lazımdır ki, 1127 sm⁻¹ udulma zolağı metalporfirinlər ilə

molekulyar oksigenin qarşılıqlı təsiri zamanı meydana çıxır və dioksigenli adduktun əmələ gəlməsinin təsdiqidir. Dioksigen adduktu yüksək aktivliyi ilə aşağı temperaturda karbohidrogenləri uyğun spirt, keton və s. oksigen saxlayan üzvi birləşmələrə qədər oksidləşdirir.

Oksidləşmə reaksiyasının optimal parametrləri müəyyən edilmişdir: Temperatur, katalizatorun miqdarı, katalitik boruda qazın verilmə sürəti. Oksidləşmə prosesi üçün temperatur 95 °C, propilenin verilmə sürəti 10 ml/dəq. təşkil etmişdir.

Cədvəl 4

Katalizatorun miqdarından asılı olaraq oksigenli birləşmələrin çıxımı

Katalizatorun miqdarı Oksigenli birləşmələr	Oksigenli birləşmələrin çıxımı, %			
	0.005%	0.01%	0.05%	1.5%
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$	3,5	6,3	7,9	7,6
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{matrix}$	4,2	4,9	5,1	4,8
$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	6,1	7,4	7,6	7,3
$\text{CH}_3-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	5,3	5,67	9,1	8,1
$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{matrix}$	2,4	3,1	3,7	3,5

Porfirin katalizatorların effektivliyinin yüksəldilməsinin mümkün yollarından biri, onların “heterogenləşməsi”dir, yəni yüksək dispersliyə malik aktiv səthli daşıyıcılar üzərinə bərkidilməsidir.

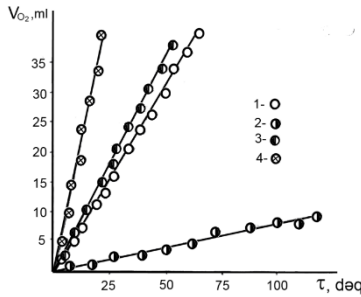
Nəzərə almaq lazımdır ki, canlı təbiətdə metalporfirinlər “immobilizasiya” olunmuş vəziyyətdə fəaliyyət göstərirlər. Təbii ki, təbiət də mövcud olan quruluş olduqca mükəmməl olur, ancaq bioloji obyektlərin funksiyalarının modelləşdirilməsi müsbət nəticələrin alınmasına gətirib çıxara bilər.

İşdə həmçinin keçid metalların porfirin kompleksləri silikagel üzərinə immobilizasiya edilmişdir. Daşıyıcı kimi silikagelin seçilməsinin bir sıra səbəbləri mövcuddur. Silikagel aşağıdakı xüsusiyyətlərinə görə digər daşıyıcılarla müqayisədə üstünlüyə malikdir.

- birincisi, çox inkişaf etmiş xüsusi səth (bir neçə yüz m^2/q) hopdurulmuş kompleksin əhəmiyyətli sıxlığını yaratmağa imkan verir;
- ikincisi, səthdə silanol qrup silikagelin mövcudluğu metalkomplekslərin bərkidilməsinin müxtəlif variantları üçün onların funksional xassələrini geniş intervalda istifadə etmək imkanı verir;
- üçüncüsü, kifayət qədər yüksək termiki, kimyəvi və mexaniki davamlılıq silikageli digər daşıyıcılara nisbətən daha əlverişli edir;
- dördüncüsü, silikagelin fasiləsiz genişlənən çeşidləri ən müxtəlif parametrlər və xassələri olan daşıyıcıların geniş seçimini təklif edir;
- beşincisi, digər spesifik immobilizat fermentə bənzər strukturlar ilə müqayisədə silikagel nisbətən əlverişli və ucuzdur.

Porfirin komplekslərinin silikagel üzərinə immobilizasiyası dörd üsulla (hopdurma, termiki işləmə, adsorbdiya, çökmə) həyata keçirilmişdir. Bütün göstəriciləri, prosesin aparılma texnikasını nəzərə alaraq qeyd etmək lazımdır ki, bu proses üçün ən mükəmməl üsul məhluldan çökmə üsuludur. Immobilizasiya edilmiş porfirin komplekslərinin spektroskopik xüsusiyyətləri öyrənilmişdir. Müyyən edilmişdir ki, Immobilizasiya zamanı daşıyıcı və daşıyıcı üzərinə hopdurulmuş porfirin kompleksi arasında heç bir qarşılıqlı təsir baş vermir. Silikagel üzərinə immobilizasiya edilmiş porfirin

komplekslərinin fiziki-kimyəvi və katalitik xassələri hidrogen-peroksidin parçalanması reaksiyası üzərində öyrənilmişdir (şəkil 10).



Şəkil 10. Katalizatorsuz (3) və SiO₂ (2), CoP/SiO₂ (4) və FeClP/SiO₂ (1) iştirakında 298 K temperaturda hidrogen-peroksidin parçalanması. Kompleksin qatılığı 2% kütlə.

Alınmış nəticələr göstərir ki, porfirin bərkidilmiş silikagellə reaksiya daha yüksək sürətlə gedir, nəinki təkcə daşıyıcı ilə gedən reaksiya.

ƏSAS NƏTİCƏLƏR

- Mülayim şəraitdə, ekoloji təmiz oksidləşdiricilər ilə doymamış karbohidrogenlərin selektiv mayefazalı oksidləşməsi üçün 3d-keçid metallar əsasında 2 tip sistem işlənmişdir. I tip sistem keçid metalların xətti metalkomplekslərinə əsaslanır və alkenlərin molekulyar oksigenlə ketonlara qədər oksidləşməsində effeklidir. II tip metalporfirin katalizatorlara əsaslanır və alkenlərin oksidləşməsi üçün nəzərdə tutulmuşdur. Bu sistemlərin istifadəsinə əsaslanan, oksigen saxlayan məhsulların alınmasının yeni üsulları işlənmişdir.
- Təklif olunan sintez metodları ilə 3d-keçid metalların molekulyar oksigenlə kompleks birləşmələri alınmışdır. Ümumi 19 yeni xətti metalkompleks birləşmələri sintez olunmuşdur. Komplekslərin tərkib və quruluşu fiziki-kimyəvi metodlar ilə

(İQ, UB, kütlə spektroskopiya, elektron spektroskopiya, EPR) müəyyən edilmişdir. Bu tədqiqatların nəticələri 3d-keçid metallar ilə oksigenli komplekslərin əmələ gəlməsini təsdiq edir. Xarici sferada koordinasiya zamanı molekulyar oksigenin aktivləşməsi faktı müəyyən olunmuşdur. Oksigenin keçid metal birləşmələri ilə kompleksəmələgətirməsi oksigenin spin vəziyyətinin, elektron sıxlığının və atomlar arası məsafənin dəyişməsinə səbəb olur, buda molekulun sərbəst aktivləşmiş formasına uyğun gəlir. Absorbsiya zamanı oksigen metalın oksidləşməsinə sərf olunmur və metalın valentliyi dəyişməz olaraq qalır.

3. Sintez olunmuş oksigenləşdirilmiş sistemlərin katalitik xassələri doymamış karbohidrogenlərin (etilen, propilen, buten-1) oksidləşmə reaksiyalarında öyrənilmişdir. Butenin metiletilketona oksidləşmə reaksiyasını mülayim şəraitdə (aşağı temperatur və atmosfer təzyiqi), yüksək selektivliklə ($S=98-100\%$) və çıxımla ($96-98\%$) aparmağa imkan verən kombinə olunmuş katalizator işlənmişdir. Təklif olunmuş binar sistem buten-1 və molekulyar oksigeni koordinasiya edir və bununla oksidləşmə reaksiyası buten-1 və oksigen arasında birbaşa deyil, spesifik mürəkkəb katalizatorun iştirakı ilə onların koordinasiya olunmuş aktivləşmiş vəziyyətləri arasında həyata keçir. Reaksiyanın mülayim şəraitdə getməsilə əlaqədar əlavə məhsulların miqdarı və növbəti təmizlənməyə ehtiyac duyulan alınma mərhələləri nəzərə çarpacaq dərəcədə asanlaşır. Bundan başqa oksigenin selektiv absorpsiyası ilə əlaqədar oksigen mənbəyi kimi havanın istifadəsi zamanı da eyni effekt alınır. Oksigenin absorpsiyası dönməyən olduğundan, oksigenli kompleks əmələ gəldikdən sonra artıq oksigenin mühitdən asan çıxarılmasının mümkünlüyü işlənmiş metodun təhlükəsizlik nöqtəyi-nəzərindən üstünlüyüdür.
4. 3d-keçid metalların metala görə fərdi porfirin komplekslərinin alınması iki üsulla-porfirin həlqəsində hidrogen atomunun metal atomu ilə dəyişmə reaksiyası və fazalararası kataliz texnikasına əsaslanan üsulla işlənmişdir və metalporfirinlərin olefinlərin

oksidləşməsi reaksiyasında katalitik altivliyi öyrənilmişdir. Metalporfirinlərin olefinlərin oksidləşməsi reaksiyasında katalizator kimi istifadəsi karbohidrogenlərin uyğun spirtə və ketona oksidləşməsi reaksiyasının aşağı temperaturda baş verməsinə imkan yaradır.

5. Oksigen saxlayan üzvi birləşmələrin alınması məqsədilə alkenlərin oksidləşməsi reaksiyası üçün 3d-keçid metalların xətti və tsiklik quruluşlu komplekslər əsasında effektiv homogen katalitik sistemlərlə yanaşı heterogen sintez metodları işlənmişdir. Xətti quruluşlu komplekslərin üzvi daşıyıcı (stiroldivinilbenzol sopolimeri), tsiklik quruluşlu komplekslərin qeyri-üzvi daşıyıcı (silikagel) üzərinə immobilizasiya edilmiş kompleksləri sintez edilmiş və katalitik aktivlikləri öyrənilmişdir.

Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı nəşrlərdə öz əksini tapmışdır.

1. Ağahüseynova M.M., Quliyeva Z.E. Kompleksməhləgəlmənin liqandların reaksiya qabiliyyətinə təsiri / “Kimyanın aktual problemləri” VIII Respublika Elmi Konfransı, Bakı, 2014, s. 128.
2. Ağahüseynova M.M., Quliyeva Z.E. Olefinlərin metalporfirin kompleksləri iştirakı ilə oksidləşməsi / “Kimyanın aktual problemləri” VIII Respublika Elmi Konfransı, Bakı, 2014, s. 127.
3. Гулиева З.Е. Природа связывания и активация кислорода комплексами переходных металлов / «Менделеев-2014» VIII всероссийская конференция с международным участием молодых ученых по химии. Санкт-Петербург. 2014 г. С. 182
4. Агагусейнова М.М., Гулиева З.Е., Салманова Н.И. Разработка эффективных каталитических систем экологически чистого процесса производства метилэтилкетона (МЭК) / Третья Всероссийская Научная конференция (с международным участием): «Успехи

- синтеза и комплексообразования», Москва, 21-25 апреля, 2014, с.53.
5. Agaguseynova M.M., Amanullayeva G.I., Quliyeva Z.E. New method for ketone synthesis in the presense of transition metal complexes / XXVI Международная Чугаевская конференция по координационной химии, Казань, 2014, с. 45.
 6. Ağahüseynova M.M., Adıgözəlova M.B., Quliyeva Z.E. Metilfenilsulfidin oksidləşmə reaksiyaları / “Üzvi reagentlər analitik kimyada” II Respublika konfransının materialları, Bakı, 2014, səh. 41.
 7. Ağahüseynova M.M., Adıgözəlova M.B., Quliyeva Z.E. Metalkompleks katalizatorlarının iştirakı ilə stırolun oksidləşmə reaksiyası / T.N.Şahtaxtınskinin anadan olmasının 90 illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfrans, Akad. M.F.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu, Bakı, 2015, s. 54.
 8. Ağahüseynova M.M., Bayramova Z.E. Nikelin molekulyar oksigenlə kompleks birləşmələrinin sintezi, quruluş və xassələri // Azərbaycan Ali Məktəbin Xəbərləri jurnalı, 2015, №3(97), s. 26-32.
 9. Ağahüseynova M.M., Quliyeva Z. E. Tetrasulfoftalsianin və suda həll olan porfirinlərin kobalt kompleksləri / “Koordinasion birləşmələr kimyası” adlı VI respublika elmi konfransının materialları, Bakı Dövlət Universiteti, Bakı, 2015, s.54-57.
 10. Agahuseynova M.M., Adigezalova M.B., Quluyeva Z.E., Abdullayeva G.N. Metalcomplexes catalysis on oil metalloporphyrins / 12th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XII, Kazan, Russia, 2015, p.1357-1358.
 11. Агагусейнова М.М., Абдуллаева Г.Н., Байрамова З.Э., Адыгезалова М.Б. Макроциклические комплексные системы на основе нефтяных металпорфиринов / Book of abstracts - International Congress on Heterocyclic Chemistry «Kost -2015» dedicated to 100 years anniversary of professor Alexei Kost., Moscow, 2015, p.382.
 12. Агагусейнова М.М., Абдуллаева Г.Н., Байрамова З.Э. Реакции координированного кислорода / XXIX Научно-

- техническая конференция «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии», Академгородок Новосибирск, 2015, с.84.
13. Агагусейнова М.М., Байрамова З.Э. Разработка эффективного и экологически чистого метода окисления непредельных углеводородов // НефтеГазоХимия, Москва, 2015, № 1, с.33-36.
 14. Агагусейнова М.М., Абдуллаева Г.Н., Байрамова З.Э. Эпоксидирование олефинов молекулярным кислородом в присутствии нефтяных металлопорфиринов / Международная научно-практическая конференция, Евразийский Союз Ученых (ЕСУ), № 3 (24), 2016, с. 94.
 15. Агагусейнова М.М., Абдуллаева Г.Н., Байрамова З.Э. Эпоксидирование олефинов молекулярным кислородом в присутствии нефтяных металлопорфиринов // Нефтепереработка и нефтехимия, Москва, 2016, № 11, с.31.
 16. Agaguseynova M.M., Abdullayeva G.N., Adigozelova M.B. Bayramova Z.E. Oil nickelporphyrines catalysis application in hydroformylation alkenes reaction / International Conference "Global Science and Innovation". USA.Chicago, 2016 March 23-24, p.145.
 17. Агагусейнова М.М., Байрамова З.Э. Синтез оксигенильных комплексов д-элементов и их применение в жидкофазном окислении алкенов // Нефтепереработка и нефтехимия, Москва, 2016, № 7, с.34.
 18. Агагусейнова М.М., Байрамова З.Э. Принципы активации координированного молекулярного кислорода / Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России, Москва, 2016, с.188.
 19. Agaguseynova M.M., Bayramova Z.E. Liquid-phase oxidation of alkenes transition metals complexes with molecular oxygen // American Scientific Journal, №4, USA, 2016, p.65.
 20. Agaguseynova M.M., Abdullayeva G.N., Bayramova Z.E. Supramolecular metalcomplex catalytic systems on the base of

- oil porphyrins for alkenes oxidation // Azerbaijan Chemical Journal, Bakı, 2017, №2, p. 81.
21. Агагусейнова М.М., Амануллаева Г.И., Байрамова З.Э. Катализаторы реакции окисления бутена-1 в метилэтилкетон // Изв. вузов. Химия и химическая технология, Москва, 2018, Т.61, Вып.2, с. 53-57.
 22. Агагусейнова М.М., Амануллаева Г.И., Байрамова З.Э. Металлопорфирины в реакциях окисгенирования непередельных углеводородов / XII Международная научно-практическая конференция «Advances in Science and technology». Москва, 31 январь, 2018, с.27.
 23. Ağahüseynova M.M., Əmənullayeva G.İ., Bayramova Z.E. Keçid metalların porfirin komplekslərinin iştirakı ilə olefinlərin oksidləşməsi // Azərbaycan Neft Təsərrüfatı Jurnalı , Bakı, 2018, №2,s.48.
 24. Ağahüseynova M.M., Əmənullayeva G.İ., Bayramova Z.E. 3d-keçid metalların oksigenli komplekslərinin sintezi və buten-1-in oksidləşmə reaksiyasında katalitik xassələri // Kimya problemləri, Bakı,2018, №1, 2018., s.99
 25. Agaguseynova M.M. Amanullayeva G.İ., Bayramova Z.E. Catalysts of oxidation reaction of butene-1 to methylethylketone / Gəncə Dövlət Universiteti. Beynəlxalq elmi konfrans international scientific conference “Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri”, Gəncə. 04-05 may, 2018, s.111
 26. Агагусейнова М.М., Амануллаева Г.И., Байрамова З.Э. Нефтяные металлопорфирины - катализаторы селективного окисгенирования непередельных углеводородов // НефтеГазоХимия. Москва, 2018, № 1, с.31.
 27. Ağahüseynova M.M., Bayramova Z.E. Az. Resp. patenti , İ 2018 0032 , Metiletilketonun alınması üçün katalizator. 2018.
 28. Ağahüseynova M.M., Əmənullayeva G.İ., Bayramova Z.E. İmmobilizasiya olunmuş 3d-keçid metallarının tetrafenilporfirin komplekslərinin sintezi və katalitik aktivliyinin öyrənilməsi // Azərbaycan Ali Texniki Məktəblərinin Xəbərləri jurnalı, Bakı, 2019, №2(118), s.55

29. Агагусейнова М.М., Амануллаева Г.И., Байрамова З.Э. Каталитические свойства нефтяных марганцевых комплексов // Нефтепереработка и нефтехимия, Москва, 2019, № 2, с.32
30. Байрамова З.Э. Получение ванадилпорфириновых комплексов на основе нефти и применение в каталитическом оксигенировании олефинов // НефтеГазоХимия, Москва, 2019, № 2, с. 43
31. Байрамова З.Э. Применение нефтяных металлопорфириновых катализаторов в оксигенировании предельных углеводородов // Нефтепереработка и нефтехимия, Москва, 2019, № 9, с. 30
32. Байрамова З.Э. Синтез и свойства кислородных комплексных соединений 3d-переходных металлов // Проблемы современной науки и образования, Москва, 2019, № 7 (140), с.15
33. Байрамова З.Э. Оксигенированные комплексы переходных металлов в реакции окисления алкенов / XX Международная научно-практическая конференция «Российская наука в современном мире», Сборник статей, Москва, 28 февраля 2019, с.12
34. Ağahüseynova M.M., Əmənullayeva G.İ., Bayramova Z.E. Olefinlərin metalporfirin kompleksləri iştirakı ilə oksidləşməsi / Ümummilli lider HEYDƏR ƏLİYEVİN anadan olmasının 96-cı ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların “kimyanın aktual problemləri” XIII Beynəlxalq elmi konfransının materialları, 15-16 may, 2019, s.171
35. Агагусейнова М.М., Амануллаева Г.И., Байрамова З.Э. Дикислородные аддукты металпорфиринов / The international Scientific Conference “Actual problems of modern chemistry”. Dedicated to the 90th Anniversary of the Academician Y.H. Mammadaliyev, Institute of petrochemical processes, Abstracts. Baku, 2-4 october 2019, p.235
36. Амануллаева Г.И., Байрамова З.Э. Синтез нефтяных марганцевых порфириновых комплексов и их свойства /

Gəncə Dövlət Universiteti. Beynəlxalq elmi konfrans
internationalscientific conference “Müasir təbiət və iqtisad
elmlərinin aktual problemləri”, Gəncə, 03-04 may, 2019, s.205

Dissertasiya müdafiəsi 18 noyabr 2021-ci il tarixində saat 10⁰⁰ AMEA-ın akademik M.F.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.15 Dissertasiya şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: AZ1143, Bakı şəhəri, H.Cavid prospekti,113.

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

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyaları AMEA-ın akademik M.F.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun rəsmi internet saytında yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat 15 oktyabr 2021-ci il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 15.10.2021

Kağızın formatı: 60x84^{1/16}

Həcm: 39026

Tiraj:100 nüsxə