

AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
akad. M.NAĞIYEV adına KATALİZ VƏ QEYRİ-ÜZVİ

KİMYA İNSTİTUTU

Əlyazması hüququnda

ZÜLFİYYƏ MƏMMƏD QIZI MƏMMƏDOVA

**FERROSEN ƏSASLI BİR- VƏ ÇOXNÜVƏLİ
METALKOMPLEKSLƏRİN SİNTEZİ VƏ TƏDQIQI**

İxtisas: 2303.01 – «*Qeyri-üzvi kimya*»

*Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq
üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın*

A V T O R E F E R A T I

BAKİ – 2018

**Dissertasiya işi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının
“Metalüzvi birləşmələr əsasında nanokatalizatorlar”
laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.**

Elmi rəhbərlər:

- k.ü.e.d., professor
- k.ü.e.d., professor

Gülməmməd Ziyəddin oğlu Süleymanov
Oqtay Hübət oğlu Əkbərov

Rəsmi apponentlər:

- k.ü.e.d., professor
- k.ü.e.d., b.e.i.

Fuad Mikayıl oğlu Sadıqov
Akif Şıxan oğlu Əliyev

Aparıcı təşkilat:

Azərbaycan Texniki Universiteti
“Kimya” kafedrası

Dissertasiya işinin müdafiəsi “ ____ ” may 2018-ci ildə saat
“ ____ ”- da AMEA-nın akad. M.Nağıyev adına “Kataliz və Qeyri-
üzvi kimya” İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən D.01.021
Dissertasiya Şurasında keçiriləcəkdir.

Ünvan: AZ-1143, Bakı , H.Cavid prospekti 113,
e-mail: kqki@kqki.science.az

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

Avtoreferat “ ____ ” _____ 2018-ci ildə paylanmışdır.

D.01.021 Dissertasiya Şurasının elmi katibi:

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru, b.e.i.

Sevər Əliyeva

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

İşin aktuallığı. Son zamanlar ədəbiyyatda homo və hetero bimetallic fraqment saxlayan birləşmələrin polimerlərlə əmələ gətirdikləri nazik təbəqə kompozit fotohəssas xassəyə malik materialların alınmasına, tədqiqinə tez – tez rast gəlinməyə başlanmışdır. İlk öncə bu tip materialların molekulyar maqnetiklər və nanoölçülü informasiya saxlama mənbəyi kimi təklif edilə bilər.

Bu tip kompozit nümunələrinin görünən işıq sərhəddində işlənməsinin təmin edilməsi üçün onların tərkiblərinə üzvi boyalar əlavə edirlər. Nəticədə kompozit materialında qeyri – bərabər paylanmış, boya molekulları tərəfindən udulmuş işıq enerjisi hesabına yükün fotoqenerasiyası həyata keçirilir. Bu isə kompozitin ümumi yükünü böyütməklə, daşıyıcı yükünün effektivliyinin artırılmasını məhdudlaşdırır. Elə bu səbəbdən də, həm polietilen yarımkeçirici, həm də homo və hetero polietilen kompozit materiallarında görünən işıq şüaları altında elektrik keçiriciliyinin azalması da müşahidə olunur ki, bu da sonda elektrik keçiriciliyinin fotoazalması hadisəsinə gətirib çıxarır.

Son illər işığa həssas çevrici material kimi metalüzvi birləşmələr də tədqiq olunur. Onların ən sadə nümayəndəsi ferrosen və onun törəmələridir. Müəyyən edilmişdir ki, ferrosen polimer kompozitində formalaşmış potensial çəpərin parametrləri nisbətən kiçik olması öz eksperimental tədqiqini tapmışdır. Odur ki, polimer – ferrosen kompoziti daha effektiv fotorezistor elementi kimi istifadə imkanlarına malikdir.

Bununla belə, ferrosen (ferrosen törəməsi) – polimer kompozit sistemlərində fotorezistrinin effekti deyil, elektrik keçiriciliyinin fotosönməsi hadisəsi baş verir. Ona görə də, alınmış kompozitlərdə elektrik keçiriciliyin fotosönməsini təmin edən, kifayət qədər mürəkkəb olan, bu effektdə təsir edən əsas faktorların müəyyən edilməsi istiqamətində, ferrosenin tədqiqi – kimyəvi rəbitədə olan nüvəsinin sayından və miqdarından asılı olaraq fotosöndürücünün ən aktual məsələlərindən sayıla bilər.

İşin məqsədi tərkibində bir, iki və üç ferrosenil karbinol törəmələrin sintezi, əmələ gətirdikləri kompozit və onların materiallarının tədqiqindən ibarət olmuşdur.

Nəzərdə tutulan tədqiqat işinin yerinə yetirilməsi üçün aşağıdakı məsələlərin həlli vacib sayılmışdır:

- Məqsədyönlü sintez metodu tətbiq etməklə nəzərdə tutulan ferrosenin bir, iki və üç nüvəli hidroksil qruplu yeni törəmələrinin sintezinin həyata keçirilməsi;
- Yeni sintez edilən birləşmələrin tərkib və quruluşlarının müasir fiziki – kimyəvi metodların köməyi ilə öyrənilməsi;
- İşdə sintez edilmiş və quruluşları öyrənilmiş ferrosen və ferrosen törəmələri əsasında aşağı və yüksək sıxlıqlı polietilen və tetrafülör polietilenlər əsasında kompozit nümunələrinin hazırlanması, onların foto həssaslığa malik olma sınaqlarının aparılması;
- Quruluşla xassə arasındakı asılılıqların müəyyən edilməsi üçün elektrofiziki sınaqların aparılması;
- Polimer – ferrosen (ferrosen törəməsi) kompozitlərində elektrik keçiriciliyinin fotosönmə effektivliyinə təsir edən faktorların müəyyən edilməsi üçün müvafiq sınaqların aparılması.

Elmi yeniliklər. Məqsədyönlü sintez üsulu ilə ferrosenin bir, iki və üç nüvəli hidroksil və efir qruplu törəmələri sintez edilmiş və fotofiziki xassələri tədqiq edilmişdir. Onların elektrik keçiriciliyinin fotoeffektlərinin müəyyən edilməsi ilə əlaqədar sınaq tədqiqatları aparılmışdır. Onların elektrik keçiriciliyinin fotosönməsi effektlərinə malik olmaları müəyyən edilmişdir.

Homo və hetero iki nüvəli metalkompleks – polimer kompozitlərindən fərqli olaraq, fotokeçiricilik görünən işıq oblastında üzvi boya molekullarının əlavə edilməsi deyil, bu işıq şüaların birbaşa ferrosen molekulları hesabına həyata keçirilir.

İşdə tədqiqat obyektini kimi ferrosenin bir, iki və üç nüvəli ferrosen törəmələri sintez edilərək tədqiq edilmiş, onların polimerlər əsasında kompozit nümunələri hazırlanmış və fotohəssaslıq effektlərinin müəyyən edilməsi üçün sınaq tədqiqatları aparılmışdır.

İsin praktiki əhəmiyyəti ondan ibarətdir ki, polimer – ferrosen törəməsi kompozitlərindən gələcəkdə fotoelektronika sənayesi üçün fotosöndürücü keçid açarı cihazlarının hazırlanmasında xammal materialı kimi istifadə edilə bilər. İşlənib – hazırlanmış, texnologiya

ilə alınmış kompozit materialları gələcəkdə başqa metallosen – polimer əsaslı kompozitlərin alınmasında tətbiq edilə bilər.

Dissertasiya işinin quruluşu və həcmi.

Dissertasiya işi girişdən, üç fəsildən, yekundan, əsas nəticələrdən, 150 adda ədəbiyyat siyahısından və kompüterdə yığılmış 137 səhifədən ibarətdir. Əyanilik üçün 9 cədvəl, 21 şəkil verilmişdir.

Dissertasiya işinin məzmununa gəlincə, işin giriş hissəsində mövzunun aktuallığının elmi əsaslandırılması ilə əlaqədar məlumat verilir. Burada eyni zamanda işin məqsədi, qarşıya qoyulan məsələnin yerinə yetirilməsi yolları, işdə alınan əsas elmi yeniliklər, onun praktiki əhəmiyyəti ilə əlaqədar məlumatlar verilmişdir.

Birinci fəsildə mövzu ilə əlaqədar toplanmış ədəbiyyat materialları və onların sistemləşdirilməsi, mövzunun seçilməsi, onun məqsədi ilə bağlı formalaşdırılması və onun istiqamətinin müəyyən edilməsi ilə əlaqədar müvafiq məlumatlar verilmişdir.

Ədəbiyyat hissəsində aşağıdakı məsələlərlə əlaqədar məlumatlar verilir:

- Ferrosenin homo iki nüvəli metalkomplekslərinin əsas sintez metodları, xassə və quruluş xüsusiyyətləri.
- Ferrosenin hetero iki nüvəli metalkomplekslərinin əsas sintez metodları, xassə və quruluş xüsusiyyətləri.
- Ferrosen əsaslı yarımqeçirici və dielektrik materiallarının alınması.
- Ferrosen və onun törəmələrinin əsas redoks – polimer materialların alınması.
- Yüksək enerjili şüalandırıcılardan mühafizə və polimer materiallarının fotostabiləşdirilməsində ferrosen və onun törəmələrinin rolu.
- Ferrosenli polimer materiallarında fotodağılma proseslərinin inhibitorları kimi rolu.
- Ferrosen və onun törəmələri əsasında kimyəvi modifikasiya olunmuş yarımqeçirici elektrodların alınması.

İkinci fəsildə təcrübələrin aparılması metodikası, sintez və analiz üsulları və digər köməkçi vasitələr verilmişdir. Burada həmçinin ayrı

– ayrı açar maddələrinin alınması üçün metodik tövsiyələr də öz əksini tapmışdır.

Üçüncü fəsildə sintez edilmiş ferrosen – polimer kompozitinin hazırlanma texnologiyası, alınmış kompozitlərin quruluşu və bir sıra fiziki – kimyəvi xassələri verilmişdir. Bundan başqa müxtəlif tərkibli kompozitlərdə alınmış opto – fiziki parametrlər müqayisəli şəkildə analiz edilmişdir.

Dissertasiya işinin aprobasiyası.

Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı beynəlxalq və respublika konfranslarında məruzə olunaraq müzakirə edilmişdir:

Ümimillik lider H.Əliyevin anadan olmasının 88-ci il dönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların V Respublika elmi konfransının materialları (Bakı 2011), XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Волгоград 2011), akad. T.N. Şahtaktinskini 85 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfransı (Bakı 2011), Koordinasion birləşmələr kimyası V Respublika Elmi Konfransı (Bakı, 2012), akademik M.F.Nağıyevin 105 illiyinə həsr olunmuş elmi konfransın materialları (Bakı, 2013), akademik Toğrul Şahtaxtinskini 90 illik Yubileyinə Həsr Olunmuş Respublika Elmi Konfransı (Bakı 2015), Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası. Kimya Elmlər Bölməsi. Akademik M.F.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu. Konfrans Materialları. (Bakı 2016).

Çap olunmuş əsərlər. Dissertasiya mövzusu üzrə 14 elmi iş, o cümlədən 6 məqalə, 8 tezis dərc olunmuşdur.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Ferrosen – polimer iki fazalı fətohəssas kompozit nümunələrinin fətohəssaslıq effektivliyinə təsiri öyrənilərkən məlum olmuşdur ki, kompozit əmələ gətirici komponentlərin kütlə nisbətlərindən asılı olaraq, onun fətohəssaslıq effekti dəyişir. Bu effektin yaranması isə sistemdə ferrosen molekulun olmasını mütləq edir. Bu dəyişiklik komponentlərin kütlə nisbətlərinin 1:1 olmasına qədər davam etməklə, maksimum nəticə əldə etməyə imkan verməsinə

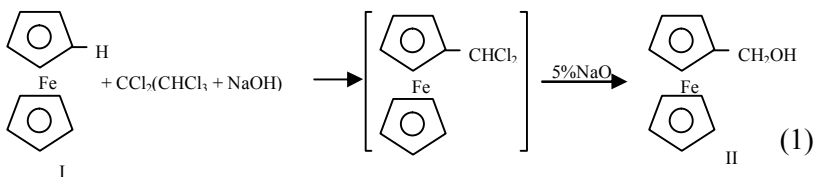
baxmayaraq, bu tip fotonəssas materialların effektivlik dərəcəsinin aşağı salması hesabına tətbiq imkanlarını xeyli azaldır.

Bu baxımdan metalüzvi komponentin – ferrosenin özünün deyil, onun müxtəlif quruluş və xassəyə malik, bəzi funksional qruplu törəmələrdən istifadə etməklə daha effektiv kompozit əmələgətirici kimi istifadə imkanlarının araşdırılması vacib praktiki əhəmiyyət kəsb edir. Bunun üçün ferrosendən və onun molekuluna daxil edilmiş müxtəlif təbiətli hidrosil qruplu yeni birləşmələrin alınması üçün məqsədyönlü sintez üsullarından istifadə etməklə ferrosenin bir, iki və üç nüvəli yeni birləşmələrinin sintezi, quruluş və xassə xüsusiyyətlərinin tədqiqinin aparılması nəzərdə tutulmuşdur. Tədqiqat işində məqsədyönlü sintez üsullarından istifadə etməkdə əsas məqsəd, bu birləşmələrin müvafiq metodun köməyi ilə sintezi üsulu işlənib – hazırlanması planlaşdırılarkən ilk öncə nəzərə alınmışdır ki, sintezi nəzərdə tutulan maddə üçün müvafiq reaksiya seçilir. Burada istifadə ediləcək həlledici və reagentlər sənaye məhsulu olub, ucuz və asan tapılır. Ekoloji təmizdir, prosesdən sonra yan məhsulların alınmasına yol verilməsi əlavə problem yaratmır.

Bir- və çoxnüvəli hidrosil qruplu ferrosen törəmələrinin sintezi. Bir nüvəli ferrosenil karbinol, $C_5H_5FeC_5H_4CH_2OH$ (II) törəməsi.

Ferrosenin bir nüvəli hidrosil qruplu törəməsinin alınması yeni və daha səmərəli üsulla işlənib hazırlanmışdır. Bunun üçün ferrosenə xloroformun NaOH-la işlənməsindən əldə olunan dioxlorkarben (CCl_2) – əvvəlcə birləşməsi, sonra isə onun hidrolizi reaksiyasından istifadə edilmişdir.

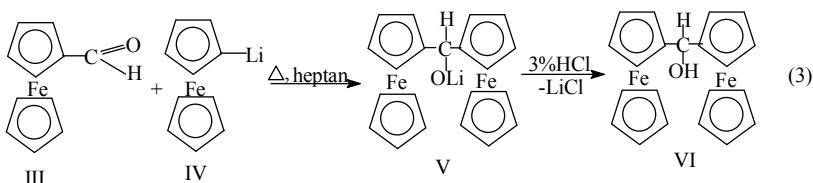
Reaksiya (1) ilə həyata keçirilən bu proses əvvəlcə birləşmə, sonra isə onun hidrolizi hesabına 78-80% çıxımla əsas məhsul ferrosenil karbinola çevrilməklə əldə olunur (II).



isə pis həllolma qabiliyyəti göstərir. Uzun müddət açıq havada qaldıqda oksidləşərək qaralmaqla parçalanırlar.

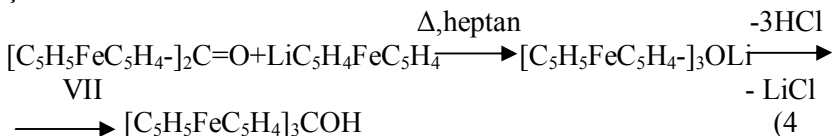
İki nüvəli bis-ferrosenil karbinol $[C_5H_5FeC_5H_4]_2C(H)OH$ (VI) törəməsinin sintezi.

Bunun üçün əsasən ferrosen aldehydlərindən istifadə edilmişdir. Bis-ferrosenil karbinol törəməsinin (VI) sintezi üçün sənaye məhsulu ferrosenilaldehydin $C_5H_5FeC_5H_4$, ferrosenil litiumla (3) reaksiyası əsasında heptanda qaynadılmaqla, alınmış litium karbinolyat aralıq birləşməsinin, $[C_5H_5FeC_5H_4]_2C(H)OLi$ (V) turş mühitdəki hidrolizi zamanı 80-84% çıxımla əsas məhsul olan bis-ferrosenil karbinol $[C_5H_5FeC_5H_4]_2C(H)OH$ alınmışdır.



Açıq sarı rəngli (VI) birləşməsi bir nüvəli (II) – kompleksinə nisbətən daha yuxarı temperaturda (125–126°C) əriyir. 185°C- dən yuxarı olan temperaturda isə parçalanır. (VI) – birləşməsinin həllolma qabiliyyətinə gəlincə ilk öncə onu qeyd etmək lazımdır ki, onun (II) –yə nisbətən spirtlərdə maksimum $g = 24$ q/l, suda isə $g = 2.7$ q/l aşağı həllolma qabiliyyəti göstərir. Buna baxmayaraq (VI) birləşmə istər solvatlaşdırıcı, istərsə də karbohidrogen tip həlledicilərdə çox yaxşı həlloma qabiliyyəti göstərir. Element analizinin nəticələrinə görə $C_{21}H_{19}FeO$ Brutto formuluna uyğun gəlir. Bu birləşmə kimyəvi cəhətdən (II)-dən fərqli olaraq, 150°C temperatura qədər heç bir termiki dəyişikliyə uğramır.

Üç nüvəli $[C_5H_5FeC_5H_4]_3COH$ (VIII) tris-ferrosenil karbinol törəməsinin sintezi. Nəzərdə tutulan (VIII) birləşməsinə almaq üçün sənaye məhsulu ferrosenonla birgə (6) reaksiyası əsasında 68-75% çıxımla əsas məhsul tris-ferrosenil karbinol əldə edilir.



(4) reaksiyası nəticəsində açıq sarı rəngli üç nüvəli birləşmə alınmışdır. Element analizinin nəticələrinə görə alınan (VIII) birləşməsi $C_{31}H_{38}FeO$ Brutto formuluna uyğun gəlir.

Birləşmə açıq hava şəraitində uzun müddət saxlanıldıqda heç bir dəyişikliyə uğramır. Suda və spirtə çox pis həll olur. (VIII)-birləşməsi yüksək ərimə temperaturuna ($T_{er} 234-235^{\circ}C$), $410^{\circ}C$ -dən yuxarı isə parçalanma temperaturuna malikdir. Bununla yanaşı bu birləşmə (II) və (VI) birləşmələrindən fərqli olaraq, karbohidrogen tip həlledicilərdə o qədər də yaxşı həll olmur. Qeyd etmək lazımdır ki, (1-4) reaksiyaları nəticəsində əldə edilən (II), (VI) və (VIII) birləşmələrin reaksiya qarışığından itgisiz və yüksək təmizliklə ayrılması üçün müvafiq metodlar işlənib hazırlanmışdır.

Bir, iki və üç nüvəli ferrosenin hidrosil və efir funksional qruplu karbinol törəmələrinin bəzi fiziki-kimyəvi göstəriciləri

Cədvəl 1.

№	Birləşmənin kimyəvi formulu	Birləşmənin rəngi	Brutto formulu	$T_{ərimə,}^{\circ}C$	$T_{parçalanma,}^{\circ}C$	Ferrose nə görə çıxım, %
1	$(C_5H_5)_2Fe$	Açıq narıncı	$C_{10}H_{10}Fe$	173-174	$470^{\circ}C$ >parç.	
2	$C_5H_5FeC_5H_4OH$	Tünd palıdı	$C_{10}H_{10}FeO$		$120^{\circ}C$ >parç.	
3	$[C_5H_5FeC_5H_4]_2O$	Tünd narıncı	$C_{20}H_{19}Fe_2O$		$56^{\circ}C$ >parç.	
4	$C_5H_5FeC_5H_4CH_2OH$	Tünd sarı	$C_{11}H_{12}Fe_2O$	46-47	$95^{\circ}C$ >parç.	78-80
5	$[C_5H_5FeC_5H_4]_2C(H)OH$	Açıq sarı	$C_{21}H_{20}Fe_2O$	125-126	$185^{\circ}C$ >parç.	80-84
6	$[C_5H_5FeC_5H_4]_3COH$	Açıq sarı	$C_{31}H_{28}Fe_3O$	234-235	$410^{\circ}C$ >parç.	68-75
7	$[C_5H_5FeC_5H_4CH_2]_2O$	Açıq sarı	$C_{22}H_{22}FeO$			
8	$\{[C_5H_5FeC_5H_4]_2CH\}_2O$	Açıq sarı	$C_{42}H_{40}FeO$			
9	$\{[C_5H_5FeC_5H_4]_3\}_2O$	Tünd sarı	$C_{60}H_{54}FeO$			

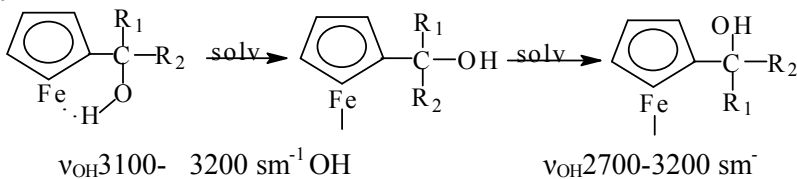
Cədvəl 1-də işdə sintez edilmiş ferrosenil karbinolların tərkibləri və bəzi fiziki-kimyəvi göstəriciləri verilmişdir. Cədvəldən görüldüyü kimi birləşmədə ferrosen fraqmentinin sayı artdıqca onun ərime və parçalanma temperaturları artsa da, onların karbohidrogen, su və spirtə həllolma qabiliyyətləri aşağı düşür.

Cədvəldən görünür ki, ən çox fərqləndirici cəhət az fəza çətinliyi qruplu törəmələrdə baş verir. Digər tərəfdən birli karbinollu törəmələrdən üçlüyə keçdikcə bu fərqlər azalmağa yönəlir.

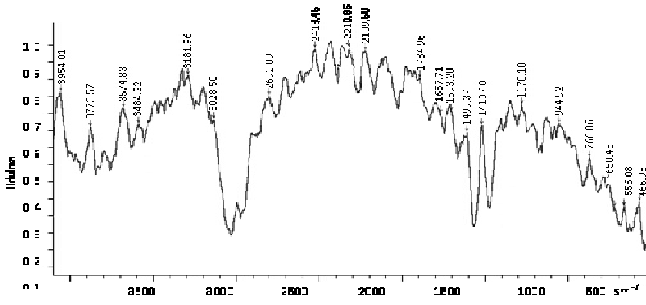
Sintez edilmiş bir- və çoxnüvəli ferrosenil karbinol birləşmələrinin quruluş və termogravimetrik xüsusiyyətlərinin tədqiqi.

İşdə alınan birləşmələrin quruluşlarının tədqiqi üçün İQ-, ¹HNMR- və UB-spektr, termogravimetrik və RF-analiz metodundan geniş istifadə olunmuşdur.

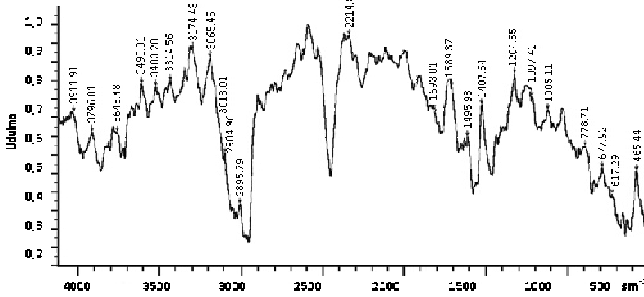
Bununla belə sintez edilmiş birləşmələr özündə OH- funksional qruplar saxladıqlarından, bu qrupun molekulun quruluş və xassə xüsusiyyətlərinə təsir etmələrini nəzərə alaraq onların İQ- spektral metodla tədqiqinə daha çox yer verilmişdir. Burada əsas məqsəd ferrosen molekuluna daxil edilmiş OH- qrupu ferrosen molekuluna spesifik xassə verməklə yanaşı, həm də onun reaksiyaya girmə qabiliyyətinə ciddi təsir göstərə bilər. Sintez edilmiş yeni birləşmələr – metallosen karbinol sinfinə aid olduqlarından, onlar alifatik və aromatik karbinol birləşmələrinə xas olmayan quruluş xüsusiyyətlərinə malik olurlar. Belə ki, hidroksil qrupunun metallosen birləşməsindəki vəziyyətindən asılı olmayaraq, mərkəzi atom – Fe-lə OH- qrupundakı hidrogenlə kifayət qədər güclü koordinasiya rabitə ilə heterotsiklik həlqə əmələ gətirir. Bu da, onların reaksiyaya girmə qabiliyyətini məhdudlaşdırır. Əmələ gəlmiş bu rabitə ancaq solvatlaşdırıcı həlledicilərin təsiri nəticəsində qırıla bilər ki, bu da OH- qrupunun dezaktivasiyasının qarşısını almaqla yanaşı, həm də onun mübadilə reaksiyasına daxil olmasına şərait yaradır.



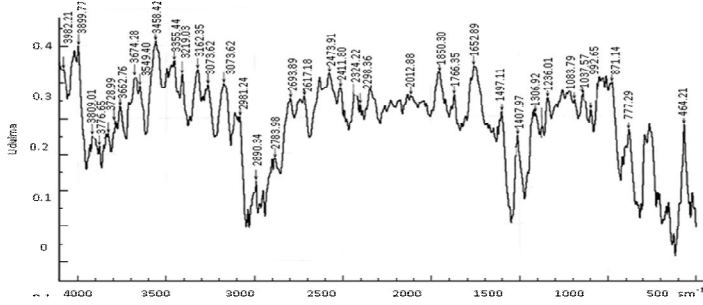
Şekil 1. Ferrosenil karbinol (I–III) kompleksinin vazelin yağında çakılmış İQ – spektri.



a



b

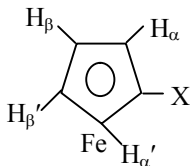


c

Şəkil 1-də verilən İQ spektrdəki ν_{OH} 2700–3200 cm^{-1} sahəsində müşahidə olunan udulma zolaqları ferrosenin bir (a), iki (b) və üç (c) nüvəli karbinol törəmələrində hidroksil qrupunun valent udulma zolaqlarıdır. Spektlərin müqayisəli təhlili göstərir ki, ferrosenin bir nüvəli karbinoldan iki və üç nüvəliyə keçdikcə OH- qruplarının valent udulma zolaqlarının spektrlərdə soldan sağa sürüşməsi baş verir. Bu da OH- qruplarının istər molekullararası, istərsə də molekul daxili koordinasiyaya daxil olması nəticəsində onun dezaktivasiyası baş verir. Bununla yanaşı, iki və üç nüvəli karbinollarda isə eyni zamanda həm spesifik, həm də ferrosen molekulunu donorluqlarının zəifləməsi öz təsirini gösrərə bilər.

Şəkil 1- dən görüldüyü kimi bir nüvəli ferrosen karbinolunda OH- qrupunun valent udulma zolaqları, iki nüvəli ferrosenil karbinolun udulma zolağından həm sayca, həm də dalğa uzunluqları ilə fərqlənir. Üç nüvəli ferrosenil karbinolun spektral təsviri həm xeyli mürəkkəb və həm də udulma zolaqlarının sayının çoxluğu ilə fərqlənir. Görünür ki, burada OH- qrupunun mərkəzi atom – Fe molekuldakı sayı artdıqca, qarşılıqlı təsirlərin sayı artır. Bu eyni zamanda molekuldakı mövcud sterik faktorların da təsiri nəticəsində baş verə bilər. Tədqiq edilən (I), (II), (III) karbinolların İQ – spektrin nəticələrinə görə birləşmələrin quruluşları haqqında o qənaətə gəlmək olur ki, bir nüvəli karbinolun iki və üç nüvəli karbinollara nisbətən OH- qruplarının Fe- atomları ilə çox mərkəzli qarşılıqlı təsirdə olmaları hesabına dezaktivasiyaya məruz qalaraq, reaksiyaya girmə qabiliyyətini tam itirmələri müşahidə olunur.

(I), (II) və (III) ferrosenil karbinol birləşmələrinin $^1\text{HNMR}$ -spektrlərinə gəlincə, molekuldakı tsiklopentadien həlqəsinə daxil edilmiş üzvi radikalın X təbiətindən asılı olmayaraq halqaların protonları H_α və H_β protonlarına bölünürlər.



X – əvəzləyicisinin təbiətindən asılı olaraq, onun elektron və donor xassə göstərməsi protonların kimyəvi sürüşməsinə spektrin

daha güclü sahəsinə, akseptor olduqda isə spektrin daha zəif sahəsinə sürüşdürür.

Cədvəl 2-də (I), (II) və (III) birləşmələrinin və onların termiki çevrilmə məhsullarının ^1H NMR – spektrlərinin göstəriciləri verilmişdir.

Cədvəl 2-də yeni sintez edilmiş bir- və çoxnüvəli ferrosenil karbinol törəmələrinin ^1H NMR göstəriciləri.

Cədvəl 2.

Birləşmənin kimyəvi formulu	Əvəzlənməmiş C_5H_5 -in kimyəvi sürüşməsi, m. h.	Əvəzlənmiş C_5H_4 kimyəvi sürüşməsi			OH m.h.
		$\text{H}_{\alpha, \beta}$	CH	CH_2	
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$	4.12				
$\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{OH}$	3.98	3.76;3.82			4.15 tripl.
$\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}$	3.95	3.80;3.85		2.75	4.03 tripl.
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4]_2\text{C}(\text{H})\text{OH}$	3.97	3.91;3.96	4.95	2.13	4.11 dubl.
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4]_3\text{COH}$	3.89	3.77;3.85			4.18 tripl.
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4]_2\text{O}$	4.02	3.81;3.88			
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{CH}_2]_2\text{O}$	4.10	3.82;3.90		2.55	
$\{[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4]_2\text{CH}_2\}\text{O}$	4.09	3.84;3.92	4.68		
$\{[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4]_3\text{C}\}_2\text{O}$	4.07	3.85;3.94			

Cədvəl 2-dən göründüyü kimi ferrosen halqasına ikinci və üçüncü ferrosen molekulunun daxil edilməsi təkcə əvəzlənmiş SPD halqasına deyil, həm də əvəzlənmiş SPD halqasına təsir edəcək protonların kimyəvi sürüşməsini spektrin daha güclü sahəsinə yönəldir.

Ferrosen birləşmələri – polietilen kompozit nümunələrinin hazırlanması və tədqiqi.

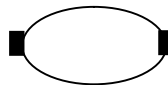
İşdə yeni sintez edilmiş bir- və çoxnüvəli ferrosen metalüzvi birləşmələri ilə polimer əsaslı nazik təbəqə kompozit nümunələri hazırlanmış və onların bəzi fiziki – mexaniki xüsusiyyətlərinin tədqiqi ilə əlaqədar eksperimental işlər aparılmışdır.

Bir- və çoxnüvəli ferrosen əsaslı birləşmələrdən nazik təbəqə kompozitləri aşağıdakı qaydada hazırlanmışdır:

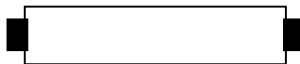
Polimer (polietilen) və ferrosen törəməsi əvvəlcə diametri 50 mkm ölçüdə üyüdüülərək 1-2 saat müddətində qarışdırılır. Bu zaman homogen sistem alınır. Ölçüləri 20x10x0,07 mm olan qəlibdə alınmış homogen qarışıq 120–150°C temperatur intervalında 15 MPa təzyiqdə isti presləmə üsulu ilə işlənmişdir. Nümunələrin elektrofiziki və mexaniki göstəriciləri müəyyən edildikdən sonra müvafiq tədqiqat işlərinin aparılmasında istifadə edilmişdir. İlk növbədə yüksək təzyiqli polietilen – ferrosen törəmələri əsasında (1:1; 1:0.5; 1:0.25; 1:0.125 kütlə %) alınmış kompozit nümunələrinin bəzi mexaniki xassələri müəyyən edilmişdir.

Tədqiqatın nəticələrinə görə, məlum olmuşdur ki, ferrosen törəməsinin kompozitdəki payı artdıqca, onun şüşələşmə temperaturu artır və bu xüsusiyyət kompozitin tətbiq imkanlarını artırmağa kömək edir.

5 0 — 25 küt.%



50 — 1,25 küt.%



50 — 50 küt.%



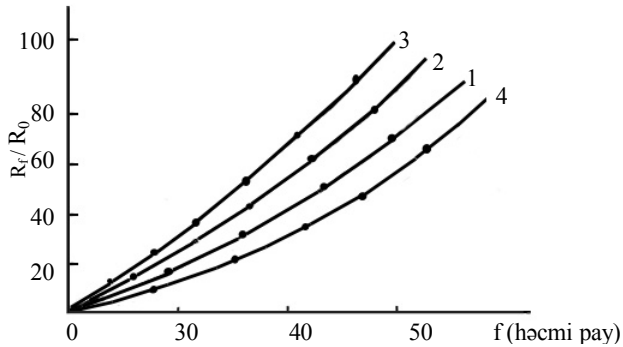
İşdə aparılmış geniş eksperimental tədqiqatlar nəticəsində ferrosen birləşməsi – polimer kompozitlərində işığın təsiri ilə elektrik keçiriciliyinin kəskin azalması, fotosönmə effektivinə malik olmaları müşahidə olunmuşdur. Göstərilən bu effektin aydınlaşdırılması üçün kompozitlərin özlərinin xassələrinin daha geniş öyrənilməsi vacibdir. Bunun üçün isə ayrı – ayrı fazaların həcmi payından asılılıqlarının öyrənilməsidir.

Alınan eksperimental nəticələrə görə, polimer matrisanın təbiətindən asılı olmayaraq, tədqiq olunan kompozitlərin hamısında kəskin mənfi fotokeçiricilik effekti – fotosönmə hadisəsi müşahidə olunur. Bu zaman istər ferrosen – polimer, istərsə də polimer – ferrosen törəməsi kompozit nümunələrində R_f/R_0 parametrlərinin

ferrosen və ya onun törəmələrinin istər həcmi payından, istərsə də birləşmədəki ferrosen nüvəsinin sayından və ona daxil edilmiş funksional qrupun təbiətindən asılı olaraq qeyri-xətti dəyişməklə, xətti asılılıqdan daha böyük sürətlə artır.

Alınan nəticələr eyni zamanda göstərir ki, $R_f/R_0=f(\Phi)$ asılılığı kompozitin polimer fazasından da asılı olaraq dəyişir. Bu zaman elektrik keçiriciliyinin işığın təsirindən sönməsi effekti daha çox flüorlu polileofin matrisalı və hidrosil qruplu kompozit nümunələrində rast gəlinir.

Yuxarıda göstərilən asılıqlardan bəziləri şəkil 2-də verilmişdir.



Şəkil 2. R_f/R_0 nisbətlərinin ferrosen və onun iki və üç nüvəli törəmələrinin f – % həcmi payından asılılığı qrafiki.

1–yüksək sıxlıqlı polietilen (YSPE)–ferrosen,

2-YSPE $C_5H_5FeC_5H_4C(CH_3)_2OH$,

3-YSPE $[C_5H_5FeC_5H_4]_2C(CH_3)OH$, 4- YSPE $C_5H_5FeC_5H_4N(CH_3)_2$.

Şəkil 2-də kompozitlərin həcmi nisbətlərindən asılı olaraq dəyişməsinin fotosönmə effektinə təsiri göstərilmişdir. YSPE – kimi ferrosenildimetil karbinol misalında şəkil 2- dən görüldüyü kimi ferrosenildimetil karbinol ferrosenil metil karbinol və triferrosenil karbinol kompozit nümunələrinin kompozitdəki ferrosen nüvəsinin sayından asılı olaraq dəyişməsi sübut edir ki, bu birləşmələrdəki fotosönmə effektinə müsbət təsir göstərir və ferrosenə görə bir neçə dəfə daha çoxdur. Aparılan tədqiqatlar PVDF – ferrosenil karbinol kompozitləri üçün də aparılmışdır. Başqa təsir faktoru işığın təsiri altında kompozitin müqavimətinin düşən işığın intensivliyini

dəyişməsinin nisbəti öyrənilmişdir. Nəticələr göstərir ki, tədqiq etdiyimiz kompozitin xüsusi həcmi müqaviməti düşən işıqın intensivliyindən nəzərə çarpacaq dərəcədə asılıdır və müqavimətin qiyməti işıqın intensivliyindən asılı olaraq qeyri- xətti artır.

NƏTİCƏLƏR

1. Məqsədyönlü sintez metodu tətbiq etməklə, ferrosenin hidrosil qruplu bir ($\text{FcCR}_1\text{R}_2\text{OH}$), iki ($\text{Fc}_2\text{CR}_1\text{OH}$) və üç (Fc_3COH) ferrosen nüvəli yeni törəmələri sintez edilərək müasir fiziki – kimyəvi metalların köməyi ilə tədqiq edilmiş və onlardan istifadə etməklə polimer – ferrosen törəməsi əsaslı ftohəssas nazik təbəqə kompozit materialları hazırlanmışdır.
2. Yeni sintez edilmiş birləşmələrin quruluş və xassə xüsusiyyətləri öyrənilərkən müəyyən edilmişdir ki, molekuldakı ferrosen nüvələrinin sayı artdıqca molekula yeridilmiş hidrosil qrupunun mərkəzi Fe- atomları ilə molekul daxili koordinasiya etmə imkanları böyük ehtimalla sterik faktorlar hesabına azalır. Sintez edilmiş birləşmələrin ferrosenə nisbətən ərimə və üzvi həlledicilərdə həllolma qabiliyyətləri artır.
3. Alınan birləşmələrin mübadilə və ya çevrilmə reaksiyalarına girmə xassələri öyrənilərkən müəyyən edilmişdir ki, tədqiq olunan birləşmələrdəki ferrosen nüvəsinin sayının artması bütövlükdə $^1\text{HNMR}$ spektral metodun nəticələrinə görə molekulun elektron akseptorluq qabiliyyətinin artmasına hesabına onun mübadilə reaksiyalarına girmə qabiliyyətini azaldır. Belə ki, bu tip birləşmələr üzvi turşularla qarşılıqlı təsir reaksiyaları, üzvi turşularla mürəkkəb efirlərə deyil, sadə efirlərə çevrilmə reaksiyalarına girmə qabiliyyəti göstərirlər.
4. Aparılmış termogravimetrik analiz metodunun nəticələrinə görə, iki və üç ferrosen nüvəli karbinol törəmələrinin $150\text{-}200^\circ\text{C}$ temperatur intervalında termiki işlənməsi müvafiq olaraq iki $[\text{Fc}_2\text{CH}]_2\text{O}$ və üç nüvəli ferrosenil $[\text{Fc}_3\text{C}]_2\text{O}$ efir birləşməsinə məruz qalırlar. Alınan birləşmələrin bəzi fiziki – kimyəvi, mexaniki və onların termə – emal imkanları tədqiq edilmişdir. Tədqiqat nəticələrinə görə məlum olmuşdur ki, iki və üç nüvəli karbinol və efir törəmələri termiki emal zamanı karbinollar

müvafiq efirlərə çevrilsələr də, efirlər isə 400⁰ C-dən sonra termiki destruksiyaya məruz qalırlar.

5. Sintez və xarakterizə edilmiş ferrosen törəmələri $FcC(R_1R_2)OH$, $Fc_2C(R)OH$, Fc_3C-OH , $[FcC(R_1R_2)]_2O$, $[Fc_2C(R)]_2O$ və $[Fc_3C]_2O$ - polimer nazik təbəqə kompozit sınaq nümunələri hazırlanmış və onların ftohəssaslıq effektivlikləri və ona təsir faktorlar müəyyən edilmişdir. Məlum olmuşdur ki, ferrosen – polimer kompozitlərin ftohəssaslıqları ferrosenin polimerdəki çəki nisbətindən asılı olaraq dəyişirsə, polimer – ferrosen törəməsi kompozitlərində isə bu dəyişiklik sistemə daxil olan ferrosen molekullarının sayından asılı olaraq dəyişir.
6. Yeni alınmış polimer – ferrosen törəməsi kompozit materialları elektrik keçiriciliyinin fotosönməsi effekti yaradır ki, bu da kompleks birləşməli ftohəssas kompozit materiallarından fərqli olaraq yük ötürməni kompozitə yerləşdirilmiş, üzvi boya molekulları deyil, birbaşa ferrosen radikalları tərəfindən işıq şüalarının birbaşa udulması hesabına həyata keçirilir.

Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı məqalə və tezislərdə çap edilmişdir:

1. Məmmədova Z.M., Əkbərov O.H., Əbdüləzimova Y.Ə., Rüstəмова A.İ. Polimer ferrosen və onun törəmələri əsaslı yeni kompozitlərin alınması və onların bəzi elektrofiziki, mexaniki xassələrinin tədqiqi. // Kimya Problemləri Jurnalı.2010.№ 3.s.514–515
2. Мамедова З.М., Курбанов М.А., Сулейманов Г.З., Сафаров Н.А., Гочуева А.Ф., Оруджев И.Н. Эффект фотогашения электропроводности в композитах полимер - ферроцен. // Ж. Физика и техника полупроводников. Санкт-Петербург, 2011, т. 45, № 4, с. 510–517.
3. Məmmədova Z.M., Muradxanov R.M. Polimer – ferrosen iki fazalı kompozit materiallarının alınması və onların ftohəssaslıq xüsusiyyətlərinin tədqiqi. / Ümummilli Lider H.Əliyevin anadan olmasının 88-ci il dönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların V Respublika elmi konfransının materialları.Bakı. 2011. 26–27 may.s.106- k.ü.e.d.,

4. Мамедова З.М., Акперов О.Н., Аббасова Т.А., Курбанов М.А., Кочуева А.Ф. Получение новых ферроцен (ферроцен производных) - полимер двухфазных композиционных материалов и эффект отрицательной фотопроводимости. / XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Волгоград 25–30 сентябрь.2011.с.548
5. Мамедова З.М., Курбанов М.А., Сулейманов Г.З.. Синтез новых фоточувствительных производных ферроцена и эффект фотогашение электропроводности в их композитах. /Akad. T.N. Şaxtaxtinckinin 85 illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi konfransı. 27-28 oktyabr. 2011. s.82–83
6. Məmmədova Z.M., Süleymanov G.Z., Əkbərov O.H., Vəliyev R.Ə. Ferrosen və ferrosenil dimetilkarbinol metalüzvi birləşmələri – polietilen əsaslı yeni fətohəssas kompozit materiallarının alınması və tədqiqi. //Azərbaycan Kimya Jurnalı.2012. № 1.s.43–48
7. Kerimov M.K., Kurbanov M.A., Bayramov A.A., Suleymanov G.Z., Safarov N.A., Gochuyeva A.F., Mamedova Z.M., Aliyeva C.H. Photoelectric effect in matrix composites based on the polymer, semiconductors, ferroelectrics and organometallic compounds. / Ural Federal University, Ekaterinburq, Russia. August 20-24, 2012. P. 117
8. Məmmədova Z.M., Əkbərov O.H., Süleymanov G.Z. Ferrosen hidrosil və amin qruplu yeni birləşmələrin sintezi və quruluş xüsusiyyətləri. / Koordinasion birləşmələr kimyası V Respublika elmi konfransı. Bakı ş. 19-20 dekabr. 2012. s.33
9. Məmmədova Z.M., Əkbərov O.H., Süleymanov G.Z., Qurbanov M.A. Məqsədyönlü sintez metodu ilə ferrosenin yeni karbinol törəmələrinin alınması və onların polimer daşıyıcıları ilə əmələ gətirdikləri kompozitlərin bəzi elektrofiziki xassələrinin tədqiqi. / Akad. M.F. Nağıyevin 105 illiyinə həsr olunmuş elmi konfransın materialları. 1 cild, Bakı, 2013, s. 159-161

10. Mammadova Z.M., Gurbanov M.A., Gochuyeva A.F., Suleymanov G.Z., Taghiyev D.B. Synthesis of mono and homobinuclear ferrocenylcarbinol derivatives and photoquenching effect electroconductivity in their polyethylene composites. //European Applied Sciences, Europaische fachhochschulu. N11, 2014. p. 108–109. ISSN 2195-2183
11. Məmmədova Z.M., İbrahimova F.S, Qurbanov M.A., Süleymanov G.Z., Tagiyev D.B. Ferrosen törəməli yeni ftohəssas kompozit materiallarının akınması və tədqiqi. // Akad. T.Şahtaxtınckinin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika elmi konfransı. Bakı, Oktyabr 2015, s. 218
12. Hacıyeva S.R., Rzayeva A.R., Məmmədova Z.M., İbrahimova F.S., Süleymanov G.Z. Ferrosen və simantren əsaslı tsiklokarbinol törəmələrinin sintezi, quruluş və tüstüazaldıcılıq xassələrinin tədqiqi. // Azərbaycan Kimya Jurnalı. 2015, №1, s. 84-90
13. Məmmədova Z.M., Qurbanov M.A., Qoçuyeva A.F., Rüstəмова A.İ., Süleymanov G.Z.. Ferrosen və onun amin funksional qruplu törəmələri-polietilen əsasında mənfi ftohəssas kompozit materialların alınması və onların bəzi-mexaniki xüsusiyyətlərinin tədqiqi. /Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası. Kimya Elmlər Bölməsi. Akademik M.F.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-Üzvi Kimya İnstitutu. 80 illik Yubileyə həsr olunmuş Konfrans Materialları. Bakı 2016, s. 97
14. Suleymanov G.Z., Gurbanov M.A., Akbarov O.H., Mammadova Z.M., Gochuyeva A.F. Synthesis of mono-, bi- and trinuclear carbinol derivatives of ferrocene, development of technologies obtaining of thin coverings of photocomposites with polymer matrixes and study of some electrophysical properties. //Azərbaycan Kimya Jurnalı. 2017, № 4, s 48-54

ЗУЛЬФИЯ МАМЕД кызы МАМЕДОВА

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОДНО- И МНОГОЯДЕР-
НЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРОЦЕНА**

Р Е З Ю М Е

Путем проведения целесообразного синтеза в диссертационной работе был проведен синтез одно-, двух- и трех ядерного ферроцена, имеющего функциональную группу водорода и на их основе были получены и изучены фоточувствительные тонкослойные композиционные материалы, полимер – ферроцена (производные ферроцена). При исследовании особенностей свойств полученных соединений и низкослойных композитов было выявлено, что с увеличением количества ферроценных ядер в молекуле в связи со стерическими факторами, уменьшается координация между внедренными в молекулу ОН – группами с центральным атомом – Fe, увеличивается эффект фоточувствительности, температура плавления, и свойство растворимости в углеводородных растворах на основе синтезированных и охарактеризованных в работе производных ферроцена (Fc) – $FcC(R_1R_2)OH$, $Fc_2C(R)OH$, Fc_3COH , $[Fc(R_1R_2)-]_2O$, $[Fc_2C(R)-]_2O$ и на основе $[Fc_3C-]_2O$ – полимер были приготовлены тонкослойные образцы и затем изучены их эффекты фоточувствительности и факторы, влияющие на них. В результате проведенных исследований было выявлено, что если фоточувствительность низкослойных композитов меняется в зависимости от веса ферроцена в полимере, то в композитах производных полимер – ферроцена это свойство меняется в зависимости от количества ферроценных ядер в системе.

Синтезированные композитные материалы производных полимер – ферроцена приводят к эффекту фотозатухания электрической проводимости, что в отличии от композиционных материалов фоточувствительных комплексных соединений происходит не за счет окрашенных молекул, а напрямую за счет поглощения световых лучей радикалами ферроцена

ZULFIYYE MAMMADOVA MAMMAD

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF FERROCENE MONO- AND POLYNUCLEAR METALCOMPLEXES.

Abstract

In the thesis we synthesized mono-, bi- and trinuclear compounds with hydroxyl functional groups of ferrocene using purposeful synthesis and obtained polymer – ferrocene-based (ferrocene derivative) featuring photosensitive thin film composite materials and studied them. The properties of compounds and thin film composites were studied and it was determined that the intermolecular coordination facilities of embed in molecule OH – groups with central Fe atoms decrease with increasing of amount of ferrocene nuclei in the molecule probably due to spheric factor, whereas their photosensitive effects, melting temperatures, their solubilities in hydrocarbon solvents increase.

In the work we prepared thin film samples on the basis of synthesized and characterized ferrocene (Fe) derivatives $\text{FeC}(\text{R}_1\text{R}_2)\text{OH}$, $\text{Fe}_2\text{C}(\text{R})\text{OH}$, Fe_3COH , $[\text{Fe}(\text{R}_1\text{R}_2)]_2\text{O}$, $[\text{Fe}_2\text{C}(\text{R})]_2\text{O}$ and $[\text{Fe}_3\text{C}]_2\text{O}$ – polymer and their photosensitive effects and factors which impact on it were investigated and determined. According to experimental results it was determined that photosensitive effects in thin film composites changes depending on weight ratio of ferrocene in polymer however, this change in polymer-ferrocene derivative compositions carries out depending on amount of ferrocene nucleus in the system.

New synthesized polymer-ferrocene derivative composite materials detect photoquenching effect of electric conductivity, this occurs due to directly beam absorption by ferrocene radicals, but not by dye molecules for introduction of load into composite, unlike complex photosensitive composite materials.

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА
ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. акад. М.НАГИЕВА**

На правах рукописи

ЗУЛЬФИЯ МАМЕД КЫЗЫ МАМЕДОВА

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОДНО- И МНОГОЯДЕР-
НЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРОЦЕНА**

2303.01 – неорганическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

*Диссертации на соискание ученой степени
доктора философии по химии*

БАКУ - 2018