

Əlyazma hüququnda

SÜLEYMANOVA İRADƏ HARUN QIZI

**FERROSENİN BİR VƏ İKİ TSİKLOPENTADIEN ƏVƏZLİ
BƏZİ FUNKSIONAL QRUPLU TÖRƏMƏLƏRİNİN
SİNTEZİ, QURULUŞU VƏ ANTİKORROZİON
EFFEKTİVLİKLƏRİNİN TƏDQIQI**

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

BAKI – 2014

Dissertasiya işi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası akad. M.F.Nağıyev adına Kimya Problemləri İnstitutu və Azərbaycan Respublikası Fövqəladə Hallar Nazirliyi Tikintidə Təhlükəsizliyə Nəzarət Dövlət Agentliyi S.Ə.Dadaşov adına Elmi-Tədqiqat və Layihə-Konstruktor İnşaat Materialları İnstitutunda yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbərlər:

Kimya elmləri doktoru, prof. G.Z.Süleymanov

Kimya elmləri namizədi, dos. H.M.Tahirli

Rəsmi opponentlər:

AMEA-nın müxbir üzvü,
kimya elmləri doktoru, prof. Y.N.Litvişkov

Kimya elmləri namizədi, dos. T.İ.Şirinov

Aparıcı təşkilat:

Bakı Dövlət Universiteti (“Ümumi və qeyri-üzvi kimya” kafedrası)

Dissertasiyanın müdafiəsi “_28_”02____2014-cü il tarixdə saat ____

AMEA akad. M.F.Nağıyev adına Kimya Problemləri İnstitutunda fəaliyyət göstərən D01.021 Dissertasiya şurasının iclasında keçiriləcəkdir.

Ünvan: Az1143, Bakı şəhəri, H.Cavid pr., 29.

e-mail: itpcht@itpcht.ab.az

Dissertasiya ilə AMEA akad.M.F.Nağıyev adına Kimya Problemləri İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat “ ____ ” _____ 2014-cü il tarixdə göndərilmişdir.

Dissertasiya Şurasının elmi katibi,
kimya elmləri namizədi, b.e.i.

S.Ə.Əliyeva

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı. Ferrosen – dəmirin tsiklopentadienil üzvi liqandlı π -kompleksi – $(C_5H_5)_2Fe$ kompleks birləşmələr kimyasında hələlik analoqu olmayan çox maraqlı sənaye məhsulu kimi istər metalüzvi, istərsə də koordinasiya birləşmələr kimyasında qeyri-adi xassələrinə görə onlardan seçilməklə sendviç quruluşa malik π -kompleks kimi 50-ci illərdən başlayaraq indiyə kimi həm nəzəriyyəçilərin, həm də praktikalərin intensiv tədqiqat obyektinə olmaqda davam edir.

Bu birləşmələrə daimi marağın hansı səbəblərdən gəldiyini aşağıdakı kimi izah etmək olar. Birincisi, ferrosen istər keçid elementləri, istərsə də qeyri-keçid və nadir torpaq elementli birləşmələr arasında termiki cəhətdən hələlik yeganə birləşmədir ki, $500^{\circ}C$ -dən yuxarı temperaturda parçalanmaya məruz qalır.

İkincisi, super aromatik birləşmə kimi ferrosen aromatik karbohidrogenlərə xas olan reaksiyaya girmə qabiliyyəti göstərir. Üçüncüsü, ferrosen molekulunda dəmirin kiçik oksidləşmə-reduksiya potensialına malik olmasına (0,6 hissə) görə o özünü neytral molekul kimi aparmaqla molekulun turş və əsasi mühitlərdə reaksiyaya girmə imkanlarını artırır. Onun ən mühüm xüsusiyyətlərindən biri də qeyri-polyar həlledicilərdə çox yaxşı həll olmasıdır.

Digər tərəfdən, son zamanlar praktiki tətbiq baxımından ferrosen kimi, onun müxtəlif tərkib və xassəli törəmələrinə də marağın artdığı müşahidə olunmaqdadır. Belə ki, ferrosen törəmələrindən effektiv yanma katalizatorları, müxtəlif təyinatlı doldurucular, anemiya və γ -şüa xəstəliklərinə qarşı zərərsiz və yüksək effektiv dərman preparatlarının hazırlanmasında, xüsusi təyinatlı polimer izolyasiya örtüklərinin alınmasında plastifikator, ekoloji təmiz tüstüazaldıcı və oktanqaldırıcı kimi geniş istifadə edilir.

Hal-hazırda yuxarıda göstərilən birləşmələr ferrosenin bir tsiklopentadienil halqasındakı hidrogenlərdən birinin və ya bir neçəsinin üzvi, metalüzvi və s. radikalara əvəzlənməsi əsasında əldə edilmiş törəmələrindən alınır. Bu onunla izah edilir ki, π -rabitə ilə dəmirə birləşmiş tsiklopentadienil (C_5H_5) halqasında bir əvəzlənmədən sonra bu halqadakı digər hidrogenlərin əvəzlənməsi benzol halqasındakı kimi daha asan əvəzlənmə reaksiyalarına daxil olduğundan əvəzlənməmiş C_5H_5 halqasında bu şəraitdə əvəzlənmənin baş verməsini çətin və ya qeyri-mümkün edir. Məhz belə güman edilir ki, ferrosenin hər iki C_5H_5 halqasında homo və heteroqramulyar əvəzlənmələr nəticəsində əldə edilmiş ferrosen

törəmələrindən daha effektiv və geniş tətbiq diapozanuna malik olan birləşmələr əldə etmək mümkündür.

Ona görə də, ferrosenin eyni zamanda hər iki C_5H_5 halqasında əvəzləmələrin aparılması ilə yeni birləşmələrin əldə olunması üsullarının işlənilib hazırlanması günün aktual problemlərindəndir.

İşin məqsədi. İşin məqsədi ferrosenin bir və iki tsiklopentadienil əvəzli hidroksil, amin, amid, asil və efir funksional qruplu iki və üç koordinasiya yeni törəmələrinin sintezi, quruluşu və onlardan polad armatur məmulatlarının mühavizəsi üçün yeni sinif ingibitorların və antikorrozion örtük əmələgətirici kompozisiya materiallarının alınması imkanlarının tədqiqindən ibarət olmuşdur.

Qarşıya qoyulan məqsədə çatmaq üçün aşağıdakı məsələlərin planlaşdırılaraq yerinə yetirilməsi məqsəduyğun hesab edilmişdir:

- ferrosenin bir tsiklopentadienil halqasında bəzi funksional qruplu metalkomplekslərin daha səmərəli metodlarla alınmasının həyata keçirilməsi;

- ferrosenin hər iki tsiklopentadienil halqasında funksional qruplu yeni metalkomplekslərinin sintezinin həyata keçirilməsi;

- alınmış hər iki sinif ferrosen metalkompleks törəmələrinin müasir fiziki-kimyəvi metodların köməyi ilə tərkib və quruluşlarının öyrənilməsi istiqamətində kompleks tədqiqatların aparılması;

- sintez edilmiş bir və iki əvəzli eyni funksional qruplu birləşmələr arasında quruluş və xassə asılılıqlarının müəyyən edilməsi ilə əlaqədar geniş tədqiqatların aparılması;

- tədqiqat nəticəsində əldə olunmuş birləşmələrdən istifadə etməklə bəzi polad məmulatları üçün yeni sinif ingibitorların əldə olunması imkanlarının araşdırılması;

- ferrosenin funksional qruplu bir və iki əvəzli metalkompleksləri və neft-polimer qətranı əsasında yeni, daha effektiv antikorrozion örtük əmələ gətirici kompozisiyaların alınması imkanlarının araşdırılmasının yerinə yetirilməsi.

Elmi yeniliklər. Dissertasiya işində alınan əsas elmi yeniliklər aşağıdakılardır:

- Ferrosenin tsiklopentadienil halqalarının birində və ya hər ikisində funksional qruplu əvəzləmə reaksiyalarının həyata keçirilməsi üçün məqsədyönlü tədqiqatlar nəticəsində xüsusi reaksiya şəraiti və müvafiq katalizator seçilərək nəzərdə tutulan reaksiyaların daha selektiv aparılmasını, həmçinin ferrosenin yeni iki və üç koordinasiya birləşmələrinin əldə olunmasını təmin etmişdir.

- Müasir fiziki-kimyəvi metodların köməyi ilə müəyyən edilmişdir ki, donor qruplu əvəzləyicilərin birbaşa tsiklopentadienil halqasına yeridilməsi və onun molekuldakı mərkəzi atomun - dəmirin donor-akseptorluq xüsusiyyətini, halqaya birləşmiş funksional qrupların isə mərkəzi atomla molekul daxili koordinasiya əlaqəsinə girməməsi onun koordinasiya qabiliyyətini artırır.

- Alınmış birləşmələrin quruluşları ilə ingibitorluq xassələri arasındakı asılılıqlar öyrənilərkən müəyyən edilmişdir ki, ferrosen molekuluna yeridilmiş funksional qruplar, o cümlədən -OH, -NH₂, -CONH₂, COCH₃ və OR kimi funksional qruplu ferrosen törəmələri onların suda həllolma və səthə aktiv koordinasiya etmə imkanlarını artırmaqla yanaşı, həm də onların tədqiq və tətbiq imkanlarını xeyli genişləndirməyə imkan verir.

- Müəyyən edilmişdir ki, 0,01-0,03 mol miqdarında götürülmüş ferrosenin istər bir, istərsə də iki funksional qruplu törəmələrinin suda yaxşı həllolma qabiliyyətləri göstərdiklərinə görə onların metal səthlə daha aktiv adsorbsiya etmək imkanları hesabına universallıq və aktivlik baxımından müvafiq üzvi birləşmələrə nisbətən daha effektiv ingibitorlar sayıla bilərlər.

- 0,01-0,03 mol miqdarında bir və iki tsiklopentadien əvəzli funksional qruplu ferrosen törəmələri və 94-96% kütlə miqdarında maye piroliz tullantı məhsulu əsasında alınmış qarışıq örtük əmələgətirici kompozisiya materialı müxtəlif təyinatlı polad armatur məmulatlarını 99,3-99,7% effektivlik dərəcəsi ilə mühafizə etmək qabiliyyətinə maldirlər.

İşin praktiki əhəmiyyəti. İşin praktiki əhəmiyyəti ondan ibarətdir ki, ferrosenin funksional qruplu mono və di əvəzli törəmələrinin sintezi üçün işlənib hazırlanmış metodlar başqa keçid metallarının sen tip birləşmələrinin də sintezində istifadə edilə bilər.

Ferrosenin sintez edilmiş iki və üç koordinasiyalı metalkomplekslərindən bəzi polad armatur məmulatları üçün yüksək mühafizə dərəcəli universal korroziya ingibitorları, onların maye piroliz tullantısı olan neft-polimer qətranları əsasında alınmış yeni, daha effektiv antikorroziyon göstəricili örtük əmələgətirici kompozisiya materialları xüsusi təyinatlı polad armaturlarının mühafizəsi üçün istifadə olunmasına məsləhət görülmüşdür. İşləmə üsulu AzR Patenti ilə mühafizə olunur.

İşin aprobasiyası. Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı konfranslarda məruzə və müzakirə edilmişdir: AMEA müxbir üzvi H.X.Əfəndiyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfrans (Bakı, 2007); akademik M.F.Nağıyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfrans (Bakı, 2008); professor A.Ə.Verdizadənin 95 illik yubileyinə həsr

olunmuş Respublika konfransı (Bakı, 2009); BDU-nin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika elmi konfransının materialları (Bakı, 2009); “Фундаментальные проблемы химической науки”, XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011).

Nəşr olunmuş əsərlər. Dissertasiya mövzusu üzrə 13 elmi əsər, o cümlədən 7 məqalə və 5 tezis çap olunmuş, 1 Azərbaycan Respublikası patenti alınmışdır.

Dissertasiyanın quruluşu. Dissertasiya giriş, 4 fəsil, 7 cədvəl, 8 şəkil, nəticələr, 152 adda istifadə olunmuş ədəbiyyat siyahısından ibarət olub, 138 səhifəlik həcmə malikdir.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Dissertasiya işinin giriş hissəsində toplanmış ədəbiyyat materialları əsasında mövzunun aktuallığının əsaslandırılması, işin məqsədi, işdə alınmış əsas elmi nəticələr, onun praktiki əhəmiyyəti haqqında ümumi məlumat verilmişdir.

Birinci fəsildə (ədəbiyyat icmalı bölməsində) ferrosen molekulunun bir və hər iki C_5H_5 halqasına birləşmiş $-OH$, $-NH_2$, $-CO$, $-COOR$ funksional qruplu törəmələrin sintezi, quruluşu, xassələri və əsas tətbiq sahələri ilə bağlı ədəbiyyat məlumatları toplanmış, sistemləşdirilərək verilmişdir. Mövzu ilə bağlı mövcud ədəbiyyat materiallarından istifadə edilərək belə bir qənaətə gəlinmişdir ki, hal-hazırda ferrosenin bir və iki tsiklopentadien əvəzli funksional qruplu törəmələrinin sintezindəki quruluş və xassə asılılıqlarına diqqət yetirilməmişdir. Burada eyni zamanda əvəzlənmənin ikinci tsiklopentadienil halqasına yönəldilməsi prosesinin heç olmasa ehtimal olunan mexanizmi ilə əlaqədar heç bir ədəbiyyat mənbələrinə rast gəlinməmişdir.

İkinci fəsildə (işin təcrübi hissəsində) məqsədyönlü sintez nəticəsində yeni birləşmələrin alınması, onların reaksiya qarışığından ayrılması metodikası verilmiş və bəzi fiziki-kimyəvi göstəricilər öz əksini tapmışdır. Eyni zamanda bu hissədə təkmilləşdirilmiş, yeni üsullarla alınmış birləşmələrin alınma metodları barəsində məlumat verilmişdir.

Digər tərəfdən, işdə alınmış yüksək təmizlik və çıxımla əldə edilmiş birləşmələrin praktiki imkanları ilə əlaqədar onların inhibitorluq və örtük əmələgətirici kompozisiyalarla bağlı aparılmış təcrübi sınaqların gedişi də bu hissədə öz əksini tapmışdır.

III FƏSİL. NƏTİCƏLƏRİN ŞƏRHİ

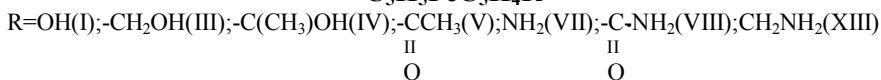
3.1. Ferrosenin bir və iki tsiklopentadienil əvəzli hidroksil, amin, amid, asil və efir funksional qruplu iki və üç koordinasiya mərkəzli yeni metalkomplekslərinin sintezi və tədqiqi

Ədəbiyyatda ferrosenin bir tsiklopentadienil əvəzli hidroksil, amin, amid, asil və efir funksional qruplu törəmələrinin sintezi üçün bir sıra metodlar mövcud olsalar da, bu metodların əsas çatışmayan cəhətləri onların çox mərhələli və çətin tapılan reagentlərdən istifadə olunmaqla həyata keçirilmələri ilə yanaşı, həm də məqsədli reaksiya məhsullarının müxtəlif səbəblər nəticəsində aşağı çıxımla əldə olunmalarıdır.

Ferrosenin hər iki tsiklopentadien əvəzli yuxarıda göstərilən funksional qruplu birləşmələrin sintezinə gəlincə, onlardan yalnız OH və OR qruplu törəmələrlə bağlı çox qısa ədəbiyyat məlumatları mövcuddur.

Yuxarıda deyilənləri nəzərə alaraq bir tsiklopentadien əvəzli hidroksil, amin, amid, asil və efir funksional qruplu ferrosen törəmələrinin sintezi üçün təkmilləşdirilmiş yeni sintez metodları, iki tsiklopentadien əvəzli funksional qruplu ferrosen törəmələri üçünsə, müasir tələblərə cavab verən bir mərhələli sintez metodları işlənib hazırlanmışdır.

Ferrosenin bir tsiklopentadien əvəzli funksional qruplu törəmələri bir mərhələli reaksiya şəraitlərində sintez edilərək aşağıdakı kimi xarakterizə olunmuşlar:



I – hidroksi ferrosen ($\text{C}_5\text{H}_5 \text{FeC}_5\text{H}_4\text{OH}$) ferrosenin mis üzvi birləşməsinin ($\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{Cu}$) DXE (dixloretan) şəraitində hidrogen peroksiddə oksidləşməsi nəticəsində ferrosenə görə 88% çıxımla əldə olunmuşdur.

III – ferrosenil karbinol ($\text{C}_5\text{H}_5 \text{FeC}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}$) törəməsinin sintezi ferrosenin ClCH_2OH -larla AlCl_3 katalizatoru iştirakında ferrosenə görə 58% çıxımla CH_2Cl_2 mühitində əldə olunmuşdur. Eyni reaksiya mühitində ferrosenin $\text{NH}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ -la işlənməsi nəticəsində 89% çıxımla VIII – ferrosenil amid törəməsi, ferrosenin $\text{CH}_3(\text{O})\text{Cl}$ -la oksialkilləşməsi nəticəsində isə ferrosenə görə 89% çıxımla asilferrosen əldə olunmuşdur.

VII – amin ferrosen ($C_5H_5FeC_5H_4NH_2$) törəməsi nitro ferrosenin $C_5H_5FeC_5H_4NO_2$ i- CH_3OH şəraitində $LiAlH_4$ -lə hidrogenləşdirilməsi nəticəsində ferrosenə görə 90% çıxımla sintez edilmişdir.

Ferrosenin fazalararası kataliz şəraitində asetonla birbaşa oksialkilləşmə reaksiyası nəticəsində isə IV – ferrosenil di metil karbinol törəməsi əldə olunaraq tədqiq olunmuşdur.

Ferrosenin iki tsiklopentadienil əvəzli funksional qruplu törəmələrinin sintezi üçün metodikalar işlənib hazırlanmışdır.



R=OH (II); $-C-CH_3$ (VI); NH_2 (IX); $-C-NH_2$ (X); OCH_3 (XI); OC_4H_9 (XII); CH_2NH_2 (XIV)



Aparılan tədqiqatlar nəticəsində məlum olmuşdur ki, hər iki tsiklopentadien mono əvəzləmə reaksiyalarının aparılması üçün TMDA (tetrametil etilen diamin) kimi xelat əmələgətirici həlledicilərdən, KFK (kollektiv fəaliyyətli katalizator, $RAICl_2 + R_2AlCl + R_3Al$) və ya $SnCl_4$ kimi katalizatorlardan istifadə etmək olar.

Məsələn, II – 1,1' dihidroksi ferrosenin ($HOC_5H_4FeC_5H_4OH$) alınması üçün ferrosenin mis üzvi birləşməsinin tetrametiletilen di amin kimi həlledici mühitində onun hidrogen peroksidlə KFK katalizatoru iştirakında aparılması ilə əldə oluna bilər.

Ferrosenin bir və iki tsiklopentadienil əvəzli iki və üç koordinasiyalı metalkomplekslərinin bəzi fiziki-kimyəvi göstəriciləri cədvəl 1-də, suda və müxtəlif həlledicilərdə həllolma qabiliyyətləri isə cədvəl 2-də verilmişdir.

3.2. Ferrosenin homo qranulyar metalkomplekslərinin quruluş tədqiqatları

Quruluş analizinin öyrənilməsi üçün effektiv metodlardan biri İQ spektral metodudur. Bir qayda olaraq, bu metodun köməyi ilə istər homo, istərsə də heterofunksional əvəzli bütün keçid elementlərinin tsiklopentadienil liqandlı metalkomplekslərinin quruluş tədqiqatlarını aparmaq mümkündür.

Təqdim edilən işdə bu metodun köməyi ilə funksional qrupun vəziyyətindən asılı olaraq onun həm molekul daxili, həm də molekularası qarşılıqlı təsir imkanlarının müəyyən edilməsi ilə yanaşı, istər mərkəzi atomun, istərsə də funksional qrupların koordinasiyası və həlledicilərlə solvatasiyası imkanlarının müəyyən edilməsinə də nail olmaq olar. Odur ki, işdə digər metodlara nisbətən 1H NMR və İQ spektral metodları ilə quruluş tədqiqatlarının aparılmasına daha geniş yer verilmişdir.

Cədvəl 1.

Ferrosenin bir və iki tsiklopentadienil əvəzli iki və üç koordinasiyalı
metalkomplekslərinin bəzi fiziki-kimyəvi göstəriciləri

S/S	Kompleksin kimyəvi formulu	Çıxım, %	Rəngi	T _{er} , °C	Element analizinin nəticələri					
					hesablanmış			tapılmış		
					C	H	Fe	C	H	Fe
1	C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₄ OH	86-88	açıq sarı	44-45	54,9	4,9	27,7	54,6	5,1	26,8
2	HOC ₅ H ₄ FeC ₅ H ₄ OH	84-87	açıq sarı	33-34	54,82	4,8	25,7	54,15	4,7	26,3
3	C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₄ CH ₂ OH	55-58	çox açıq sarı	83-85	61,1	5,5	25,6	60,4	5,6	25,7
4	C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₄ C(CH ₃) ₂ OH	91-92	açıq sarı	55-56	66,9	6,6	24,4	70,1	6,7	24,6
5	C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₄ COCH ₃	85-89	açıq sarı	71-72	63,1	5,2	24,5	63,5	5,1	24,7
6	CH ₃ COC ₅ H ₄ FeC ₅ H ₄ COCH ₃	79-87	tünd sarı	156-157	62,2	5,0	20,8	62,5	4,8	20,3
7	C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₄ NH ₂	90-93	tünd sarı	156-158	60,0	5,5	28,0	60,3	5,6	27,8
8	C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₄ CONH ₂	84-89	tünd sarı	147-148	57,8	4,9	24,9	57,5	4,8	24,7
9	NH ₂ C ₅ H ₄ FeC ₅ H ₄ NH ₂	87-90	tünd narıncı	112-114	55,8	5,6	26,0	54,9	6,1	26,3
10	NH ₂ COC ₅ H ₄ FeC ₅ H ₄ CONH ₂	78-83	tünd narıncı	112-114	55,8	4,6	21,7	56,2	4,4	21,9
11	CH ₃ OC ₅ H ₄ FeC ₅ H ₄ OCH ₃	96-98	ачыг сары	120-122	56,9	5,7	22,8	56,9	5,7	22,4
12	C ₄ H ₉ C ₅ H ₄ FeC ₅ H ₄ OC ₄ H ₉	96-98	açıq sarı	118-119	64,6	8,5	14,2	64,1	8,8	14,9
13	C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₄ CH ₂ NH ₂	85-87	tünd sarı	105*	61,4	6,5	26,5	60,9	6,4	26,8
14	NH ₂ CH ₂ C ₅ H ₄ FeC ₅ H ₄ CH ₂ NH ₂	78-81	tünd sarı	142*	62,8	6,8	25,3	62,3	6,5	26,7

* - qaynama temperaturu

Cədvəl 2.

Ferrosenin bir və iki tsiklopentadienil əvəzli iki və üç koordinasiya mərkəzli metalkomplekslərinin suda, müxtəlif təbiətli benzin və onun fraksiyalarında həllolma qabiliyyətləri

S/S	Metalkompleksin kimyəvi formulu	Suda həllolma qabiliyyəti, q/l				Polyar həlledicilərdə həllolma qabiliyyəti, q/l			Qeyri-polyar həlledicilərdə həllolma qabiliyyəti (benzin və onun fraksiyaları), q/l				
		20°C	25°C	50°C	100°C	THF	DMSO	aseton	Düz distillə benzini	Aİ 90	Aİ 93	Aİ 95	C ₆ H ₁₄
1	C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₄ OH	3,63	3,68	3,88	3,90	112,24	87,30	64,27	14,66	14,96	15,08	14,02	16,17
2	HOC ₅ H ₄ FeC ₅ H ₄ OH	3,69	3,71	3,89	4,05	136,42	90,45	70,63	14,62	14,68	14,05	15,14	16,25
3	C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₄ CH ₂ OH	3,53	3,54	3,75	3,81	119,61	88,91	68,18	14,70	15,63	15,87	14,55	16,77
4	C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₄ C(CH ₃) ₂ OH	3,72	3,74	3,87	3,96	107,39	70,69	64,33	19,60	21,88	20,94	21,88	16,85
5	C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₄ COCH ₃	1,14	1,16	1,28	1,49	114,28	69,14	53,67	17,67	19,21	22,65	24,05	16,88
6	CH ₃ COC ₅ H ₅ FeC ₅ H ₄ COCH ₃	2,19	2,84	2,96	3,14	126,56	108,36	154,48	20,24	24,65	29,36	31,14	16,91
7	C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₄ NH ₂	4,25	4,28	4,34	4,42	136,19	73,78	69,73	14,37	17,42	17,07	18,55	12,35
8	C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₄ CONH ₂	2,06	2,11	2,37	2,43	127,15	83,47	66,39	15,82	16,04	17,24	19,81	10,11
9	NH ₂ C ₅ H ₄ FeC ₅ H ₄ NH ₂	4,45	4,48	4,61	4,87	141,63	96,73	73,65	14,85	18,68	18,73	18,19	8,15
10	NH ₂ COC ₅ H ₄ FeC ₅ H ₄ CONH ₂	3,68	3,95	4,74	5,17	136,93	148,57	158,72	20,63	26,42	29,36	32,75	7,19
11	CH ₃ OC ₅ H ₄ FeC ₅ H ₄ OCH ₃	1,38	1,39	1,51	1,74	125,14	100,46	93,65	19,17	23,65	24,83	25,90	13,65
12	C ₄ H ₉ OC ₅ H ₄ FeC ₅ H ₄ OC ₄ H ₉	1,60	1,62	1,69	1,73	127,15	106,34	95,46	20,33	26,49	26,57	26,85	13,78
13	C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₄ CH ₂ NH ₂	1,22	1,29	1,38	1,47	129,65	103,5	90,65	15,85	16,07	17,63	17,98	11,39
14	NH ₂ CH ₂ C ₅ H ₄ FeC ₅ H ₄ CH ₂ NH ₂	2,85	2,87	3,11	3,29	147,24	128,58	110,87	27,66	31,92	34,65	42,28	15,61

Cədvəl 3.

Ferrosenin bir və iki əvəzli metalkomplekslərinin 20⁰ C temperaturda,
CCl₄ həlledicisində çəkilmiş ¹H NMR və İQ spektral göstəriciləri

S/S	Kompleksin kimyəvi formulu	Kimyəvi sürüşmə δ, m.h.				Rabitənin udulma tezliyi, v, sm ⁻¹			
		C ₅ H ₅	C ₅ H ₄ (α,β)	OH	CH ₃	C=O	O–C	N–H	OH
1	C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₄ OH	4,06	3,84;3,94				1080		3450 3470
2	HOc ₅ H ₅ FeC ₅ H ₄ OH		3,83;3,87 3,81;3,89				1081 1085		3428 3460
3	C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₄ CH ₂ OH	4,09	3,86;3,90	3,28			960		3466
4	C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₄ C(CH ₃) ₂ OH	4,07	3,89;3,94		1,96 1,99		962		3425 3448
5	C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₄ COCH ₃	4,06	3,87;3,95		1,71	1709			
6	CH ₃ COC ₅ H ₄ FeC ₅ H ₄ COCH ₃		3,86;3,94 3,88;3,96		1,70	1704 1700			
7	C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₄ NH ₂	4,14	3,88;3,96					2416	
8	C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₄ CONH ₂	4,07	3,90;3,95			1670		2435	
9	H ₂ NC ₅ H ₄ FeC ₅ H ₄ NH ₂		3,79;3,84 3,86;3,90					2432 2436	
10	H ₂ NCOC ₅ H ₄ FeC ₅ H ₄ CONH ₂		3,91;3,94 3,80;3,84			1665		2430 2428	
11	CH ₃ OC ₅ H ₄ FeC ₅ H ₄ OCH ₃		3,92;3,96 3,82;3,83		2,14 2,16		958 962		
12	n-C ₄ H ₉ OC ₅ H ₄ FeC ₅ H ₄ OC ₄ H ₉ -n		3,89;3,91 3,86;3,87				952 950		
13	C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₄ CH ₂ NH ₂	4,16	3,89;3,94					2420	
14	NH ₂ CH ₂ C ₅ H ₄ FeC ₅ H ₄ CH ₂ NH ₂	4,19	3,88;3,91 3,92;3,95	3,19 3,22				2418 2414	
15	C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₅	4,12							

İşdə sintez edilmiş bütün birləşmələrin element tərkibləri mövcud MA analizi ilə, ərimə (parçalanma) temperaturları RP-1 markalı xüsusi qızdırıcı gözlükləri olan sobalarda molibden şüşə kapilyarlarda müəyyən edilmişdir. İQ spektrlər “Perkin-Elmer 580”, EU spektrləri SPEKORD-280m spektrofotometrində, PF analizi DRON-2 aparatında, ^1H NMR spektrləri Sintexs 54.301 Bruker aparatında, yeni sintez edilmiş birləşmələrin korroziya-elektrokimyəvi xüsusiyyətlərinin öyrənilməsi Pİ-50-1 potensiostatında, korroziya məhsullarının tərkibləri atom absorpsiya metodunun köməyi ilə A.Analist-300 cihazında tədqiq edilmişdir.

Beləliklə, müasir fiziki-kimyəvi üsullardan (İQ, EU, ^1H NMR, RFA, MA və s.) geniş istifadə etməklə sintez edilmiş yeni və təkmilləşdirilmiş üsulla hidrosil, amin, amid, asil və efir metalkomplekslərin ədəbiyyatda məlum olmayan fiziki-kimyəvi göstəriciləri müəyyən edilmiş, quruluşla xassə arasındakı asılılıqlar, molekulda solvatasiya hadisələri, termiki sabillikləri, həllolma qabiliyyətləri və reaksiyaya girmə xüsusiyyətləri, eləcə də praktiki tətbiq imkanları müəyyən edilərək onların geniş elmi təhlili aparılmışdır.

Qeyd olunan metodların içərisində nüvə maqnit rezonansı (^1H NMR) metodu xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Belə ki, seçilən reaksiya şəraitində elektrofil əvəzləmə (X) reaksiyalarının ferrosen molekulundakı tsiklopentadienil (C_5H_5) halqalarının birində (X) və ya hər ikisində (X,X') baş verdiyini sübut edən ən mühüm vasitə sayıla bilər. Bu metod eyni zamanda alınmış birləşmələrdəki stereoizomerlər və onların sayı haqqında məlumat əldə etməyə də imkan verir.

3.2.1. ^1H NMR spektral metodunun köməyi ilə quruluş tədqiqatları

İlk öncə onu qeyd etmək lazımdır ki, işdə təqdim olunan ferrosenin homoqranulyar (I-XIV) metalkomplekslərinin CCl_4 həlledicisində çox yaxşı həll olmaları onların ^1H NMR tədqiqinin daha da geniş aparılmasını mümkün edir.

Bəzi hallarda analizlər, tədqiqatın xüsusiyyəti nəzərə alınaraq $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$, CDCl_3 , $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ kimi deuterium həlledicilərindən istifadə olunmaqla həyata keçirilmişdir. Spekrtdə alınan kimyəvi sürüşmələrin qiymətləri əvəzlənməmiş C_5H_5 -in protonlarının kimyəvi sürüşmə nöqtəsinə ($\delta_{\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}}=4,12$ m.h.) uyğun olaraq aparılmışdır.

Əvvəlcə birəvzli I–V və VII–VIII törəmələrinin spektrlərinə nəzər salaraq. Spektrlərin müqayisəli təhlili göstərmişdir ki, bu birləşmələrdə əvəzləyicinin təbiətindən asılı olmayaraq əvəzlənmiş C_5H_5 halqasına H_α və H_β protonlarına uyğun olaraq $\delta_{\text{C}_5\text{H}_5(\alpha,\beta)}=3,88\text{--}3,96$ m.h. intervalında iki

siqnalla yanaşı əvəzlənməmiş C_5H_5 halqasına aid $\delta_{C_5H_5} = 4,06-4,10$ m.h. intervalında yerləşən bir kimyəvi sürüşmə siqnalına malik olurlar. Bu şəraitdə $(C_5H_5)_2Fe$ -nin kimyəvi sürüşmə siqnalı $\delta_{C_5H_5} = 4,12$ m.h.-də olur.

Digər tərəfdən C_5H_5 -ə yeridilmiş əvəzləyicinin təbiətindən asılı olaraq bu əvəzləyicilər nümunənin çəkildiyi maqnit sahəsini ekranlaşdırma xüsusiyyəti göstərərək $H_{\alpha}-H_{\beta}=2,18$ hs tezliklə (əvəzlənməmiş C_5H_5 -dən fərqli olaraq) spektrin daha güclü sahəsinə sürüşdürülür. O ki, qaldı C_5H_5 halqasının hər spektrlərinin müqayisəli təhlilinə, bununla əlaqədar onu qeyd etmək lazımdır ki, spektrlərin xarakterinə, həmçinin funksional qrupların molekul daxili müxtəlif əlaqələri hesabına yaratdıqları müxtəlif asiosatların və nəhayət, stereoizomerlərin çoxluğu, spektrin daha dolğun təhlilinin aparılmasını xeyli mürəkkəbləşdirir.

Buna baxmayaraq C_5H_5 -in H_{α}, H_{β} və $H_{\alpha}, H_{\beta'}$ protonlarının kimyəvi sürüşmələri nəticəsində belə qənaətə gəlmək olar ki, eyni radikalın ikinci C_5H_5 -ə yeridilməsi birəvəzli tsiklopentadienil birləşmələrinə nisbətən H_{α} və H_{β} protonlarını $H_{\alpha}-H_{\beta}=2,21$ hs tezliklə az da olsa kimyəvi sürüşmə fərqi ilə spektrin daha güclü sahəsinə $\delta_{C_5H_4(\alpha,\beta)} = 3,79-3,91$ m.h. intervalında sürüşdürmə qabiliyyəti göstərilir.

Beləliklə, ferrosenin istər bir, istərsə də hər iki C_5H_5 halqasına yeridilmiş elektrofil donor əvəzləyici qruplar C_5H_5 protonlarının kimyəvi sürüşməsinə sağa – sahənin daha güclü hissəsinə, akseptor qruplar isə sola – sahənin daha zəif hissəsinə yönəldir.

Ümumiyyətlə, alınan elektrofil əvəzləmədən sonra C_5H_5 halqasında yerdə qalan hidrogenlərdən hansının daha aktiv olması və bununla da gələcəkdə onların əvəzlənməsi üçün daha optimal şəraitin tapılması istiqamətinin müəyyən edilməsində vacib rol oynayır.

Qeyd etmək lazımdır ki, stereoizomerlər təqdim olunan işdə alınan birləşmələrdən ikiəvəzli birləşmələrdə və IV monoəvəzli metalkompleksində müşahidə olunmuşdur. Belə ki, cədvəl 3-dən görüldüyü kimi, hər iki homoəvəzli birləşmələrin 1HNMR spektrlərində, məs., $HOC_5H_4FeC_5H_4OH$ (II), $CH_3CC_5H_4FeC_5H_4CCH_3$ (VI), $H_2NC_5H_4FeC_5H_4NH_2$ (IX), $H_2NCOC_5H_4FeC_5H_4CONH_2$ (X), $CH_3OC_5H_4FeC_5H_4OCH_3$ (XI), $n-C_4H_9OC_5H_4FeC_5H_4OC_4H_9-n$ (XII), $NH_2CH_3C_5H_4FeC_5H_4CH_2NH_2$ (XIV) ferrosenil törəmələrində müvafiq qrupun tsiklopentadien halqasına yeridilməsi zamanı α və β -protonları ($^1H_{\alpha}-^1H_{\beta} = 2,0-2,2$ hs tezliklə) iki yeni sürüşmə zolaqlarına malik olur ki, bu da həlledici mühitində göstərilən birləşmələrin baxılan anda stereoizomerlərin olmasını birbaşa təsdiq edir.

3.2.2. İQ spektral metodun köməyi ilə quruluş tədqiqatları

İşdə alınmış metalkomplekslərin quruluşlarının öyrənilməsində İQ spektral metoddan geniş istifadə olunmuşdur. Bu metodun köməyi ilə –OH, –CO, –CONH₂, –NH₂ və s. kimi funksional qrupların istər molekul daxili, istərsə də molekullararası (koordinasion, hidrogen və s.) rabitələr əmələ gətirə bilmələri ilə bağlı quruluş tədqiqatları üçün çox vacib metod kimi istifadə olunmuşdur. Aparılmış tədqiqatların nəticələri cədvəl 3-də verilmişdir. Bu istiqamətdə aparılan tədqiqatlar nəticəsində məlum olmuşdur ki, yuxarıda göstərilən funksional qrupların ferrosen molekuluna daxil edilməsi və bu qrupların valent udulma zolaqlarının spektrin daha aşağı hissəsinə sürüşməsi müşahidə olunur, bu da bütövlükdə ferrosen molekulunun akseptor rolunun oynadığına dəlalət edir. İQ spektrdə birləşmələrin (C₅H₅) C-H rabitəsinin sahənin 3100÷3150 sm⁻¹, C–Fe isə 490÷500 sm⁻¹ tezliklərdə yerləşməsini müşahidə etməklə halqaya yeridilmiş funksional qrupun bu rabitələrə təsirini də öyrənmək mümkündür. Belə ki, OH–, CO–, –CONH₂, –NH₂ qruplarının olması əvəzlənmədən qabaqkı valent udulma tezlik zolaqlarını $\nu=20-40$ sm⁻¹ intervalında spektrin daha aşağı sahəsinə sürüşdürür.

IV FƏSİL. ANTİKORROZİON EFFEKTİVLİKLƏR

4.1. Ferrosenin bir və iki tsiklopentadien əvəzli bəzi funksional qruplu metalkomplekslərindən istifadə etməklə At-500 markalı polad armatur məmulatlarının mühafizəsi üçün yeni sinif ingibitorların və örtükəmələgətirici kompozisiyaların effektivliklərinin tədqiqi.

İşdə ferrosenin bir və iki tsiklopentadien əvəzli hidroksil, amin, amid, asil və efir funksional qruplu yeni metalkomplekslərinin asan sintez metodlarının işlənib hazırlanması, bu birləşmələrin ingibitorluq və antikorrozion örtük əmələgətirici effektivliklərinin müəyyən edilməsinə geniş şərait yaratmaqla tədqiqat işlərini əsasən iki istiqamətdə, suda həll ola bilən ferrosen törəmələrindən istifadə etməklə onların ingibitorluq, neft-polimer qətranı ilə bircinsli həlməşik əmələ gətirə bilən törəmələrindən istifadə etməklə onların antikorrozion mühafizə örtük əmələ gətirici xüsusiyyətlərinin müəyyən edilməsi istiqamətində tədqiqat aparılmasına imkan vermişdir.

Birləşmələrin ingibitorluq xüsusiyyətlərinin tədqiqi üçün onların ferrosenə nisbətən suda daha yaxşı həll ola bilənlərindən, əsasən də

hidroksil və amin qruplu bir və iki tsiklopentadienil əvəzli törəmələrindən $C_5H_5FeC_5H_4OH$ (I), $C_5H_5FeC_5H_4CH_2OH$ (III), $C_5H_5FeC_5H_4C(CH_3)_2OH$ (IV), $C_5H_5FeC_5H_4NH_2$ (VII), $C_5H_5FeC_5H_4CH_2NH_2$ (XII), $HOC_5H_4FeC_5H_4OH$ (II), $NH_2C_5H_4FeC_5H_4NH_2$ (IX) daha geniş istifadə olunmuşdur.

Bunun üçün yuxarıda göstərilən metalkomplekslərdən 25⁰C temperaturu suda maksimum həll ola bilən miqdar 4,44 q/l və ya 0,022 mol (I), 3,02 q/l və ya 0,014 mol (III), 4,75 q/l və ya 0,020 mol (IV), 3,74 q/l və ya 0,015 mol (VII), 4,62 q/l və ya 0,023 mol (XII), 3,02q/l və ya 0,014 mol (II), 3,28 q/l və ya 0,016 mol (IX) doymuş nümunələr götürülmüş və onların 3% NaCl məhlulu mühitində 10 sm² aktiv sahəsi olan At-500 markalı polad armaturlardan hazırlanmış nümunələrin qravimetrik sınaqları keçirilmişdir. İngibitor sınaqları üçün götürülmüş 0,01m və ya 1,86q ferrosen 3% NaCl məhluluna əlavə edilərək t=90⁰C temperaturda onun əvvəlcə intensiv qarışdırılması, daha sonra isə onun həll olmayan hissəciklərinin kağız filtrlə təmizlənməsi ilə həyata keçirilmişdir. Sınaq armatur nümunələrinin ingibitorlu 3% NaCl məhlulunda dinamik rejimdə 1270 dövr/dəq sürətlə fırladılmaqla 8 saat müddətində aparılmış və nümunələrin korroziya mühafizə dərəcələri (z) aşağıdakı kimi olmuşdur: 85,1% (I), 86,0%(III); 86,3% (IV); 86,9% (VII); 89,8% (XII); 86,4% (II); 90,3% (IX).

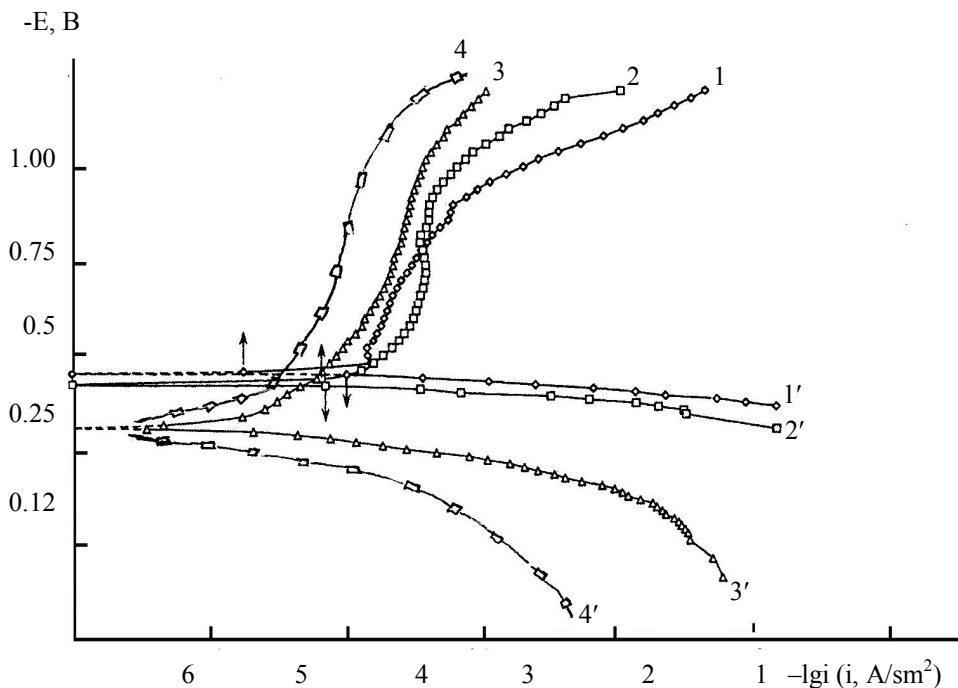
Qeyd etmək lazımdır ki, ferrosenin törəmələri ferrosendən (z=76,4%) daha yüksək ingibitorluq effektivlikləri göstərirlər.

Şəkil 1-də At-500 markalı polad apmaturların 3% NaCl məhlulu, ferrosen, II və IX metalkomplekslərlə ingibirləşdirilmiş məhlullarının polyarlaşma əyriləri göstərilmişdir. Polyarlaşma əyrilərindən görüldüyü kimi, 3% NaCl məhlulunda minimum miqdarda həll olmuş törəmələr korroziya sürətini kifayət qədər azaltmağa imkan verir.

İşdə sintez edilmiş birləşmələrin antikorrozion kompozisiya örtük əmələgətiricilik effektivliklərinin tədqiqində onların həm suda həll ola bilənlərindən, həm də çox pis həll olanlarından geniş istifadə edilmişdir.

Ferrosendən və onun törəmələrindən istifadə etməklə antikorrozion örtük əmələgətirici kompozisiya (AKÖK) nümunələrinin hazırlanması üçün 80-85⁰C yumşalma temperaturuna, 1,1 q/sm³ xüsusi çəkiyə (x.ç.) malik, benzin və onun fraksiyalarında 2,65 q/l həllolma qabiliyyəti göstərən Sumqayıt EP-300 qurğusunun C₅-fraksiyası əsasında əldə olunmuş neft polimer qətranından (NPQ), 0,763 q/sm³ xüsusi çəkili benzindən (B), fosfor əsaslı pas çeviricidən (PÇ) istifadə edilmişdir.

Aşağıdakı tərkibli AKÖK nümunələri hazırlanmışdır:



Şəkil 1. At-500 markalı polad armaturların 3%-li NaCl (1,1'), II – $\text{HOC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{OH}$ (3,3'), IX – $\text{H}_2\text{NC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{NH}_2$ (4,4') və XV – $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_5$ (2,2') metalkomplekslərlə ingibitorlaşdırılmış polyarizasiya əyriləri.

92,28 (kütlə%) miqdarında NPQ, 4,44 q və ya 0,022 mol I, 1,53 q və ya 2 mol B, qalan hissəsi 1,75 (kütlə%) miqdarında PÇ;

91,97 (kütlə%) miqdarında NPQ, 4,75 q və ya 0,022 mol II, 1,53 q və ya 2 mol B, qalan hissəsinin 1,70 (kütlə%) miqdarında PÇ;

92,23 (kütlə%) miqdarında NPQ, 4,62 q və ya 0,023 mol III, 1,53 q və ya 2 mol B, qalan hissəsinin 1,62 (kütlə%) miqdarında PÇ;

93,49(kütlə%) miqdarında NPQ, 3,28 q və ya 0,015 mol V-dən, 1,53 q və ya 2 mol B-dən, qalan hissəsinin 1,70 (kütlə %) miqdarında PÇ;

93,75 (kütlə %) miqdarında NPQ, 3,02 q və ya 0,014 mol VI, 1,53 q və ya 2 mol B, qalan hissəsinin 1,70 (kütlə %) miqdarında PÇ;
92,84 (kütlə%) miqdarında NPQ, 3,93 q və ya 0,016 mol VII, 1,53 q və ya 2 mol B, qalan hissəsinin 1,72 (kütlə %) miqdarında PÇ;
91,40 (kütlə%) miqdarında NPQ, 3,30 q və ya 0,010 mol VIII, 1,60 q və ya 2 mol B, qalan hissəsinin 1,70 (kütlə %) miqdarında PÇ;
93,75 (kütlə %) miqdarında NPQ, 3,02 q və ya 0,014 mol IX, 1,55 q və ya 2 mol B, qalan hissəsinin 1,70 (kütlə%) miqdarında PÇ;
91,81 (kütlə%) miqdarında NPQ, 4,83 q və ya 0,025 mol X, 1,55 q və ya 2,1 mol B, qalan hissəsinin 1,81 (kütlə%) miqdarında PÇ.

Qarışıqların bircinsli hala gətirilməsi üçün hər bir nümunə qarışığı 1 saat müddətində intensiv qarışdırılır və hər birindən 20 ml həcmində nümunə götürülərək 10 sm² aktiv zonaya malik At-500 markalı polad səthinə çəkilir. Bu proses hər biri 5 dəqiqə olmaqla fasilələrlə 3 dəfə kompozisiya nümunəsi içərisinə salınıb çıxarılmaqla aparılır. Bu zaman kompozisiya sərfi 1,25 ml və ya 1,48 q olur. Armaturlar isladıldıqdan sonra otaq temperaturu şəraitində 10 gün müddətində qurudulurlar. Alınmış bircinsli çox hamar və defektsiz səthə malik örtüklü armatur nümunələri 3%-li NaCl məhluluna salınaraq 10 gün müddətində saxlanılırlar. Sınaq nəticəsində onların antikorrozion mühafizə dərəcələri (Z) müvafiq olaraq 99,43% (I); 99,31% (II); 99,30% (III); 99,53% (V); 99,47% (VI); 99,34% (VII); 99,79% (IX) olmuşdur. Ferrosen törəmələrinin AKÖK-li örtük nümunələri, 0,025 mol ferrosendən istifadə etməklə hazırlanmış AKÖK-li örtük nümunələrindən daha yüksək antikorrozion mühafizə effektivliklərinə maliklikdirlər.

NƏTİCƏLƏR

1. Məqsədyönlü üsul tətbiq etməklə ferrosenin bir ($C_5H_5FeC_5H_4R$) və iki tsiklopentadienil əvəzli ($RC_5H_4FeC_5H_4R$) hidrosil, amin və efir funksional qruplu ($R = -OH, -NH_2, -OR'$) iki və üç koordinasiya törəmələrinin sintezi həyata keçirilmiş, quruluş xüsusiyyətləri öyrənilmiş, onlardan polad armatur məmulatlarının mühafizəsi üçün yeni sinif inqibitorların və neft polimer qətranları əsasında daha effektiv universal ingibitorların və antikorrozion örtük əmələgətirici kompozisiya materiallarının hazırlanmasında istifadə olunmuşdur.
2. Təcrübi nəticələrə əsaslanaraq müəyyən edilmişdir ki, ferrosen molekulundakı bir və iki tsiklopentadien halqasında müvafiq elektrofil əvəzləmə reaksiyalarının mühitin və onu daha selektiv həyata keçirən katalizatorun təbiətindən asılı olaraq dəyişmə asılılıqları müşahidə

olunmuşdur. Belə ki, tetrametiletilendiamin kimi xelat əmələgətirici tip həlledicilərdə və alüminium üzvi birləşmələr qarışığı ($R_1AlH_2 + R_2AlH + R_3Al$) katalizatorları iştirakında elektrofil əvəzləmə reaksiyaları ferrosenin hər iki C_5H_5 halqasında, $(CH_2Cl)_2$ və ya CH_2Cl_2 həlledicilərindən və $SnCl_4$ katalizatorundan istifadə etdikdə isə monotsiklopentadien əvəzli törəmələrin sintezini təmin etməyə imkan verir.

3. Sintez edilmiş yeni birləşmələrin quruluşları müasir fiziki-kimyəvi NMR1H, İQ, UB, RFA və s. kimi metodların köməyi ilə tədqiq edilərkən müəyyən edilmişdir ki, ferrosenin tsiklopentadienil halqasına yeridilmiş funksional qruplu əvəzləyicilərin donorluqları hesabına mərkəzi dəmir atomunun molekuldakı koordinasiya imkanlarını artırmaqla yanaşı, ferrosenin $-NH_2$ qruplu törəmələrindən fərqli olaraq $-CH_2NH_2$ qruplu törəmələri ümumilikdə molekulun daha güclü xelat əmələgətiricilik qabiliyyətinə malik olmasını təmin edir.
4. Ferrosenin istər bir, istərsə də iki tsiklopentadienil əvəzli $-OH$, $-NH_2$, $-OR$ funksional qruplu törəmələrinin reaksiyaya girmə və suda həllolma qabiliyyətləri öyrənilərkən müəyyən edilmişdir ki, ferrosenin iki müvafiq tsiklopentadienil əvəzli törəmələrindən fərqli olaraq istər alifatik, istərsə də aromatik spirtlərlə katalitik miqdar CH_3COOH iştirakında çox az çıxımla müvafiq efirlərə çevrilmələri çox ehtimal ki, iki tsiklopentadienil əvəzli birləşmələrdə hər iki $-OH$ qrupun mərkəzi atomla molekul daxili koordinasiya olması hesabına onun dezaktivasiya etməsi ilə bağlıdır.
5. Alınmış birləşmələrin istər suda, istərsə də polyar və ya orta polyar həlledicilərdə həllolma qabiliyyətlərinin müəyyən edilməsinə gəlincə, təcrübi nəticələrə əsasən alınan birləşmələrin hamısının ferrosenə nisbətən 8-15 dəfə daha yaxşı həllolma qabiliyyətlərinə malik olduqlarından bu birləşmələrdən gələcəkdə daha geniş istifadə etməyə imkan verir.
6. İşdə alınmış istər iki, istərsə də üç koordinasiyalı ferrosen törəmələrinin inqibitorluq və antikorroziyon effektivlikləri tədqiq edilərkən müəyyən edilmişdir ki, 0,01÷0,03 mol miqdarında götürülmüş 3% NaCl məhlulu $25^{\circ}C$ temperatur şəraitində At-500 markalı polad armaturları 88,3÷93,5% mühafizə dərəcəsi ilə və ferrosenə nisbətən 2-2,5 dəfə daha yüksək universal inqibitorluq, onların neft poimer qətranı əsasında hazırlanmış örtük əmələgətirici kompozisiya materialları isə bu armaturları mühitin pH-dan asılı olmayaraq 99,3÷99,7% mühafizə dərəcəsi ilə qorumaqla yüksək

antikorroziya effektivliyinə malikdirlər.

Dissertasiyanın əsas məzmunu aşağıdakı elmi əsərlərdə nəşr olunmuşdur.

1. Süleymanova İ.H., Süleymanov G.Z., Qədirova E.M. Ferrosenin mono- və dihidroksi törəmələrinin sintezi və xassələrinin tədqiqi // “Kimya problemləri” jurnalı, 2007, № 3, s.561-563.
2. Süleymanova İ.H., Süleymanov G.Z., Qədirova E.M. 1,4,1',4' tetrahidroksi ferrosenin alınması metodunun işlənilib hazırlanması // H.X.Əfəndiyevin 100 illiyinə həsr olunmuş elmi konfransın materialları, Bakı, 2007, s.149.
3. Сулейманова И.Г., Османов Н.Н., Сулейманов Г.З., Кадырова Э.М. Исследование защитного действия стальных арматур 1, 1'-окси-алкильными и аминными производными ферроцена в железобетонных изделиях // “Azərbaycan kimya” jurnalı, 2008, № 4, s.81-82.
4. Süleymanova İ.H., Süleymanov G.Z., Qədirova E.M. Bəzi tikinti armaturlarının beton məmulatlarında mühafizəsi üçün piroliz qətranı – oksialkil-ferrosen tərkibli yeni antikorrozion kompozisiyaların alınması // Akademik M.F.Nağıyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfransın məruzələrinin tezisləri, 2008, s.39-40.
5. Süleymanova İ.H., Qədirova E.M. Ferrosenin hidroksi-, oksialkil- amin tip metalkompleks törəmələrinin sintezi və onlardan bəzi məmulatların mühafizəsində istifadə imkanlarının tədqiqi // Prof. A.Ə.Verdizadənin 95 illik yubileyinə həsr olunmuş “Üzvi reagentlər analitik kimyada” Respublika konfransının materialları ADPI, 2009, s.35.
6. Süleymanova İ.H., İmanov E.V., Məmmədbəyli E.H., Qədirova E.M., Abbasov M.F. 1-ferrosenilsikloheksan-1-olun fazalararası kataliz üsulu ilə sintezi // BDU-nin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika elmi konfransının materialları, Bakı, 2009, s.121-122.
7. Süleymanova İ.H. Ferrosen və amin törəmələrindən istifadə etməklə yüksək effektiv antikorrozion mühafizə kompozisiyalarının alınması və tədqiqi // S.Ə.Dadaşov adına ETLKİM institutunun 80 illiyinə həsr olunmuş elmi əsərlər toplusu, 2010, s.153-155.
8. Süleymanova İ.H., Tahirli H.M., Məmmədov H.N., Süleymanov G.Z., Qədirova E.M. Ferrosenin alkil və funksional qruplu törəmələrinin yeni metodlarla sintezi və onların əsasında yüksək effektiv antikorrozion kompozisiya materiallarının alınması // AMEA-nin məruzələri, LXVI cild, 2010, № 3, s.80-86.
9. Сулейманова И.Г., Сулейманов Г.З., Тагирли Х.М., Кадырова

Э.М., Мурадханов Р.М., Алиев А.М. Разработка антикоррозионных изоляционных материалов на основе ферроцена, его функционально-замещенных производных и нефтеполимерной смолы // Журнал «Естественные и технические науки», Москва, 2010, № 5, с.557-560.

10. Сулейманова И.Г., Тагирли Г.М., Сулейманов Г.З., Мамедов Г.Н., Шарифов З.З., Кадырова Э.М. Антикоррозионные композиционные покрытия на основе ферроцена и его функциональных замещенных производных // Донецкий национальный технический университет «Прогрессивные технологии и системы машиностроения» Международный сборник научных трудов, вып. 41, Донецк, 2011г., с. 334-340.

11. Süleymanova İ.H., Tahirli H.M., Məmmədov H.N., Süleymanov G.Z., Qədirova E.M. Alkil və funksional əvəzli ferrosen törəmələri və onlar əsasında yeni antikorrozion kompozisiyaların alınması və tədqiqi // “Azərbaycan kimya” jurnalı, 2011, № 2, s.75-80.

12. Сулейманова И.Г., Кадырова Э.М., Мамедов Г.Н., Тагирли Г.М., Сулейманов Г.З. Антикоррозионная эффективность композиций, приготовленных на основе ферроцена и его некоторых функционально замещенных производных // «Фундаментальные проблемы химической науки», Пленарные доклады, том 1, тезисы докладов, XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Волгоград, 2011, с.595-596.

13. Süleymanova İ.H., Süleymanov G.Z., Tahirli H.M., Şərifov Z.Z., Xanlarov A.T., Məmmədov H.N., Muradxanov R.M., Əliyev A.M. Ferrosenin və onun bir və iki tsiklopentadien əvəzli funksional qruplu törəmələrindən istifadə etməklə polad armatur məmulatları üçün ingibitor və antikorrozion örtük əmələgətirici kompozisiyaların alınma üsulu // Sənaye Mülkiyyəti Obyektlərinin Ekspertizası Mərkəzi (AzPatent), a 2012 0045, 01.04.2013 tarixli İlkin Ekspertizanın müsbət nəticəsi haqqında bildiriş.

СУЛЕЙМАНОВА ИРАДА ГАРУН КЫЗЫ

Синтез, строение и антикоррозионная эффективность моно- и дициклопентадиенилзамещенных производных ферроцена некоторыми функциональными группами

РЕЗЮМЕ

В диссертационной работе рассмотрены вопросы, связанные с разработками методов синтеза гидроксил-, амин-, метиламин-, амид-, ацил- и эфир- как моно, так и дициклопентадиенилзамещенных производных ферроцена.

Состав и строение полученных соединений были охарактеризованы данными элементного анализа, ИКС, УФ, ЯМР, ДТА, ААС и др. современными методами физико-химических анализов.

Установлено, что основным условием синтеза моноциклопентадиенильных функциональноразмещенных производных ферроцена $C_5H_5FeC_5H_4R$ ($R = -OH, -NH_2, -CH_2NH_2, -CONH_2, -COR, -OR$) является проведение реакций в хлорсодержащих углеводородных средах с использованием катализатора $AlCl_3$, а дициклопентадиенилзамещенных производных $RC_5H_4FeC_5H_4R$ ($R = -OH, -NH_2, -CH_2NH_2, -CONH_2, -COR, -OR$) - в хелатообразующих растворителях типа TMDA с применением в качестве катализатора КТК (катализаторы коллективного творчества, $RAICl_2 + R_2AlCl + R_3Al$). Исследованы их реакционные способности.

При изучении реакционной и водорастворимой способностей как моно-, так и дициклопентадиенилзамещенных $-OH, -NH_2$ и $-OR$ функциональными группами производных ферроцена установлено, что моноциклопентадиенилгидроксипроизводные, в отличие от дизамещенных гидроксильными группами производных, в реакциях с алифатическими спиртами в присутствии каталитических количеств CH_3COOH приводит к соответствующим эфирам.

Выявлено, что растворимость полученных соединений как в воде, так и в средне- и сильнополярных растворителях в сравнении с ферроценом 8-15 раз больше. Полученный результат открывает новую возможность более широкого их применения.

Синтезированные в работе соединения были испытаны в качестве ингибиторов и пленкообразующих композиционных материалов для антикоррозионной защиты различных арматурных изделий.

Так, при использовании в количестве 0,01-0,03 молей исследуемые соединения при температуре $25^{\circ}C$, в 3%-ном растворе $NaCl$ способны защитить арматурные изделия марки Ат-500 со степенью защиты 85,1-90,3% по сравнению с ферроценом в 2÷2,5 раза выше.

Эффективность защиты антикоррозионных пленкообразующих композиционных материалов составляет 99,3-99,7%.

SULEYMANOVA IRADA HARUN

Synthesis, structure and anticorrosive efficiency of mono- and dicyclopentadienylsubstituted derivatives of ferrocene with some functional groups

SUMMARY

The problems related with elaboration of synthesis methods of hydroxyl-, amine-, methylamine-, amide-, acyl-, and ether both as mono-, and dicyclopentadienylsubstituted derivatives of ferrocene have been considered in the thesis.

Composition and structure of produced compounds were characterized by using data of analyses IR spectroscopy, UV, NMR, X-ray diffraction, AAS and other modern methods of physical-chemical analyses.

It was established that the main condition of synthesis of monocyclopentadienyl functional substituted derivatives of ferrocene $C_5H_5FeC_5H_4R$ ($R = -OH, -NH_2, -CH_2NH_2, -CONH_2, -COR, -OR$) is to perform the using $AlCl_3$ catalyst, but dicyclopentadienylsubstituted derivatives $RC_5H_4FeC_5H_4R$ ($R = -OH, -NH_2, -CH_2NH_2, -CONH_2, -COR, -OR$) in chelating solvents like TMDA by using CCC (catalysts of collective creativity $RAICl_2 + R_2AlCl + R_3Al$) catalyst. Their reactivity was studied.

When studying reactivity and water solubility of both mono-, and dicyclopentadienylsubstituted $-OH, -NH_2$ and $-OR$ functional groups of ferrocene derivatives it was established that monocyclopentadienylhydroxyderivatives unlike disubstituted hydroxylic groups of derivatives in reactions with aliphatic alcohols in the presence of catalytic amount CH_3COOH result relevant ethers.

It was found that solubility of produced compound both in water and medium and highly polar solvents is 8-15 times more than ferrocene. Obtained result opens new opportunities for their wide application.

Synthesized compounds were tested as inhibitors and film forming composition materials for anticorrosive protection of various reinforcement units.

While using 0.01-0.03 mol the studied compounds at $25^{\circ}C$ in 3% solvent NaCl are able to protect reinforcement units At-500 with protection degree in 85.1-90.3% which as compared to ferrocene is 2÷2.5 times higher.

Protection efficiency of anticorrosive film forming composition materials makes 99.3-99.7%.

На правах рукописи

СУЛЕЙМАНОВА ИРАДА ГАРУН КЫЗЫ

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И АНТИКОРРОЗИОННАЯ
ЭФФЕКТИВНОСТЬ МОНО- И ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ-
ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА
НЕКОТОРЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ**

2303.01 – Неорганическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

**диссертация на соискание ученой степени
доктора философии по химии**

Б А К У - 2014