

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

**POLİMETİLFERROSEN/POLİMETİLFERRİSİNİUM
SİSTEMLƏRİNDƏ ELEKTRON MÜBADİLƏ
REAKSİYALARININ KİNETİKASININ TƏDQIQI VƏ
ONLAR ƏSASINDA YENİ ELEKTROKİMYƏVİ
MÜQAYİSƏ ELEKTRODUNUN HAZIRLANMASI**

İxtisas: 2316.01 – Kimyəvi kinetika və kataliz
2303.01 – Qeyri-üzvi kimya

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Nigar Ziya qızı İbrahimova**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı - 2022

Dissertasiya işi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun "Keçid metallarının metal-üzvi birləşmələri" laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

- Elmi rəhbər:** kimya üzrə elmlər doktoru, dosent
İltifat Urşan oğlu Lətifov
- Elmi məsləhətçi** kimya üzrə elmlər doktoru, akademik
Dilqəm Bəbir oğlu Tağıyev
- Rəsmi opponentlər:** texnika elmləri doktoru, akademik
Ağadadaş Mahmud oğlu Əliyev
kimya üzrə elmlər doktoru, professor
Eldar İsa oğlu Əhmədov
kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent
Eldar Lətif oğlu Əhmədov

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası akademik Murtuza Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu nəzdində fəaliyyət göstərən ED1.15 Dissertasiya şurasının bazasında 2316.01 – "Kimyəvi kinetika və kataliz" və 2303.01 – "Qeyri-üzvi Kimya" ixtisasları üzrə kimya elm sahəsində fəlsəfə doktoru dissertasiyasının müdafiəsinin təşkili üçün qeydiyyat nömrəsi BFD 1.15 olan Birdəfəlik dissertasiya şurası

Dissertasiya şurasının sədri:  k.ü.e.d., AMEA-nın müxbir üzvü
Mehəmməd Baba oğlu Babanlı

Dissertasiya şurasının elmi katibi:  k.ü.f.d., dosent
Ülviyyə Əhməd qızı Məmmədova

Elmi seminarın sədri:  k.ü.e.d., professor
Arif Cavanşir oğlu Əfəndi

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Ferrosen və onun törəmələrinin tətbiq aspektlərindən biri qeyri-su mühitində (üzvi həlledicilərdə, ion mayelərində, həmçinin üzvi həlledici-su qarışıqlarında) işləyən elektrokimyəvi *müqayisə elektrodunun* hazırlanmasından ibarətdir. Zaman-zaman belə elektrodlar kimi rubidium/rubidium kationu, tetrafenilarsonium kationunun duzları, tetrafenilborat anionunun duzları, ferrosen/ferrisinium kationu (Fs/Fs^+) və bis(difenil)xrom(I)/bis(difenil)xrom(0) sistemi təklif edilmişdir. Sadalanan beş sistemdən yalnız sonuncu iki elektrod IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry - Beynəlxalq Nəzəri və Tətbiqi Kimya İttifaqı) tərəfindən qeyri-su mühitində müqayisə elektrodu kimi tövsiyə edilmişdir. Lakin, vaxtaşırı ferrosen/ferrisinium sisteminin qeyri-stabilliyi haqqında olan ədəbiyyat məlumatları müqayisə elektrodu kimi daha perspektivli hesab edilən ferrosenin metil homologlarından ibarət sistemlərin geniş tədqiqini ön plana çəkmişdir¹.

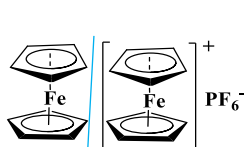
Bunu nəzərə alaraq dissertasiya işində bu problemin həllini heksametil-, oktametil- və dekametilferrosen, həmçinin onların müvafiq kationlarından ibarət $\text{Me}_n\text{Fs}/\text{Me}_n\text{Fs}^+$ ($n = 6, 8, 10$) redoks sistemləri üzərində həyata keçirilməsi qarşıya məqsəd olaraq qoyulmuşdur. Fikrimizlə, sendviç quruluşlu bu sistemlərdə elektrodonor xassəli metil qruplarının və böyük həcmli polimetilsiklopentadienil liqandlarının olması dəmir atomunu həlledici molekulları ilə qarşılıqlı təsirdən məhrum edəcək. Bunun nəticəsi kimi, $\text{Me}_n\text{Fs}/\text{Me}_n\text{Fs}^+$ ($n = 6, 8, 10$) redoks sistemlər IUPAC tərəfindən müqayisə elektroduna qoyulan yeddi tələbata cavab verməli və həlledicinin təbiətindən asılı olmayaraq məhlulda sabit potensial göstərməlidir.

$\text{Me}_n\text{Fs}/\text{Me}_n\text{Fs}^+$ ($n = 6, 8, 10$) sistemləri əsasında müqayisə elektrodunun işlənilməsi hazırlanması həmçinin elektrodun iş prinsipinin əsasını təşkil edən *birelektronlu mübadilə* reaksiyasının mexanizminin və kinetikasının tədqiqini də nəzərdə tutur.

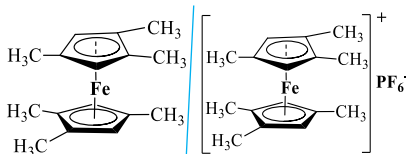
¹ William, E. G. Complementary use of electrochemistry and synthetic redox chemistry in the oxidation of decamethylferrocene: an integrated advanced laboratory experiment // Journal of Chemical Education, – 2018. 95, – p. 1648-1653.

Bu reaksiyanın kinetikasının tədqiqi Markusun *klassik elektron keçidi nəzəriyyəsi* və bu nəzəriyyənin 2015-ci ildə *təkmilləşdirilmiş forması*² əsasında aparılacaq. Nəzəriyyənin hər iki formasının müqayisəli şəkildə tətbiq edilməsi onlardan hansının tədqiqat nəticəsində əldə olunmuş kinetik və termodinamik parametrlərə daha uyğun olduğunu müəyyən etməyə bizə imkan verəcək.

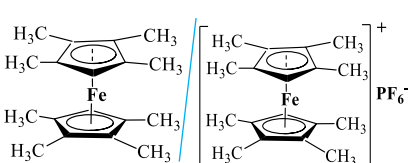
Tədqiqatın obyektı və predmeti. Ferrosen (Fs) və ferrisinium (Fs⁺) kationunun metil homoloqları və onlardan ibarət redoks sistemlərdir (Me_nFs/Me_nFs⁺PF₆⁻; n = 0,6,8,10; Me = CH₃):



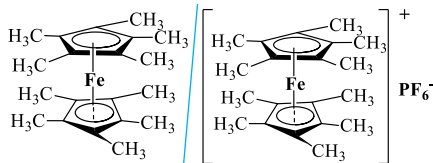
Fs/Fs⁺PF₆⁻
ferrosen/ferrisinium
sistemi



Me₆Fs/Me₆Fs⁺PF₆⁻
heksametilferrosen/heksametilferrisinium
sistemi



Me₈Fs/Me₈Fs⁺PF₆⁻
oktametilferrosen/oktametilferrisinium
sistemi



Me₁₀Fs/Me₁₀Fs⁺PF₆⁻
dekametilferrosen/dekametilferrisinium
sistemi

Bu komplekslərin alınmasında tsiklopentadienil (C₅H₅) liqandının 1,2,4-trimetiltsiklopentadienil (1,2,4-C₅H₂Me₃), tetrametiltsiklopentadienil (C₅HMe₄) və pentametiltsiklopentadienil (C₅Me₅) törəmələrindən istifadə edilmişdir.

Tədqiqatın predmeti isə Me_nFs/Me_nFs⁺PF₆⁻ (n = 0, 6, 8, 10) redoks cütlərin həm homogen, həm də heterogen fazada baş verən elektron mübadilə reaksiyasının tədqiqidir.

² Xiang-Yuan, L. An overview of continuum models for nonequilibrium solvation: Popular theories and new challenge // International Journal of Quantum Chemistry, – 2015. 115, – p. 700-721.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri. $\text{Me}_n\text{Fs}/\text{Me}_n\text{Fs}^+\text{PF}_6^-$ ($n = 6,8,10$) sistemlərinin müqayisə elektrodlarına qoyulan tələbatlara uyğunluğunu müxtəlif fiziki-kimyəvi üsullarla və Markusun elektron keçidi nəzəriyyəsi əsasında araşdıraraq qeyri-su mühitində tətbiq edilə bilən elektrokimyəvi müqayisə elektrodunun işlənilib hazırlanmasıdır.

Bu məqsədə nail olmaq üçün aşağıdakı vəzifələr həll edilməlidir:

- Redoks sistemləri təşkil edən reagentlərin (Me_nFs və $\text{Me}_n\text{Fs}^+\text{PF}_6^-$, $n = 6, 8, 10$) yüksək çıxımla sintez edilməsi;
- Me_nFs və $\text{Me}_n\text{Fs}^+\text{PF}_6^-$ ($n=6,8,10$) kompleksləri ayrı-ayrılıqda, həm də birgə ($\text{Me}_n\text{Fs}/\text{Me}_n\text{Fs}^+$) ^1H NMR üsulu ilə tədqiq edərək $\text{Me}_n\text{Fs}/\text{Me}_n\text{Fs}^+$ sistemində baş verən elektron mübadilə reaksiyasının sürət sabitinin, onun tərtibinin, reaksiya sürətinin kinetik tənliyinin müəyyən edilməsi;
- $\text{Me}_n\text{Fs}/\text{Me}_n\text{Fs}^+$ sistemlərində aktivləşmə enerjisinin ifadəsinə daxil olan kəmiyyətlərin hər birinin mübadilə reaksiyasında rolunun dəyərləndirilməsi və sürət sabitinin qiymətinin dəyişməsinin Me qruplarının sayı ilə əlaqələndirilməsi;
- $\text{Me}_n\text{Fs}/\text{Me}_n\text{Fs}^+$ sistemlərində Markusun elektron keçidi nəzəriyyəsinə və onun təkmilləşdirilmiş formasını aseton molekullarının *yenidən paylanma (reorqanizasiya) enerjisinin* hesablanmasında tətbiq edərək onlardan hansının təcrübədə əldə edilmiş kinetik məlumatlara daha uyğun gəldiyinin müəyyən edilməsi;
- Rentgenquruluş üsulu ilə Me_6Fs və $\text{Me}_6\text{Fs}^+\text{PF}_6^-$ komplekslərin quruluşlarını tədqiq edərək əldə edilmiş nəticələrin $\text{Me}_n\text{Fs}/\text{Me}_n\text{Fs}^+$ sistemlərinə dair kinetik tədqiqatların nəticələri ilə uzlaşdırılması;
- Homogen və heterogen fazada $\text{Me}_n\text{Fs}/\text{Me}_n\text{Fs}^+$ ($n=6,8,10$) sistemlərinin IUPAC-ın yeddi tələbatına cavab verib-vermədiyini aydınlaşdırılması;
- $\text{Me}_n\text{Fs}/\text{Me}_n\text{Fs}^+$ ($n=6,8,10$) redoks sistemlərdən hansının və ya hansıların Fs/Fs^+ sisteminə nəzərən daha əlverişli müqayisə elektrodunun olduğunu müəyyən edərək onun (onların) tətbiq üçün təklif edilməsi.

Tədqiqat metodları. Dissertasiya işində tətbiq edilən eksperimental tədqiqat metodları aşağıdakılardır:

- Proton Nüvə Maqnit Rezonans (^1H NMR) spektroskopiya üsulu;

- Tsiklik voltampermetriya üsulu;
- Ultrabənövşəyi (UB) və İnfraqırmızı (İQ) spektroskopiya metodları;
- Rentgenquruluş analiz üsulu.

Eyni zamanda kinetik tədqiqatlardan əldə olunmuş parametrlərin işlənməsində Markusun elektron keçidi nəzəriyyəsinin və onun təkmilləşdirilmiş formasının riyazi aparatından istifadə edilmişdir.

Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar:

Müdafiəyə Me_nFs/Me_nFs^+ ($n=0,6,8,10$) redoks-sistemlərində həm homogen, həm də heterogen fazada baş verən elektron mübadilə reaksiyasının tədqiqinə dair nəticələr çıxarılır:

1. Me_nFs/Me_nFs^+ ($n=6,8,10$) sistemlərinin müqayisə elektroduna qoyulan 7 tələbata tam cavab verməsinə dair yeni məlumatlar;
2. Homogen fazada Me_nFs/Me_nFs^+ ($n=0,6,8,10$) sistemlərində elektron mübadilə reaksiya sürətinin reagentlərin həndəsi həcmindən, başqa sözlə, həlledicinin yenidən paylanma enerjisindən asılılığı haqqında məlumatlar;
3. Həlledicinin yenidən paylanma enerjisinin Li-Markus düsturu ilə hesablanmış qiymətlərinin kinetik tədqiqatlarda əldə olunmuş parametrlərə uyğunluğu;
4. Müxtəlif təbiətli həlledicilərin Me_nFs/Me_nFs^+ ($n=6,8,10$) redoks sistemlərinin elektrokimyəvi parametrlərinə Fs/Fs^+ sisteminə nəzərən az dərəcədə təsir etməsi;
5. $Me_nFs^+PF_6^-$ kompleksində $F^{\cdots}H$ tipli hidrogen rabitəsinin mövcudluğu və onun sendviç tipli kation komplekslərinin quruluşuna təsiri;
6. Müqayisə elektrodu kimi Me_nFs/Me_nFs^+ ($n=6,8,10$) redoks-sistemlərinin Fs/Fs^+ sisteminə nəzərən daha perspektivli sistemlər olduğuna dair yeni məlumatlar.

Tədqiqatın elmi yeniliyi:

- *İlk dəfə olaraq* Me_nFs/Me_nFs^+ ($n=6, 8$) redoks sistemlərin IUPAC-ın müqayisə elektrodlarına qoyulan 7 meyyarına uyğun olduğu müəyyən edilmişdir;
- Me_nFs/Me_nFs^+ ($n=6,8,10$) sistemlərində elektron mübadilə reaksiyasının tərtibi, sürət sabitinin qiymətləri və sürətin kinetik tənliyi müəyyən edilmiş, $Fs/Fs^+ \rightarrow Me_6Fs/Me_6Fs^+ \rightarrow Me_8Fs/Me_8Fs^+ \rightarrow Me_{10}Fs/Me_{10}Fs^+$ sırası üzrə sürət sabitinin qiymətinin ardıcıl şəkildə artması aseton molekullarının yenidən paylanma enerjisinin azalması ilə əlaqələndirilmişdir.

dirilmişdir;

- Markusun klassik elektron keçidi nəzəriyyəsi və bu nəzəriyyənin təkmilləşdirilmiş forması $\text{Me}_n\text{Fs}/\text{Me}_n\text{Fs}^+$ sistemlərində asetonun yenidən paylanma enerjisinin hesablanmasında istifadə edilmiş və göstərilmişdir ki, Li-Markus düsturu təcrübədə əldə olunmuş kinetik və termodinamik parametrləri daha düzgün əks etdirir;

- $\text{Me}_n\text{Fs}/\text{Me}_n\text{Fs}^+$ ($n = 6, 8, 10$) redoks sistemlərin voltampermetrik, UB (elektron) və ^1H NMR spektroskopik üsullarla tədqiqi nəticəsində onlardan hər birinin, əvvəllər təklif olunmuş Fs/Fs^+ sisteminə nisbətən, daha davamlı redoks sistemlər olduğu sübut edilmişdir.

- *İlk dəfə olaraq* $\text{Me}_6\text{Fs}/\text{Me}_6\text{Fs}^+$ redoks sistemini təşkil edən reagentlərin (Me_6Fs və $\text{Me}_6\text{Fs}^+\text{PF}_6^-$) kristal quruluşları müəyyən edilmiş, bu quruluşların xüsusiyyətləri Me qruplarının elektron və fəza qarşılıqlı təsiri, həmçinin $\text{Me}_6\text{Fs}^+\text{PF}_6^-$ kompleksində kation və anion arasında $\text{F}\cdots\text{H}$ tipli hidrogen rabitəsinin yaranması ilə izah edilmişdir.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti.

Tədqiqatın nəzəri əhəmiyyəti aşağıdakılardan ibarətdir:

- Markusun klassik elektron keçidi nəzəriyyəsinin 2015-ci ildə təkmilləşdirilmiş formasını ilk dəfə olaraq həlledicinin (asetonun) yenidən paylanma enerjisinin hesablanmasında tətbiq edərək onun kinetik tədqiqatlarda əldə olunmuş parametrlərə uyğun olduğu göstərilmişdir;

- Rentgenquruluş analiz üsulu ilə Me_6Fs və $\text{Me}_6\text{Fs}^+\text{PF}_6^-$ komplekslərinin quruluşları ilk dəfə olaraq müəyyən edilmiş və dəmirlə halqa arasındakı rabitənin uzunluqlarındakı fərqin digər Me_nFs və $\text{Me}_n\text{Fs}^+\text{PF}_6^-$ ($n=0,8, 10$) komplekslərində müşahidə olunan kəskin fərqlənməsinin səbəbləri izah edilmişdir;

- $\text{Me}_n\text{Fs}/\text{Me}_n\text{Fs}^+$ ($n=6,8,10$) sistemlərinin redoks-potensialının qiymətinin Fs/Fs sistemə nəzərən həlledicinin təbiətindən az dərəcədə asılı olması müəyyən edilmiş və bu hadisə birincilərdə metil qruplarının sterik və elektron qarşılıqlı təsirləri ilə əlaqələndirilmişdir;

- $\text{Me}_n\text{Fs}/\text{Me}_n\text{Fs}^+$ ($n=6,8,10$) sistemlərində elektron mübadilə reaksiyasının sürət sabitinin qiymətləri, tərtibi və reaksiya sürətinin kinetik tənliyi müəyyən edilmiş və sürət sabitinin $n = 0 \rightarrow 6 \rightarrow 8 \rightarrow 10$ sırası üzrə

ardıcıl artması mühitin yenidən paylanma enerjisinin azalması ilə əlaqələndirilmişdir.

Tədqiqatın praktiki əhəmiyyəti aşağıdakılardan ibarətdir:

- Müqayisə elektroduna qoyulan 7 tələbata tam cavab verməsini və məhlulda daha davamlı olmasını nəzərə alaraq Me_nFs/Me_nFs^+ ($n=6,8,10$) sistemlərinin hazırda qeyri-su mühitində qismən istifadə edilən Fs/Fs^+ elektrodu əvəzinə tətbiqi təklif olunmuşdur.
- $Me_mC_5H_{5-m}$ ($m=3,4,5$) tərkibli metilsiklopentadienil liqandlarının iştirakı ilə sendviç tipli metalkomplekslərin sintezində dəmir(II) heksaamin-dixlorid kompleks duzundan istifadə edilməsi son məhsulun çıxımını kəskin artırmağa imkan vermişdir;
- Me_6Fs və $Me_6Fs^+PF_6^-$ komplekslərin atom koordinatları, rabitə uzunluqları, valent və torsion bucaqlar Kembric quruluş məlumatları bankına daxil edilmişdir (CIF file CCDC № 1436882).

Aprobasiyası və təqbiqi: Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı konfranslarda təqdim edilmişdir:

Ümumi və Tətbiqi Kimya üzrə XXI Mendeleev Konqresi (Sankt-Peterburq, sentyabr, 2019), Türk Dünyasının Kimya Elmləri və Texnologiyalarına dair 5-ci Beynəlxalq Konfransı (Sakarya, oktyabr, 2019), akad. M.Nağıyevin 110 illik yubileyinə həsr olunmuş “Nağıyev qıraətləri” Elmi konfrans (Bakı, noyabr, 2018), akad. V.Əliyevin 110 illik yubileyinə həsr olunmuş «Neft kimyası və neft emalının inkişafının innovativ perspektivləri» Beynəlxalq elmi-praktiki konfrans (Bakı, oktyabr, 2018), H.Əliyevin 95 illik yubileyinə həsr olunmuş BDU-nun «Kimyanın aktual problemləri» adlı XII Beynəlxalq Elmi Konfransı (Bakı, may, 2018).

Dissertasiya işinin materialları üzrə 8 məqalə (onlardan 4-ü Beynəlxalq xülasələndirmə və indeksləmə sistemlərinə daxil olan dövrü elmi nəşlərdə) və 5 məruzənin tezisləri çap olunmuşdur.

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı. Dissertasiya işi akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-Üzvi Kimya İnstitutunun tədqiqat işlərinin planına uyğun olaraq həyata keçirilib. Mövzu: 3 İŞ: 3.2 (2017–2020). (Dövlət qeydiyyatı № 0115 Az 2102).

Dissertasiyanın struktur bölmələrinin ayrılıqda həcmi qeyd olunmaqla dissertasiyanın işarə ilə ümumi həcmi. Giriş – 11643, I fəsil – 45875, II fəsil – 28510, III fəsil – 76329, IV fəsil – 28621,

cəmi – 190978 işarədən ibarətdir.

Dissertasiyanın quruluşu və həcmi: Dissertasiya giriş və 4 fəsildən – ədəbiyyat icmalı, eksperimental hissə, nəticələrin müzakirəsindən (3- və 4-cü fəsil) ibarətdir. Dissertasiyanı ümumi nəticələr, 165 sayda istinad olunmuş ədəbiyyat siyahısı, əlavələr, ixtisarlar və şərti işarələrin siyahısı tamamlayır. Dissertasiya işinin həcmi komputer çapı ilə 175 səhifədən ibarətdir. İşdə 38 şəkil və 30 cədvəl vardır.

Müəllifin şəxsi töhfəsi əsas eksperimental tədqiqatların yerinə yetirilməsində, hesablamaların aparılmasında, eksperimental və ədəbiyyat məlumatlarının işlənməsində, təhlili və ümumiləşdirilməsində, məqalə, tezis və dissertasiyanın yazılmasında, həmçinin dissertasiyanın əsas müddələrinin və son nəticələrinin ifadə edilməsində öz əksini tapmışdır.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Dissertasiyanın **girişində** tədqiqat mövzusunun aktuallığı, əldə edilmiş nəticələrin elmi yeniliyi və praktik əhəmiyyəti əsaslandırılmışdır.

Birinci fəsildə (ədəbiyyat icmalı) müqayisə elektrodunun iş prinsipinin əsasını təşkil edən *birelektronlu mübadilə* reaksiyasının homogen fazada mexanizmi və kinetikasının, həmçinin onun elektrokimyəvi tədqiqinə dair ədəbiyyat məlumatları tənqidi şəkildə təhlil edilərək tədqiqat obyektlərinin seçimi, tədqiqatın şəraiti və tədqiqat üsulları əsaslandırılmışdır.

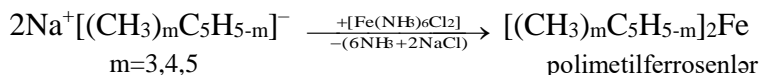
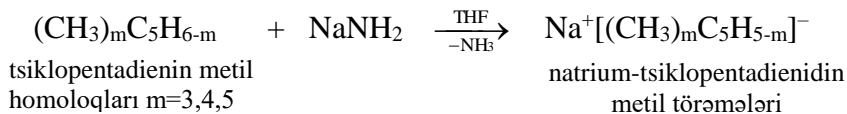
İkinci fəsildə (eksperimental hissə) redoks sistemləri təşkil edən reagentlərin sintez üsulları, fiziki xarakteristikaları, onların proton maqnit rezonans, UB spektroskopiya və elektrokimyəvi üsullarla tədqiqinin həyata keçirilməsi şəraitləri və müvafiq spektrlər, kinetik və termodinamik parametrlərin, həmçinin diffuziya əmsallarının hesablanması, reagent, həlledici və fon elektrolitinin təmizlənməsi üsulları, elektrodun seçimi və tədqiqata hazırlanması, elektrokimyəvi qurğular və əməliyyatlar verilmişdir.

Üçüncü fəsildə kinetik və elektrokimyəvi tədqiqatların nəticələri, **dördüncü fəsildə** isə Me_6Fs və $\text{Me}_6\text{Fs}^+\text{PF}_6^-$ komplekslərin rentgenquruluş tədqiqatlarının nəticələrinin müzakirəsi aparılmışdır.

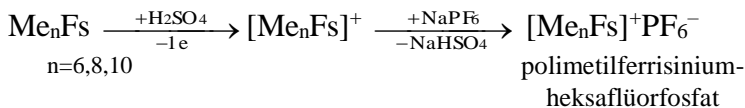
Üçüncü fəsildə aparılmış müzakirənin qısa icmalı

Reagentlərin sintezi və tədqiqat obyektləri

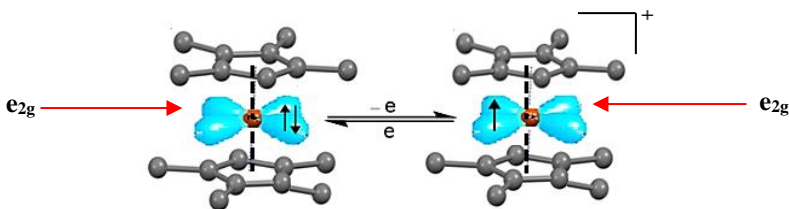
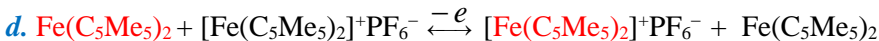
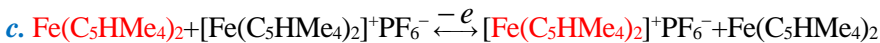
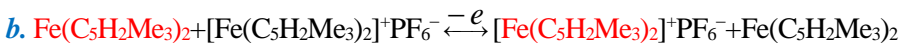
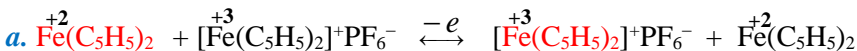
3-cü fəsildə ilk nəticə kimi göstərilir ki, müqayisə elektrodunu təşkil edən redoks sistemlərin bir komponenti olan polimetilferrosenlərin sintezi prosesində natrium metalı əvəzinə natrium-amiddən, dəmir(II) xlorid əvəzinə dəmir(II) heksaamin-dixloriddən istifadə edilməsi onların yüksək çıxımla (85-93%) alınmasına imkan vermişdir [4]:



Elektrodun digər komponenti olan polimetilferrisinium-heksaflüorofosfat duzları $\{[(CH_3)_mC_5H_{5-m}]_2Fe\}^+PF_6^-$ və ya $Me_nFs^+PF_6^-$, $n = 6,8,10$ müvafiq polimetilferrosenin qatı sulfat turşusu ilə oksidləşdirilməsi üzrə 93–95% çıxımla sintez olunmuşdur:



Aşağıda işin əsas tədqiqat obyektini olan 4 redoks sistem (Me_nFs/Me_nFs^+ , $n = 0,6,8,10$), başqa sözlə 4 elektron mübadilə reaksiyası (**a–d**) və reaksiyanın mahiyyətini əks etdirən sxem (şəkil 1) oktametilferrosen/oktametilferrisinium (Me_8Fs/Me_8Fs^+) sistemi misalında göstərilmişdir (elektron mübadilə reaksiyasında reaksiya məhsulları reagentlərdən yalnız oksidləşmə dərəcəsinə görə fərqlənir):



Şəkil 1. Me_8Fs/Me_8Fs^+ sistemində elektron mübadilə reaksiyası

Şəkil 1 göstərir ki, mübadilə reaksiyasında iştirak edən elektron dəmir atomunun, tsiklopentadienil halqalarına paralel şəkildə yerləşmiş e_{2g} orbitalının elektronudur.

Me_nFs/Me_nFs^+ sistemlərinin müqayisə elektroduna qoyulan 7

tələbatdan beşinə uyğunluğu

b–d sistemləri ($n=6,8,10$) əsasında hazırda qismən tətbiq edilən Fs/Fs^+ sisteminə (*a*) nəzərən daha davamlı müqayisə elektrodu işləyib hazırlanması üçün *b–d* sistemləri IUPAC tərəfindən müqayisə elektroduna qoyulan 7 tələbat³ Fs/Fs^+ sistemindən daha tam cavab verməlidir.

Bu tələbatlar (meyarlar) aşağıdakılardan ibarətdir:

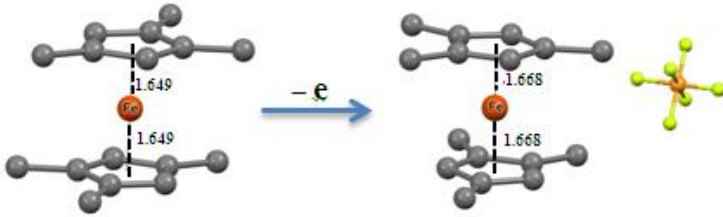
1. *Redoks sistemi təşkil edən reagentlər sferik formaya və mümkün qədər böyük radiusa malik olmalı;*
2. *Redoks prosesi zamanı sistemdə baş verən həndəsi dəyişikliklər minimum olmalı;*
3. *Redoks sistemin komponentləri kiçik elektrik yükünə malik olmalı;*
4. *Redoks cütün hər iki komponenti əksər həlledicilərdə, o cümlədən, suda da həll olmalı;*
5. *Redoks cütün hər iki komponenti məhlulda lazımi qədər davamlı olmalı (potensiometrik ölçmələrin aparıldığı müddətdə);*
6. *Elektroda baş verən kimyəvi proses dönən olmalı.*
7. *Redoks sistemin formal potensialı əlverişli səhədə yerləşməli.*

İlk üç tələbatla aydınlıq gətirmək üçün Me_nFs/Me_nFs^+ ($n = 0, 6, 8, 10$) redoks sistemlərini təşkil edən 8 kompleksin (reagentin) kristal quruluşları müqayisə edilməlidir. Onlardan 6-nın quruluşu məlum olduğu üçün qalan iki reagentin (Me_6Fs və $Me_6Fs^+PF_6^-$) quruluşları (şəkil 2) ilk dəfə olaraq bizim tərəfimizdən tədqiq olunmuş və 8 reagentin quruluşları bir-birilə müqayisə edilmişdir.

Göstərilmişdir ki,:

a) Me_nFs/Me_nFs^+ ($n = 0,8,10$) sistemlərində oksidləşmə nəticəsində baş verən metal–halqa rabitəsinin uzunluğunun dəyişməsi (uzanması) təxminən eynidir ($\Delta l=0.04–0.05\text{Å}$), Me_6Fs/Me_6Fs^+ sisteminə isə uzanma 2–2.5 dəfə kiçikdir ($\Delta l = 0.019\text{ Å}$) (şəkil 2; daha ətraflı səh. 26);

³ Gritzner, G. Recommendations on reporting electrode potentials in nonaqueous solvents / G. Gritzner, J. Kuta // J. Pure Appl. Chem., – 1984. 56, – p. 461-466.



$$\Delta l = l(\text{Fe-Cp}')\text{Me}_6\text{Fs}^+ - l(\text{Fe-Cp}')\text{Me}_6\text{Fs} = 0.019 \text{ \AA} [\text{Cp}' = (\text{CH}_3)_3\text{C}_5\text{H}_2]$$

Şəkil 2. $\text{Me}_6\text{Fs}/\text{Me}_6\text{Fs}^+$ sistemində Fe-halqa rabitəsinin uzanması (Δl)

b) Fs/Fs^+ sisteminin metil homoloqlarında halqadan xaricə istiqamətlənmiş Me qrupları çox zəif elektron xassələrinə malik olduqları üçün onlar Fe atomunu əhatə edən yüklü özəyin sferik simmetriyasını pozmur.

c) $\text{Fs}/\text{Fs}^+ \rightarrow \text{Me}_6\text{Fs}/\text{Me}_6\text{Fs}^+ \rightarrow \text{Me}_8\text{Fs}/\text{Me}_8\text{Fs}^+ \rightarrow \text{Me}_{10}\text{Fs}/\text{Me}_{10}\text{Fs}^+$ sırasında hər iki reagentin diametrləri (həcmələri) ardıcıl olaraq artdığı üçün yeni sistemlərin kationlarında müsbət +1 yükün sıxlığı get-gedə azalır. (Məsələn, $\text{Me}_{10}\text{Fs}^+$ kationunun həcmi təxminən 885 \AA^3 olduğu halda, Fs^+ kationunun həcmi 512 \AA^3 təşkil edir).

Beləliklə, $\text{Me}_n\text{Fs}/\text{Me}_n\text{Fs}^+$ ($n = 6, 8, 10$) redoks sistemləri müqayisə elektroduna qoyulan ilk 3 tələbatə nəinki tam cavab verir, hətta bəzi göstəricilərinə görə Fs/Fs^+ sistemindən daha əlverişli sistemlərdir.

4-cü meyyara uyğun olaraq Me_nFs və Me_nFs^+ ($n = 6, 8, 10$) reagentlər müxtəlif polyar və qeyri-polyar üzvi həlledicilərdə, həmçinin suda elektrokimyəvi tədqiqatların həyata keçirilməsi üçün tələb olunan 10^{-1} – 10^{-2} mol/l qatılıqlı məhlulları çox asanlıqla əmələ gətirir. Yalnız Me_{10}Fs və $\text{Me}_{10}\text{Fs}^+$ reagentlərin güclü hidrofobluğu onların suda bu qatılıqlı məhlullarının hazırlanmasına imkan vermir.

Tədqiqat obyektlərinin 5-ci tələbatə uyğunluğu əsasən iki üsulla – UB və ^1H NMR spektroskopiyaya üsulları ilə tədqiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, Me_nFs^+ ($n = 6, 8, 10$) kationlarının hava mühitində hazırlanmış məhlullarının UB spektrlərində maddələrin davamlılıq meyyarı kimi istifadə edilən 740 nm ətrafındakı udma zolaqlarının intensivliyində və yerləşmə sahəsində 48 saat ərzində heç bir dəyişiklik müşahidə olunmur, yəni bu müddət ərzində Me_nFs^+ kationları məhlulda davamlıdır.

Kationların davamlılığı ^1H NMR spektroskopiyaya üsulu ilə də təsdiqlənmişdir: məhlulda $\text{Me}_n\text{Fs}^+\text{PF}_6^-$ duzunun qatılığının sabit qiymətində, polimetilferrosenin isə qatılığının müxtəlif qiymətlərində, polimetilferrosenin həm Me qrupları, həm də tsiklopentadienil protonlarının rezonans zolaqlarının tezlikləri fərqi, yəni ($v_{\text{DP}} - v_{\text{D}}$) kəmiyyəti sabit qalır.

Beləliklə, $\text{Me}_n\text{Fs}/\text{Me}_n\text{Fs}^+$ ($n = 6, 8, 10$) sistemləri təşkil edən reagentlərin hər birinin üzvi həlledicilərdə 10^{-1} – 10^{-2} mol/l qatılıqlı məhlullarını hazırlamaq mümkündür və reagentlər bu məhlullarda potensiomətrik ölçmələrin aparıldığı müddət ərzində davamlıdır, yəni onlar 4–5-ci tələbata tam cavab verir [6, 8].

Me_nFs/Me_nFs⁺ sistemlərinin 6-cı tələbata uyğunluğu

$\text{Me}_n\text{Fs}/\text{Me}_n\text{Fs}^+$ ($n = 6, 8, 10$) sistemlərinin 6-cı tələbata uyğunluğunun, yəni onların iştirakı ilə baş verən kimyəvi prosesin dönərlik şərtinə uyğun olub-olmamasının araşdırılması həm homogen, həm də heterogen fazada həyata keçirilmişdir. Tədqiqatlar homogen fazada ^1H NMR üsulu ilə, heterogen fazada isə tsiklik voltampermetriya üsulu ilə aparılmışdır.

Homogen fazada $\text{Me}_n\text{Fs}/\text{Me}_n\text{Fs}^+\text{PF}_6^-$ ($n=6,8,10$) sistemlərinin də elektron mübadilə reaksiyasının dönərlik şərtinə uyğunluğu

$\text{Me}_n\text{Fs}/\text{Me}_n\text{Fs}^+\text{PF}_6^-$ ($n = 0, 6, 8, 10$) sistemlərində baş verən elektron mübadilə reaksiyası ^1H NMR üsulu ilə və Markusun klassik elektron keçidi nəzəriyyəsi əsasında tədqiq olunmuşdur. Əldə olunmuş nəticələr Fs/Fs^+ sistemindəki nəticələrlə müqayisə edilərək $\text{Me}_n\text{Fs}/\text{Me}_n\text{Fs}^+\text{PF}_6^-$ ($n = 6, 8, 10$) sistemlərinin dönərliyi haqqında son fikir söylənilmişdir.

Sadalanan tədqiqatlar 4 (A–D) mərhələ üzrə həyata keçirilmişdir:

A) $\text{Me}_n\text{Fs}/\text{Me}_n\text{Fs}^+\text{PF}_6^-$ ($n=0,6,8,10$) sistemlərində proton izotrop sürüşmələrinin hesablanması.

A mərhələsində sürət sabitinin hesablanması üçün lazım olan kəmiyyətlər – müxtəlif protonların izotrop sürüşmələrinin (Δv) qiymətləri tapılmış. İzotrop sürüşmələrin (Δv) qiymətləri həm (1) ifadəsindən, həm də bilavasitə ^1H NMR spektrlərdən hesablanmışdır:

$$\Delta v = (v_{\text{DP}} - v_{\text{D}})/f_P \quad (1)$$

Hər iki üsulla tapılmış izotrop sürüşmələrin qiymətləri bir birinə tam uyğundur. Onların qiymətləri cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1.

Me_nFs və $Me_nFs^+PF_6^-$ ($n = 6, 8, 10$) sistemləri üçün hesablanmış izotrop sürüşmələrin qiymətləri (hs ilə)

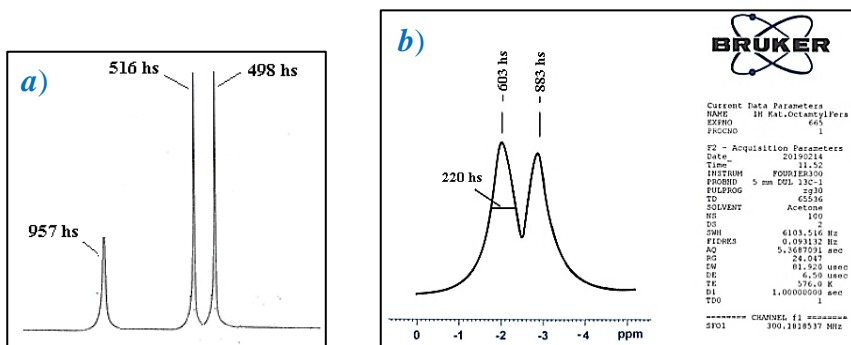
Sistem	Müxtəlif protonların izotrop sürüşməsi, $\Delta\nu$ hs ilə		
	($H_{Me'}$)	($H_{Me''}$)	(H_{Cp} halqa)
Me_6Fs/Me_6Fs^+	8519 hs	10430 hs	8288 hs
Me_8Fs/Me_8Fs^+	11808 hs	9156 hs	7473 hs
$Me_{10}Fs/Me_{10}Fs^+$	–	11973 hs	–

$H_{Me'}$ – tək metil qrupunun protonları; $H_{Me''}$ – visinal metil qrupunun protonları; H_{Cp} halqa – tsiklopentadienil halqasının protonları

B) $Me_nFs/Me_nFs^+PF_6^-$ ($n=0,6,8,10$) sistemlərində elektron mübadilə reaksiyasının sürət sabitinin hesablanması və reaksiyanın tərtibi

$Me_nFs/Me_nFs^+PF_6^-$ ($n=0,6,8,10$) sistemlərində elektron mübadilə reaksiyasının sürət sabitinin qiymətinin hesablanması məqsədilə reagentlər həm ayrı-ayrılıqda, həm də birgə, lakin müxtəlif qatılıqlı məhlullarda 1H NMR üsulu ilə tədqiq olunmuşdur.

Şəkil 3-də Me_8Fs kompleksinin (a) və $Me_8Fs/Me_8Fs^+PF_6^-$ birgə sisteminin (b) məhlullarının 1H NMR spektrləri verilmişdir.



Şəkil 3. Me_8Fs kompleksinin (a) və $Me_8Fs/Me_8Fs^+PF_6^-$ birgə sisteminin (b) $25^\circ C$ -də çəkilmiş 1H NMR spektrləri

$\text{Me}_8\text{Fs}/\text{Me}_8\text{Fs}^+\text{PF}_6^-$ birgə sisteminin spektrində müşahidə olunan rezonans zolaqların sürüşməsinin ($\Delta\nu$) və eninə genişlənməsinin (W_{DP}) qiymətləri əsasında məhlulda baş verən elektron mübadilə reaksiyasının sürət sabiti (k_{ex}) və tərtibi müəyyən edilmişdir.

$\text{Me}_8\text{Fs}/\text{Me}_8\text{Fs}^+\text{PF}_6^-$ sistemində sürət sabiti ikinci tərtibli elektron mübadilə reaksiyasının sürət sabiti düsturu (2) ilə hesablanmışdır⁴:

$$k_{\text{ex}} = \frac{4 \pi f_D f_P (\Delta\nu)^2}{(W_{\text{DP}} - f_D W_D - f_P W_P) C_{\text{üm}}} \quad (2)$$

Burada:

- f_D – diamagnit xassəli oktametilferrosenin məhlulda mol hissəsi,
- f_P – paramagnit xassəli oktametilferrisinium duzunun mol hissəsi,
- $\Delta\nu$ – protonların izotrop kimyəvi sürüşməsi (hs),
- W_D – oktametilferrosenin rezonans zolaqlarının yarıməni (hs),
- W_P – oktametilferrisiniumun rezonans zolaqlarının yarıməni (hs),
- W_{DP} – Me_8Fs^+ iştirakında Me_8Fs rezonans zolaqlarının yarıməni (hs),
- $C_{\text{üm}}$ – reagentlərin məhluldakı qatılıqları cəmi (mol/l).

Sürət sabitinin bu ifadə ilə hesablanmış qiymətləri göstərir ki, diamagnit və paramagnit xassəli reagentlərin qatılıqlarının geniş diapazonda dəyişməsinə baxmayaraq sürət sabitinin (k_{ex}) qiyməti eksperimental xəta çərçivəsi daxilində sabit qalır (dissertasiya, cədvəl 3.2.2.1). Bu isə o deməkdir ki, sürət sabitinin hesablanmasında istifadə olunan (2) düsturu bizim sistem üçün doğrudur və $\text{Me}_8\text{Fs}/\text{Me}_8\text{Fs}^+$ sistemində baş verən mübadilə reaksiyası 2-ci tərtibli reaksiyadır. Ona görə $\text{Me}_8\text{Fs}/\text{Me}_8\text{Fs}^+$ sistemində baş verən elektron mübadilə reaksiya sürətinin kinetik tənliyini aşağıdakı kimi ifadə etmək olar:

$$\text{müb. reak. sürəti } (v) = k[\text{Me}_8\text{Fs}] \cdot [\text{Me}_8\text{Fs}^+\text{PF}_6^-] \quad (\text{mol/l} \cdot \text{san}) \quad (3)$$

Eyni asılılıq digər üç sistemin ($\text{Me}_n\text{Fs}/\text{Me}_n\text{Fs}^+$; $n = 0, 6, 10$) tədqiqi nəticəsində də əldə edilmişdir.

⁴ Jameson, D. L. Examination of electron transfer self-exchange rates using NMR line-broadening techniques / D. L. Jameson, R. Anand // Journal of Chemical Education, – 2000. 77, – p. 88-89.

Ona görə $\text{Me}_n\text{Fs}/\text{Me}_n\text{Fs}^+$ ($n = 0, 6, 8, 10$) sistemlərində elektron mübadilə reaksiya sürətinin kinetik tənliyini belə göstərmək olar:

$$v = k[\text{Me}_n\text{Fs}] \cdot [\text{Me}_n\text{Fs}^+\text{PF}_6^-] \text{ (mol/l}\cdot\text{san)} \quad (4)$$

Beləliklə, *ferrosen-ferrisinium və onların metil homologlarından ibarət sistemlərdə* ($\text{Me}_n\text{Fs}/\text{Me}_n\text{Fs}^+$; $n = 0, 6, 8, 10$) *baş verən elektron mübadilə reaksiyalarının hər biri 2-ci tərtibli reaksiyadır.*

Son nəticə həm də onu göstərir ki, sadalanan 4 sistemdə elektron mübadilə reaksiyası eyni mexanizm üzrə baş verir.

$\text{Me}_n\text{Fs}/\text{Me}_n\text{Fs}^+$ ($n = 0, 6, 8, 10$) sistemləri üçün hesablanmış sürət sabitinin qiymətləri cədvəl 2-də verilmişdir.

Cədvəl 2.

$\text{Me}_n\text{Fs}/\text{Me}_n\text{Fs}^+$ ($n = 0, 6, 8, 10$) sistemlərində sürət sabitinin qiymətləri ($l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{san}^{-1}$), 25°C -də, deyterasetonda)

	Fs/Fs ⁺	Me ₆ Fs/Me ₆ Fs ⁺	Me ₈ Fs/Me ₈ Fs ⁺	Me ₁₀ Fs/Me ₁₀ Fs ⁺
k_{ex}	$4.6 \cdot 10^6$	$1.5 \cdot 10^7$	$2.2 \cdot 10^7$	$2.5 \cdot 10^7$

Cədvəl 2-dən görünür ki, Fs/Fs⁺ sistemindəkinə nəzərən Me₈Fs/Me₈Fs⁺ sistemində elektron mübadilə reaksiyasının sürəti 4.8 dəfə, Me₁₀Fs/Me₁₀Fs⁺ sistemində isə 5.4 dəfə böyükdür.

Bu o deməkdir ki, aseton məhlulunda $\text{Me}_n\text{Fs}/\text{Me}_n\text{Fs}^+$ ($n=6,8,10$) sistemlərində baş verən elektron mübadilə reaksiyası Fs/Fs⁺ sistemindəki mübadilə reaksiyası kimi *dönən prosesdir və $\text{Me}_n\text{Fs}/\text{Me}_n\text{Fs}^+$ sistemləri müqayisə elektrodlarına qoyulan 6-cı tələbata homogen fazada tam cavab verir*[1,3,5,7,9].

Sürət sabitinin $n=0 \rightarrow 6 \rightarrow 8 \rightarrow 10$ sırasında monoton şəkildə artmasının səbəbini aydınlaşdırmaq üçün Me₆Fs və Me₆Fs⁺PF₆⁻ reagentlərinin quruluşlarına dair rentgenquruluş məlumatlar təhlil olunaraq həlledicinin yenidən paylanma enerjisi hesablanmışdır.

C) *$\text{Me}_n\text{Fs}/\text{Me}_n\text{Fs}^+\text{PF}_6^-$ ($n=0,6,8,10$) sistemlərində asetonun yenidən paylanma enerjisinin və sürət sabitləri nisbətinin hesablanması*

Dissertasiyada sübut edilir ki, seçilmiş şəraitdə polimetilferrosen/polimetilferrisinium sistemlərində *sərbəst aktivləşmə enerjisi yalnız həlledicinin yenidən paylanma enerjisinə bərabərdir*: $\Delta G_{ex}^\ddagger \approx \Delta G_{HR}^\ddagger$.

$\text{Me}_n\text{Fs}/\text{Me}_n\text{Fs}^+$ ($n = 0, 6, 8, 10$) sistemlərində aseton molekullarının yenidən paylanma enerjisinin qiyməti həm Markus formulu (5)

$$\Delta G_{HR}^\ddagger = \left(\frac{N_A e^2}{16\pi\epsilon_0} \right) \left[\left(\frac{1}{2r_1} \right) + \left(\frac{1}{2r_2} \right) - \left(\frac{1}{\sigma} \right) \right] \left(\frac{1}{\epsilon_{op}} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \quad (5),$$

həm də onun 2015-ci ildə təkmilləşdirilmiş ifadəsi (6) (Li-Markus formulu) üzrə hesablanmış və cədvəl 3-də verilmişdir:

$$\Delta G_{HR}^\ddagger (\text{Li}) = \left(\frac{N_A e^2}{16\pi\epsilon_0} \right) \left[\left(\frac{1}{2r_1} \right) + \left(\frac{1}{2r_2} \right) - \left(\frac{1}{\sigma} \right) \right] \left(\frac{1}{\epsilon_{op}} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \frac{\epsilon_s - \epsilon_{op}}{\epsilon_{op}(\epsilon_s - 1)} \quad (6)$$

N_A və π – Avocado və pi ədədi;

r_1 və r_2 – reagentlərin radiusları;

$\sigma = r_1 + r_2$;

e – elektronun yükü;

ϵ_0 – elektrik sabiti;

ϵ_{op} və ϵ_s – həlledicinin *optik* və *statik* dielektrik nüfuzluğu;

Yenidən paylanma enerjisinin qiymətinin hesablanması reagentlərin ölçülərini xarakterizə edən σ -nın 2 müxtəlif yolla tapılmış qiymətləri ($\sigma(1)$ və $\sigma(2)$) əsasında aparılmışdır (cədvəl 3).

Yenidən paylanma enerjisinin cədvəldəki qiymətlərinin müqayisəsindən onun iki ümumi xüsusiyyətini qeyd etmək olar:

Cədvəl 3.

$\text{Me}_n\text{Fs}/\text{Me}_n\text{Fs}^+$ ($n=0,6,8,10$) sistemlərində Markus(^{1*}) və Li-Markus(^{2*}) formulları ilə hesablanmış yenidən paylanma enerjiləri

	$\sigma(1)$ (pm)	ΔG_{HR}^\ddagger ^{1*} (kC/mol)	ΔG_{HR}^\ddagger ^{2*} (kC/mol)	$\sigma(2)$ (pm)	ΔG_{HR}^\ddagger ^{1*} (kC/mol)	ΔG_{HR}^\ddagger ^{2*} (kC/mol)
n = 0	800	21.55	11.22	650	25.85	13.46
n = 6	896	19.30	10.05	770	22.41	11.03
n = 8	928	18.63	9.70	810	21.20	11.67
n = 10	960	17.96	9.35	831	20.68	10.77

1) *yenidən paylanma enerjisinin Markus düsturu ilə hesablanmış qiyməti Li-Markus ifadəsi ilə alınmış qiymətdən 2 dəfə böyükdür;*

Bu o deməkdir ki, yenidən paylanma enerjisinin Li-Markus ifadəsi ilə hesablanmış qiyməti təcrübi yolla əldə olunmuş kinetik parametrləri düzgün əks etdirir.

2) $Fs/Fs^+ \rightarrow Me_6Fs/Me_6Fs^+ \rightarrow Me_8Fs/Me_8Fs^+ \rightarrow Me_{10}Fs/Me_{10}Fs^+$ *ardıcılığında reagentlərin ölçüləri (σ) artdıqca yenidən paylanma enerjisinin qiyməti monoton şəkildə azalır.*

ΔG_{HR}^\ddagger -in 2-ci xüsusiyyətini sürət sabitinin qiymətinin $Fs/Fs^+ \rightarrow Me_6Fs/Me_6Fs^+ \rightarrow Me_8Fs/Me_8Fs^+ \rightarrow Me_{10}Fs/Me_{10}Fs^+$ ardıcılığı üzrə artmasının səbəbi kimi də qəbul etmək olar, çünki sürət sabitinin (7) ifadəsində⁵ yenidən paylanma enerjisi (ΔG_{HR}^\ddagger) mənfi işarə ilə daxil olduğu üçün ΔG_{HR}^\ddagger azaldıqca k_{ex} artmalıdır. Təcrübədə də k_{ex} -in məhz bu tendensiyası müşahidə olunur (səh.17, cədvəl 2).

$$k_{ex} = 4000\pi N_A \sigma^2 \kappa_{el} v_n \delta\sigma e^{\frac{-\Delta G_{ex}^\ddagger}{RT}} \quad (7)$$

burada e – natural loqarifmin əsası; R – Universal qaz sabiti;

T – mütləq temperatur (K ilə);

ΔG_{ex}^\ddagger – sərbəst aktivləşmə enerjisi;

$\delta\sigma = \sigma/3$;

κ_{el} – transmission əmsalı; v_n – nüvə faktorudur.

k_{ex} -in dəyişməsində məhz yenidən paylanma enerjisinin əsas rol oynadığını həmçinin, nəzəri yolla hesablanmış və təcrübədən tapılmış sürət sabitlərinin nisbətini [$k_{ex}(Me_nFs/Me_nFs^+):k_{ex}(Fs/Fs^+)$] bir-birilə müqayisəsindən də görmək olar (cədvəl 4).

Cədvəl 4-dən görünür ki, Li-Markus formulu əsasında hesablanmış sürət sabitlərinin nisbətləri eksperimentdə əldə etdiyimiz nisbətlərə çox yaxındır. Bizim halda NMR-eksperimentin xətasını nəzərə alsaq demək olar ki, Li-Markus düsturu ilə hesablanmış nisbət təcrübi yolla əldə olunmuş nisbəti tam əks etdirir.

⁵ Swaddle, T.W. "Pressure-testing" Marcus-Hush theories of outer-sphere electron-transfer kinetics // Inorg. Chem., – 1990. 29, – p. 5017-5025.

Cədvəl 4.

Nəzəri və təcrübi yolla hesablanmış sürət sabitlərinin nisbətləri [$k_{ex}(\text{Me}_n\text{Fs}/\text{Me}_n\text{Fs}^+):k_{ex}(\text{Fs}/\text{Fs}^+)$]; $n = 6, 8, 10$]

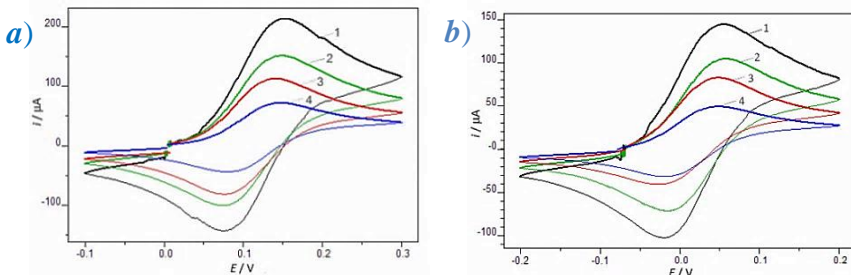
Sürət sabitlərinin nisbəti	Nəzəri yolla hesablanmış nisbət	Təcrübi yolla hesablanmış nisbət
$k_{ex}(\text{Me}_6\text{Fs}/\text{Me}_6\text{Fs}^+):k_{ex}(\text{Fs}/\text{Fs}^+)$	3.5	3.3
$k_{ex}(\text{Me}_8\text{Fs}/\text{Me}_8\text{Fs}^+):k_{ex}(\text{Fs}/\text{Fs}^+)$	5.2	4.8
$k_{ex}(\text{Me}_{10}\text{Fs}/\text{Me}_{10}\text{Fs}^+):k_{ex}(\text{Fs}/\text{Fs}^+)$	6.3	5.4

Beləliklə, $\text{Fs}/\text{Fs}^+ \rightarrow \text{Me}_6\text{Fs}/\text{Me}_6\text{Fs}^+ \rightarrow \text{Me}_8\text{Fs}/\text{Me}_8\text{Fs}^+ \rightarrow \text{Me}_{10}\text{Fs}/\text{Me}_{10}\text{Fs}^+$ ardıcılığı üzrə sürət sabitinin qiymətinin artmasının səbəbi reagentlərin həcmələrinin artması nəticəsində aseton molekullarının yenidən paylanma enerjisinin azalması ilə əlaqədardır [2].

Heterogen fazada $\text{Me}_n\text{Fs}/\text{Me}_n\text{Fs}^+$ sistemlərinin 6-cı və 7-ci tələbata uyğunluğu (elektrokimyəvi tədqiqatların nəticələri)

$\text{Me}_n\text{Fs}/\text{Me}_n\text{Fs}^+$ ($n = 6, 8, 10$) sistemlərinin müqayisə elektrodu kimi istifadəsi nəzərdə tutur ki, bu sistemlər nəinki homogen sistemdə, həmçinin heterogen fazada da (məhlul/elektrod sistemində) dönrəlik şərtinə cavab verməlidir.

$\text{Me}_n\text{Fs}/\text{Me}_n\text{Fs}^+$ sistemlərinin elektrokimyəvi tədqiqi tsiklik voltampermetriya üsulu ilə həyata keçirilmişdir. Şəkil 4-də $\text{Me}_6\text{Fs}/\text{Me}_6\text{Fs}^+$ və $\text{Me}_8\text{Fs}/\text{Me}_8\text{Fs}^+$ sistemlərinin asetonitrildə və müxtəlif skan sürətində (v) çəkilmiş tsiklik voltammoqrammaları, cədvəl 5-də isə voltammoqrammalardan əldə olunmuş parametrlər verilmişdir.



Şəkil 4. $\text{Me}_6\text{Fs}/\text{Me}_6\text{Fs}^+$ (a) və $\text{Me}_8\text{Fs}/\text{Me}_8\text{Fs}^+$ (b) sistemlərinin voltammoqrammaları; v : 1- 0.2; 2 - 0.1; 3 - 0.05; 4 - 0.02 Vs^{-1}

Burada E_{pa} , E_{pk} – anod və katod pik potensialları, i_{pa} , i_{pk} – anod və katod pik cərəyanlarının qiyməti, ΔE_p – anod və katod pikləri arasındakı potensiallar fərqi, $E_{1/2}$ – redoks sistemin yarımdalğa potensialıdır.

Cədvəl 5.

Me₆Fs/Me₆Fs⁺ və Me₈Fs/Me₈Fs⁺ sistemlərinin tsiklik voltammoqrammalarının xarakteristikaları (25°C-də)

v (Vs ⁻¹)	E_{pa} (V)	E_{pk} (V)	ΔE_p (V)	$E_{1/2}$ (V)	i_{pa}/i_{pk}
Me₆Fs/Me₆Fs⁺					
0.02	0.136	0.067	0.069	0.102	1.04
0.05	0.142	0.071	0.071	0.107	1.11
0.10	0.147	0.074	0.073	0.111	1.07
0.20	0.151	0.076	0.075	0.113	1.08
Me₈Fs/Me₈Fs⁺					
0.02	0.054	-0.009	0.063	0.022	1.07
0.05	0.055	-0.010	0.065	0.023	1.14
0.10	0.057	-0.010	0.067	0.023	1.08
0.20	0.058	-0.011	0.069	0.024	1.13

Cədvəl 5-də verilən parametrlər əsasında Me₆Fs/Me₆Fs⁺ və Me₈Fs/Me₈Fs⁺ sistemlərində baş verən elektrokimyəvi reaksiyanın dönərliyini təsdiq edən voltammoqrammaların üç xüsusiyyətini⁶ qeyd edək:

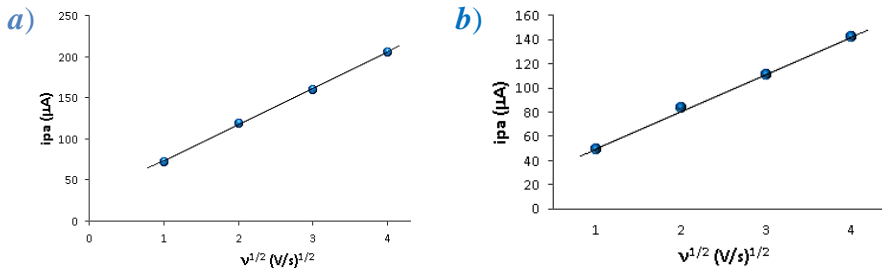
1. Anod və katod pikləri arasındakı potensiallar fərqi (ΔE_p) skan sürətindən asılı olmayaraq təxminən 0.060 V təşkil etməsi (25°C);

2. Anod və katod pik cərəyanlarının (i_{pa} ; i_{pk}) qiymətinin potensialın skan sürətinin (v) qiymətinin kvadrat kökündən düz xəttlə asılılığı (şəkil 5), yəni Rاند-Sevçik tənliyinə (8) tabe olması

$$i_p = 2,686 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot c \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \quad (8)$$

n – elektron sayı; A – elektrodun səthinin sahəsi; c – qatılıq; D – diffuziya əmsalı.

⁶ Козицина, А. Н. Электрохимические методы анализа / А. В. Иванова, Ю. А. Глазырина, Е. Л. Герасимова // Уральский федеральный университет, 2017. - 128 с.



Şəkil 5. Me_6Fs/Me_6Fs^+ (a) və Me_8Fs/Me_8Fs^+ (b) sistemlərində $i_{pa}-v^{1/2}$ asılılığı

3. Tsiklik voltammogrammların formaları, həmçinin anod və katod cərəyan piklərinin nisbətinin (i_{pa}/i_{pk}) vahidə yaxın olması.

Eyni nəticələr Me_nFs/Me_nFs^+ ($n = 0, 10$) sistemlərin voltammogrammlarından da əldə olunmuşdur (disertasiya səh. 110).

Rendl-Sevçik tənliyi üzrə anod və katod pik cərəyanları əsasında reagentlərin diffuziya əmsalının qiymətləri hesablanmışdır (cədv. 6).

Cədvəl 6.

Me_nFs/Me_nFs^+ ($n=0,6,8,10$) sistemlərində reagentlərin diffuziya əmsalının qiymətləri (sm^2/s ilə, asetonitril, $t = 25^\circ C$)

D Reagent	D $n = 0$	D $n = 6$	D $n = 8$	D $n = 10$
Me_nFs	$6.4 \cdot 10^{-5}$	$1.68 \cdot 10^{-5}$	$0.84 \cdot 10^{-5}$	$0.48 \cdot 10^{-5}$
Me_nFs^+	$3.6 \cdot 10^{-5}$	$1.23 \cdot 10^{-5}$	$0.58 \cdot 10^{-5}$	$0.36 \cdot 10^{-5}$

Dissertasiyada diffuziya əmsalının qiymətinin $n=0 \rightarrow 6 \rightarrow 8 \rightarrow 10$ sırası üzrə həm molekulyar, həm də kation üçün azalması reagentlərin həcmnin (ölçülərinin) artması ilə əlaqələndirilmişdir.

Cədvəl 6-da göstərilən D parametrinin digər xüsusiyyəti kationların diffuziya əmsalının qiymətlərinin molekulların diffuziya əmsalının qiymətlərinə yaxın olmasına baxmayaraq, hər bir redoks sistemdə $D(Me_nFs^+) < D(Me_nFs)$ bərabərsizliyin müşahidə olunması ilə əlaqədardır. Bu bərabərsizlik 0.1 M qatılıqlı bufer sisteminin $[(C_4H_9)_4N^+(PF_6^-)]$ mənfi yüklü PF_6^- anionlarının müsbət yüklü ferrisinium kationları (Me_nFs^+) ilə qarşılıqlı təsirdə olması və bununla da bu kationların məhlulda diffuziyasına maneçilik törətməsi ilə izah edilmişdir.

Nəhayət, Me_nFs/Me_nFs^+ ($n = 6, 8, 10$) sistemlərin yarımdalğa potensialının ($E_{1/2}$) qiymətinə müxtəlif təbiətli həlledicilərin təsirini müəyyənləşdirmək məqsədilə Me_8Fs/Me_8Fs^+ sistemi donor ədədi (DƏ) və özlülüyü (η) bir-birindən kəskin fərqlənən (cədvəl 7) asetonitril (CH_3CN), dixlormetan (CH_2Cl_2) və dimetilsulfoksid ($(CH_3)_2SO$) həlledicilərin məhlullarında tədqiq olunmuşdur. Əldə edilmiş nəticələr cədvəl 7-də verilmişdir.

Cədvəl 7.

Me_8Fs/Me_8Fs^+ redoks sistemin müxtəlif həlledicilərdə yarımdalğa potensialının qiymətlərinin müqayisəsi (skan sürəti $0.1 V \cdot s^{-1}$)

Həlledici	CH_3CN	CH_2Cl_2	$(CH_3)_2SO$
$D\Delta$ ($kC \cdot mol^{-1}$)	59.0	4.2	124.7
η (mPa·s)	0.341	0.410	1.989
$E_{1/2}$ (mV)	23	48	93

Cədvəldən görünür ki, Me_8Fs/Me_8Fs^+ sistemində yarımdalğa potensialının ($E_{1/2}$) qiyməti $CH_3CN \rightarrow CH_2Cl_2 \rightarrow (CH_3)_2SO$ ardıcılığında müsbət potensiallar istiqamətində bir qədər ($\Delta E_{1/2} = 70$ mV) sürüşür. Digər iki redoks sistemin də ($n = 6, 10$) $E_{1/2}$ qiymətinin sürüşməsi bu həlledicilərdə təxminən eyni qədərdir ($\Delta E_{1/2} = 65$ və 69 mV).

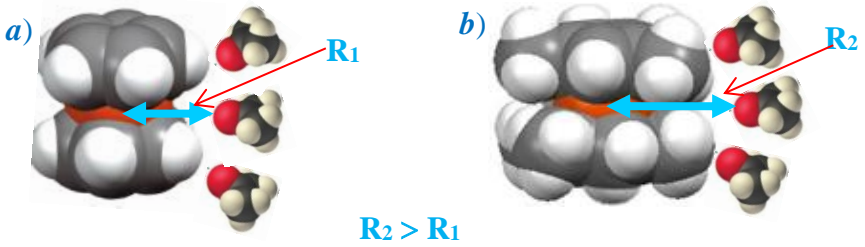
Hazırda müqayisə elektrodu kimi tətbiiq edilən Fs/Fs^+ sisteminə həlledicinin təbiətindən, elektrokimyəvi tədqiqatın şəraitindən asılı olaraq $E_{1/2}$ qiymətinin sürüşməsi ($\Delta E_{1/2}$) $317-630$ mV⁷ təşkil edir, yəni bizim sistemlərdə müşahidə olunan sürüşmədən təxminən 4–9 dəfə çoxdur.

Bu da bizə aşağıdakı **nəticəni** ifadə etməyə əsas verir:

Me_nFs/Me_nFs^+ ($n=6,8,10$) redoks sistemləri üzvi həlledicilərdə müqayisə elektrodu kimi, hazırda tətbiiq edilən ferrosen-ferrisinium (Fs/Fs^+) sistemindən daha perspektivli sistemlərdir.

⁷ Duoduo, B. Electrochemical oxidation of ferrocene: a strong dependence on the concentration of the supporting electrolyte for nonpolar solvents / B. Duoduo, M. Brent, X. Wei [et.al.] // J. Phys. Chem. A, 2009. 113, – p. 1259-1267.

Bu nəticənin mahiyyəti ondan ibarətdir ki, Me_nFs/Me_nFs^+ ($n = 6, 8, 10$) sistemlərində Me qruplarının mövcudluğu dəmir atomunun həlledici molekulları ilə təmasda olmasına həm elektron, həm də sterik (fəza) (şəkil 6) baxımından mane olaraq sistemin redoks potensialının istənilən həlledicidə sabit qalmasına (70 mV civarında) şərait yaradır:



Şəkil 6. Fs^+ (a) və Me_8Fs^+ (b) kationlarında dəmir atomu ilə aseton molekulları arasındakı məsafənin sxematik müqayisəsi

Beləliklə, **üçüncü** fəsildə araşdırılan elektrokimyəvi tədqiqatların nəticələrini aşağıdakı kimi ifadə etmək olar:

a) *Heterogen fazada Me_nFs/Me_nFs^+ ($n = 6, 8, 10$) redoks sistemlərində baş verən elektron mübadilə reaksiyası diffuziya ilə məhdudlaşmış birelektronlu dönən prosesdir və redoks cütlərinin hər biri müqayisə elektroduna qoyulan əsas tələbatı (6-cı tələbatı) da tam cavab verir [13].*

b) *Polimetilferrosen molekulunun və müvafiq polimetilferrisenium kationunun ($n = 6, 8, 10$) diffuziya əmsalının qiymətlərinin yaxın olması bu redoks sistemlərin oksidləşmə-reduksiya potensialını çox asan ölçülən yarımdalğa potensialı ilə səciyyələndirməyə imkan verir.*

c) *Müxtəlif təbiətli üzvi həlledicilər Me_nFs/Me_nFs^+ ($n=6, 8, 10$) sistemlərinin yarımdalğa potensialına Fs/Fs^+ sistemindən fərqli olaraq az dərəcədə təsir göstərir (70 mV < 317–630 mV).*

d) *Me_nFs/Me_nFs^+ ($n = 6, 8, 10$) sistemlərin yarımdalğa potensialları hazırda istifadə olunan Fs/Fs^+ elektrodunun potensialına yaxın sahədə, yəni əlverişli potensiallar diapazonunda (cədvəl 8) yerləşir və bununla da bu sistemlər 7-ci tələbatı tam cavab verir.*

Cədvəl 8.

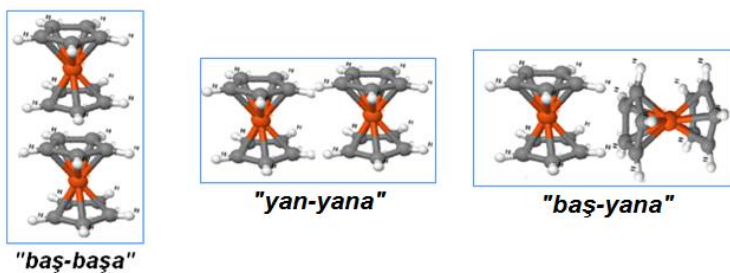
Me_nFs/Me_nFs^+ ($n=0,6,8,10$) redoks sistemlərdə yarımdalğa potensialının qiymətləri (skan sürəti $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$)

Sistem	Fs/Fs ⁺	Me ₆ Fs/Me ₆ Fs ⁺	Me ₈ Fs/Me ₈ Fs ⁺	Me ₁₀ Fs/Me ₁₀ Fs ⁺
$E_{1/2}(\text{mV})$	431	111	23	-77

e) Me_nFs/Me_nFs^+ ($n=6,8,10$) redoks sistemləri 7 tələbata daha tam cavab verdikləri üçün müqayisə elektrodu kimi Fs/Fs⁺ elektrodunun əvəzinə uğurla istifadə oluna bilər.

Me_nFs/Me_nFs^+ ($n=0,6,8,10$) sistemlərində elektron mübadilə reaksiyasının mexanizmi haqqında

Dissertasiyada Me_nFs/Me_nFs^+ sistemlərində sürət sabitin qiymətinin $n=0 \rightarrow 6 \rightarrow 8 \rightarrow 10$ sırasında artması tendensiyasını, Me_nFs molekulları və Me_nFs^+ kationlarının rentgenquruluş məlumatlarını, həmçinin redoks sistemin aralıq kompleksinin müxtəlif konformasiyalarında reagentlər arasında elektron qarşılıqlı təsirinin müasir kvant-kimyəvi üsullarla hesablanmış qiymətlərini nəzərə alaraq elektron mübadilə reaksiyasının “baş-baş” konformasiyada baş verdiyi qənaətinə gəlinmişdir (şəkil 7).



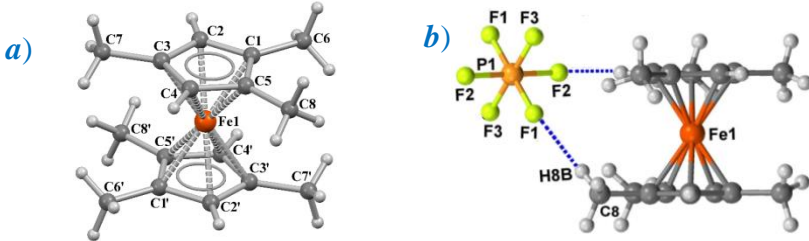
Şəkil 7. Me_nFs/Me_nFs^+ aralıq komplekslərinin mümkün konformasiyaları

Belə ki, Me_nFs/Me_nFs^+ ($n=6,8,10$) sistemlərinin “yan-yan” konformasiyasında dəmir atomları arasındakı məsafə Fs/Fs^+ sistemə nəzərən əlavə olaraq $2-4 \text{ \AA}$ uzanmalı və bunun nəticəsi kimi e_{2g} elektron orbitallarının qapanması, yəni elektron mübadilə reaksiyasının sürəti $n=0 \rightarrow 6 \rightarrow 8 \rightarrow 10$ sırasında kəskin azalmalıdır.

Bu tendensiya isə eksperimentdə əldə etdiyimiz sürət sabitin qiymətinin $n=0 \rightarrow 6 \rightarrow 8 \rightarrow 10$ sırasında dəyişməsinin tam oksidir, çünki bu sırada k_{ex} artır.

Dördüncü fəsildə aparılmış müzakirənin qısa icmal

4-cü fəsildə Me_6Fs (a) və $Me_6Fs^+PF_6^-$ (b) reagentlərin ilk dəfə bizim tərəfimizdən əldə olunmuş quruluşlarının müqayisəli təhlili nəticəsində elektron mübadilə reaksiyası kinetikasının tədqiqində tətbiq edilmiş 3 nəticə əldə olunmuşdur:



Şəkil 8. Me_6Fs (a) və $Me_6Fs^+PF_6^-$ (b) komplekslərin kristal quruluşlarının müqayisəsi

1) $Me_6Fs^+PF_6^-$ kompleksində tsiklopentadienil halqasının və Me qruplarının H atomları PF_6^- anionu ilə $F1 \cdots H(8)B(C8)$ və $F2 \cdots H4(C4)$ tipli hidrogen rabitələri əmələ gətirir (b);

2) Kristalda $F1 \cdots H(8)B(C8)$ və $F2 \cdots H4(C4)$ hidrogen rabitələri eyni kationun müxtəlif halqaları arasında yaranır (b) və bu səbəbdən oksidləşmə nəticəsində halqaların bir-birindən (yəni dəmir atomundan) uzaqlaşmağına imkan vermir. Nəticədə Me_6Fs^+ kationunda (Me_6Fs molekuluna (a) nəzərən) metal-halqa rabitəsinin uzanması (0.02 \AA) digər Me_nFs/Me_nFs^+ ($n = 0, 8, 10$) redoks cütlərində müşahidə olunandan ($0.04-0.05 \text{ \AA}$ -dən) 2–2.5 dəfə kiçikdir;

3) Sadalanan $F \cdots H$ hidrogen rabitələri yalnız kristal halda yaranır. Bu səbəbdən məhlulda Me_6Fs molekulunu ilə Me_6Fs^+ kationunda metal-halqa rabitəsinin uzunluqlarındakı fərq digər Me_nFs/Me_nFs^+ ($n = 0, 8, 10$) redoks cütlərində müşahidə olunduğu kimi eyni, yəni $0.04-0.05 \text{ \AA}$ təşkil etməlidir. Ona görə aralıq komplekslərdə daxili yenidən paylanma enerjilərinin hesablanması və müqayisəsində (cədvəl 3) məhz bu məsafə nəzərə alınmışdır [10-12].

ƏSAS NƏTİCƏLƏR

1) Homogen fazada $\text{Me}_n\text{Fs}/\text{Me}_n\text{Fs}^+$ ($n=6,8,10$) sistemlərində baş verən elektron mübadilə reaksiyasının sürət sabitləri hesablanmış, bu reaksiyanın 2-ci tərtibli dönən reaksiya olduğu müəyyən edilərək onun kinetik tənliyi $v = k[\text{Me}_n\text{Fs}] \cdot [\text{Me}_n\text{Fs}^+\text{PF}_6^-]$ ifadəsi ilə göstərilmişdir.

2) $\text{Me}_n\text{Fs}/\text{Me}_n\text{Fs}^+$ ($n=0,6,8,10$) sistemlərində Markus və Li-Markus düsturları üzrə həlledicinin yenidən paylanma enerjisi hesablanmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, təcrübədə alınan kinetik və termodinamik parametrlərin qiymətlərini Li-Markus düsturu daha düzgün əks etdirir.

3) Göstərilmişdir ki, $\text{Fs}/\text{Fs}^+ \rightarrow \text{Me}_6\text{Fs}/\text{Me}_6\text{Fs}^+ \rightarrow \text{Me}_8\text{Fs}/\text{Me}_8\text{Fs}^+ \rightarrow \text{Me}_{10}\text{Fs}/\text{Me}_{10}\text{Fs}^+$ sırası üzrə sürət sabitinin qiyməti ardıcıl şəkildə artır. Bunun səbəbi sırada n artdıqca həlledici molekullarının yenidən paylanma enerjisinin azalması ilə əlaqələndirilmişdir. Bu əlaqənin mövcudluğu nəzəri yolla hesablanmış və təcrübədən tapılmış sürət sabitlərinin nisbətlərinin $[k_{ex}(\text{Me}_n\text{Fs}/\text{Me}_n\text{Fs}^+):k_{ex}(\text{Fs}/\text{Fs}^+)]$ bir-birilə müqayisəsi ilə təsdiqlənmişdir.

4) Tsiklik voltamperometriya üsulu ilə sübut edilmişdir ki, $\text{Me}_n\text{Fs}/\text{Me}_n\text{Fs}^+$ ($n = 6,8,10$) redoks sistemlərində baş verən elektrokimyəvi reaksiya diffuziya ilə məhdudlaşmış birelektronlu dönən prosesdir. Göstərilmişdir ki, müxtəlif təbiətli üzvi həlledicilərin təsirindən yeni sistemlərin yarım dalğa potensialının sürüşməsi (70 mV) hazırda tətbiq olunan Fs/Fs^+ sistemindəkindən (317–630 mV) 4–9 dəfə azdır.

5) $\text{Me}_6\text{Fs}/\text{Me}_6\text{Fs}^+$ sistemini təşkil edən reagentlərin (Me_6Fs və $\text{Me}_6\text{Fs}^+\text{PF}_6^-$) kristal quruluşları ilk dəfə olaraq müəyyən edilmiş, bu quruluşların xüsusiyyətləri izah edilmiş və mübadilə reaksiyasının aktivləşmə enerjisinin tətkib hissələrinin araşdırılmasında nəzərə alınmışdır.

6) Homogen və heterogen fazada aparılan tədqiqatların nəticələrinə əsaslanaraq belə qənaətə gəlinmişdir ki, $\text{Me}_n\text{Fs}/\text{Me}_n\text{Fs}^+$ ($n=6,8,10$) sistemləri IUPAC-in müqayisə elektroduna qoyulan 7 tələbatına tam cavab verir və məhlulda Fs/Fs^+ sisteminə nəzərən daha davamlı sistemlər əmələ gətirir. Ona görə $\text{Me}_n\text{Fs}/\text{Me}_n\text{Fs}^+$ ($n=6,8,10$) sistemlərinin hər biri Fs/Fs^+ elektrodunun əvəzinə uğurla tətbiq edilə bilər.

DİSSERTASIYA İŞİNİN ƏSAS NƏTİCƏLƏRİ
AŞAĞIDAKI İŞLƏRDƏ ƏKS OLUNMUŞDUR:

1. İbrahimova, N.Z., Cəfərov, Q.M., Məmmədova, S.Q., Səlimov, R.M., Əliyeva, D.Ə. Ferrosen-ferrisinium və onların homoloqları sistemində elektron mübadilə reaksiyasının sürətinə metil qruplarının təsiri // Akademik M.Nağıyevin 110 illik yubileyinə həsr olunmuş “Nağıyev qıraətləri” Elmi konfransı, – Bakı: – Oktyabr, – 2018, – s. 147.
2. İbrahimova, N.Z., Məmmədov İ.Q., Cəfərov Q.M., Lətifov, İ.U. Ferrosen-ferrisinium və onların homoloqlarından ibarət sistemlərdə metil qruplarının reorqanizasiya enerjisinə təsiri // Bakı Dövlət Universiteti «Kimyanın aktual problemləri» XII Beynəlxalq Elmi Konfransı, – Bakı: – 03-04 May, – 2018, – s. 184-185.
3. İbrahimova, N.Z. Dəmirin sendviç tipli komplekslərindən ibarət sistemlərdə elektron mübadilə reaksiyasının kinetikasi / N.Z. İbrahimova, İ.Q.Məmmədov, Q.M.Cəfərov [və b.] // Bakı Universitetinin Xəbərləri, Təbiət elmləri seriyası, – 2018. №2, – s. 28-32.
4. İbrahimova, N.Z., Cəfərov, Q.M., Məmmədova, S.Q., Səlimov, R.M., Əliyeva, D.Ə. Polialkilferrosenlərin yüksək çıxımla alınma üsulu // Akademik Vahab Əliyevin 110 illik yubileyinə həsr olunmuş «Neft kimyası və neft emalının inkişafının innovativ perspektivləri» Beynəlxalq elmi-praktiki konfrans, – Bakı: – 9-10 oktyabr, – 2018, – s. 173.
5. İbrahimova, N.Z. Sim. oktametilferrosen (Me_8Fc) və sim. oktametilferrisinium-heksaflüorfosfat ($\text{Me}_8\text{Fc}^+\text{PF}_6^-$) sistemində ($\text{Me}_8\text{Fc}/\text{Me}_8\text{Fc}^+\text{PF}_6^-$) elektron mübadilə reaksiyasının sürətinə metil qruplarının təsiri // Gənc tədqiqatçı, 2019. 5, №1, – s. 65-71.
6. İbrahimova, N.Z. Oktametilferrosen/oktametilferrisinium-heksaflüorfosfat sisteminin müqayisə elektrodlarına qoyulan tələbatlara uyğunluğu / N.Z.İbrahimova, İ.Q.Məmmədov, Q.M.Cəfərov [və b.] // Bakı Universitetinin Xəbərləri, Təbiət elmləri seriyası, – 2019. №1, – s. 17-23.

7. Ибрагимова, Н.З., Салимов, Р.М., Ляtifов, И.У. Электронный обмен в системах 1,2,4,1',2',4'-гексаметилферроцен/гексафторфосфат 1,2,4,1',2',4'-гексаметилферрициния и сим. октаметилферроцен/гексафторфосфат сим. октаметилферрициния // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, – Санкт-Петербург: – Сентябрь, – 2019, – с. 396.
8. İbrahimova, N.Z. Polimetilferrosen/polimetilferrisinium sistemlərinin müqayisə elektrodu kimi tədqiqi // AZTU-nun Elmi Əsərləri-Fundamental elmlər, – 2019. №3, – s. 150-154.
9. Ibrahimova, N.Z. Research into kinetics of electron exchange reactions in the system sym. octamethylferrocene/sym. octamethylferricinium hexafluorophosphate / N.Z.Ibrahimova, G.M.Jafarov, D.B.Tagiyev [et al.] // Chemical Problems, – 2019. 2 (17), – p. 310-315.
10. Ibrahimova, N.Z., Tagiyev, D.B., Lyatifov, I.U. Crystal structure of 1,2,4,1',2',4'-hexamethylferricinium hexafluorophosphate ($\text{Me}_6\text{Fc}^+\text{PF}_6^-$) // 5-th International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies, – Sakarya: –October, –2019, – p. 124-125.
11. Ибрагимова, Н.З. Кристаллическая структура 1,2,4,1',2',4'-гексаметилферроцена / Н. З. Ибрагимова, Г.М.Джафаров, Д.Б.Тагиев [и др.] // Журнал Координационная химия, – 2020. – т. 46, – №1, – с. 56-61.
12. Ibrahimova, N.Z. Features of crystal structures of symmetric polymethylferrocenes // Chemical problems, – 2020. 2 (18), –p. 145-150.
13. Ibrahimova, N.Z. Electrochemical reversibility of $\text{Me}_6\text{Fc}/\text{Me}_6\text{Fc}^+\text{PF}_6^-$ and $\text{Me}_8\text{Fc}/\text{Me}_8\text{Fc}^+\text{PF}_6^-$ redox systems in acetonitrile / N.Z.Ibrahimova, G.M.Jafarov, D.B.Tagiyev [et al.] // Journal of Electrochemical Science and Engineering, – 2021. 11(4), – p. 221-225.



Dissertasiyanın müdafiəsi “29” “aprel” 2022-ci il tarixdə saat 10⁰⁰ AMEA akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunda fəaliyyət göstərən ED1.15 Dissertasiya şurasının bazasında 2316.01 – “Kimyəvi kinetika və kataliz” və 2303.01 – “Qeyri-üzvi Kimya” ixtisasları üzrə kimya elm sahəsində fəlsəfə doktoru dissertasiyasının müdafiəsinin təşkili üçün qeydiyyat nömrəsi BFD 1.15 olan Birdəfəlik dissertasiya şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: Az 1143, Bakı, H.Cavid pr., 113.
E-mail: kqki@kqki.science.az

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

Dissertasiya və Avtoreferatın elektron versiyaları AMEA akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun rəsmi internet saytında yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat “29” mart 2022-ci il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 30.12.2021

Kağızın formatı: A5

Həcm: 37 569

Tiraj: 100