

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

**AROMATİK DİAMİNLƏR ƏSASINDA
ELEKTRİKKEÇİRİCİ POLİMERLƏRİN
SİNTEZİ VƏ TƏDQIQI**

İxtisas: 2307.01-Fiziki kimya

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Səbinə Zahid qızı İsmayılova**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün təqdim edilmiş
dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı – 2024

Dissertasiya işi Elm və Təhsil Nazirliyi akademik M. Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun “Molekulyar maqnetiklər və keçiricilər” laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər: kimya elmləri doktoru, akademik
Əjdər Əkbər oğlu Məcidov

Rəsmi opponentlər: kimya elmləri doktoru, professor
Cəbrayıl İsrafil oğlu Mirzai

kimya elmləri doktoru, professor
Müslüm Əhməd oğlu Qurbanov

kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent
Nailə Əşrəf qızı İmanova

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının Bakı Dövlət Universitetinin nəzdində fəaliyyət göstərən ED 2.16 Dissertasiya Şurası.

Dissertasiya şurasının sədri: kimya elmləri doktoru, professor
_____ **İbrahim Qərib oğlu Məmmədov**

Dissertasiya şurasının elmi katibi: kimya elmləri doktoru, dosent
_____ **Fərid Nadir oğlu Nağıyev**

Elmi seminarın sədri: kimya elmləri doktoru, dosent
_____ **Dünya Məhəmməd qızı Babanlı**

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Sürətlə və qlobal şəkildə artan enerji tələbatı təkcə elektrik enerjisinin çevrilməsi deyil, həm də saxlanması ilə bağlı problemlərin yaranmasına gətirib çıxarır. Tələb olunan tutum və güc dəyərlərindən asılı olaraq, nasosla işləyən su elektrik stansiyaları, volanlar və elektrokimyəvi enerji saxlama cihazları da daxil olmaqla müxtəlif növ sistemlər mövcuddur. Xüsusilə akkumulyatorlar, yanacaq elementləri və superkondensatorlar “mobil enerji” ilə bağlı əsas roluna görə, eləcə də aktiv radiotezlik identifikasiyası (ARİ) etiketlərinin, inteqrasiya edilmiş sxemli smart kartların, mobil sensor sistemlərinin, ağıllı paltarların sürətli inkişafı səbəbindən cari tədqiqatlar diqqət mərkəzindədir. Bu tip qurğularda elektrikkeçirici polimerlərin tətbiqi müasir dövrdə çox aktual və vacib məsələdir¹.

Elektrikkeçirici polimerlər özlərinin qeyri-adi xassələrinə görə son illərdə böyük marağa səbəb olmuşdur. Qısa bir tarixə malik olmalarına baxmayaraq bu polimerlər bir çox sahələrdə tətbiq edilir. Poliasetilen keçiriciliyinin yetmişinci illərin sonunda, sonradan 2000-ci ildə Kimya üzrə Nobel Mükafatına layiq görülmüş gözlənilməz kəşfindən sonra elektrikkeçirici polimerlər sahəsi daha da inkişaf etməyə başladı. Elektrikkeçirici polimerlərin ən böyük üstünlüyü onların emal qabiliyyətidir. Elektrikkeçirici polimerlər plastikdir və buna görə də plastiklərin mexaniki xüsusiyyətlərini (çeviklik, möhkəmlik, elastiklik və s.) yüksək elektrik keçiriciliyi ilə birləşdirə bilər².

Bu yaxınlarda aromatik diaminlərə əsaslanan polimerlər, polimer zəncirlərin təkrarlanan vahidində bir sərbəst amin qrupunun olması səbəbindən polianilin (PANI) və polipiroidan (PPy) daha yaxşı çoxfunksiyalılıq göstərdiyi aşkar olunmuşdur. Poli(p-fenildiaminlər) (PpFD) aromatik diamin ailəsinə daxil olan elektroaktiv polimerlərdir. Onların quruluşu polianilinlə sıx bağlıdır,

¹ Hameer, S. A review of large-scale electrical energy storage / S.Hameer, J.L. van Niekerk // International Journal of Energy Research, - 2015. 39(9), - p. 1179–1195.

² Bresser, D., Passerini, S. Handbook of Battery Materials. Second Edition / D.Bresser, S.Passerini // Energy Technology, - 2013. 1(10), - p. 617–618.

bu da onların superkondensatorlar və batareyalar kimi elektron cihazlarda tətbiqini stimullaşdırır.

Bu səbəbdən də təqdim olunan dissertasiya işinin mövzusunə uyğun olaraq o- və p-fenilendiamin, benzidin əsasında elektrikkeçirici materialların və onların bəzi keçid sırası metal ionları ilə əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrin quruluş və xassələrinin öyrənilməsi aktualıq kəsb edir.

Tədqiqatın obyektı və predmeti. Tərəfimizdən yerinə yetirilmiş tədqiqatın obyektı aromatik diaminlər (orto- və para-fenilendiamin və benzidin) əsasında elektrikkeçirici materiallar və onların Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Mn(II) kimi bəzi keçid elementləri ilə kompleksləridir. Tədqiqatın predmeti isə sintez edilmiş polimerlər və onların keçid sırası metal komplekslərinin tədqiqi və onların tətbiq sahələrinin müəyyən edilməsidir.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri. İşin əsas məqsədi fenilendiaminlər və benzidin əsasında elektrikkeçirici materialların və onların Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Mn(II) və Ag(I) metal ionları ilə kompleks birləşmələrinin sintez üsullarının işlənilib hazırlanması, onların fiziki-kimyəvi parametrlərinin təyin edilməsidir.

Qarşıya qoyulan məqsədə nail olmaq üçün, aşağıda göstərilən vəzifələrin həlli nəzərdə tutulmuşdur:

- orto- və para- fenilendiamin və benzidin əsasında elektrikkeçirici polimerlərin və onların Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Mn(II) və Ag(I) metal ionları ilə kompleks birləşmələrinin sintezi üsullarının işlənilib hazırlanması;

- orto- və para- fenilendiamin əsasında sintez edilmiş polimerlərin elektrik keçiriciliyinin öyrənilməsi;

- sintez edilmiş polimerlər və onların metal kompleks birləşmələrinin quruluş və xassələrinin müasir fiziki-kimyəvi analiz metodları vasitəsilə öyrənilməsi;

- p-fenilendiamin və qlialksal əsasında sintez edilmiş poliiminin Zn(II) kompleks birləşməsinin flüorosensiya xassəsinin tədqiqi;

- N,N'-bis-(2-hidroksibenzil)-benzidin ilə Zn(II) kompleks birləşməsinin flüorosensiya xassəsinin tədqiqi;

Tədqiqat metodları. Dissertasiya işində əldə olunan nəticələrin dürüstlüyü müasir fiziki-kimyəvi tədqiqat üsulları – İQ, UB, EPR, DTQ vasitəsi ilə öyrənilmişdir. Nümunələrin flüoroseant intensivliyi Hitachi F-7000 flüoroseant spektrofotometri vasitəsilə, elektrik keçiriciliyi Keithley 6517A tipli elektrometri vasitəsilə, elektrokimyəvi xassələri Gamry Reference 600 model potensiostat/qalvanostat vasitəsilə, səth morfoloqiyası JCM-5000 JEOL NeoScope Benchtop skanedici elektron mikroskopu vasitəsilə, termodinamiki göstəriciləri isə Koultz-Redfern metodu vasitəsilə öyrənilmişdir.

Müdəfiyə çıxarılan əsas müddəalar:

– o- və p-fenilendiamin əsasında yeni elektrikkeçirici materiallar və onların Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Mn(II) və Ag(I) metal ionları ilə kompleks birləşmələrinin sintez üsulları işlənilib hazırlanmış, onların quruluş və xassələri müasir tədqiqat metodları vasitəsilə öyrənilmişdir;

– o- və p-fenilendiamin əsasında sintez edilmiş polimerlərin elektrik keçiriciliyi öyrənilmişdir;

- orto- və para-fenilendiamin əsasında sintez edilmiş polimerlərin termodinamiki aktiv göstəriciləri termoqravimetrik analizin nəticələrinə əsasən Koultz-Redfern bərabərliyindən istifadə etməklə hesablanmışdır;

– p-fenilendiamin və qlioksal əsasında yeni xelatəmələgətirici poliimin və onun metal kompleksləri sintez edilmiş, quruluş və xassələri tədqiq edilmiş, Zn(II) kompleksinin flüorosensiya xassəsi öyrənilmişdir;

– N,N'-bis-(2-hidroksibenzil)-benzidin Zn(II) kompleksinin flüorosensiya xassəsi öyrənilmişdir;

– N,N'-bis-(2-hidroksibenzil)-benzidin və onun keçid sırası metal komplekslərinin əmələ gətirdiyi kation-radikalların davamlılığı UB-spektroskopiyaya vasitəsilə öyrənilmişdir;

– N,N,N',N'-tetraaseto-benzidin Li-duzunun və kompleks birləşmələrinin elektrokimyəvi xassələri öyrənilmişdir.

Tədqiqatın elmi yeniliyi.

– ilk dəfə orto- və para-fenilendiamin əsasında yeni redoks aktiv polimerlərin optimal sintez üsulu işlənilib hazırlanmış, bu

polimerlərin metal kompleksləri sintez edilmişdir;

– tədqiqatlar orto- və para-fenilendiamin əsasında sintez edilmiş polimerlərin elektrik keçiriciliyinin qrafitin miqdarının artması ilə müvafiq olaraq 10^{-6} - 10^{-5} $\text{Om}^{-1}\text{sm}^{-1}$ -ə qədər yüksəlməsinə səbəb olduğunu göstərmişdir. Eyni zamanda qrafitin əlavə edilməsi zamanı σ indeksinin artması da müəyyən olunmuşdur. Bütün nümunələrdə yüksək temperaturda keçiriciliyin azalması müşahidə edilmişdir;

– müəyyən edilmişdir ki, para-fenilendiamin və qliaksal əsasında sintez edilmiş yeni xelatəmələgəririci poliiiminin Zn(II) kompleksinin flüorosent intensivliyi suyun həcm nisbəti ilə düz mütənasibdir. Tədqiqat nəticəsində məlum olmuşdur ki, Zn(II) kompleksi suyun 80% həcm nisbətində 551 nm dalğa uzunluğunda maksimum intensivlik göstərir;

– N,N'-bis-(2-hidroksibenzil)-benzidinin Zn(II) kompleksinin flüorosensiya spektrinin təhlili zamanı suyun 60% həcm nisbətində 550 nm dalğa uzunluğunda maksimum intensivlik göstərdiyi müşahidə edilmişdir;

– N,N'-bis-(2-hidroksibenzil)-benzidinin və onun metal komplekslərinin əmələ gətirdiyi Vürst tipli kation-radikalların elektron spektrlərinin müqayisəsi, sərbəst liqandın kompleks birləşmələrdən daha stabil kation-radikallar əmələ gətirməsini göstərmişdir. Belə ki, sərbəst liqandın əmələ gətirdiyi kation-radikalların stabilliyi 30 dəqiqə ərzində söndüyü halda, komplekslərin əmələ gətirdiyi kation-radikalların stabilliyi 6 dəqiqə ərzində sabit qalmışdır;

–N,N,N',N'-tetraaseto-benzidinin Li-duzunun elektrokimyəvi xassəsinin təhlili dənən və diffuziya nəzarətli iki reduksiya (SCE-ilə müqayisədə R1 -0.81 V və R2 -1.50 V) və iki oksidləşmə (SCE-ilə müqayisədə O1 1.03 V və O2 -0.07 V) prosesinin baş verdiyini göstərmişdir. N,N,N',N'-tetraaseto-benzidinin kompleks birləşmələrinin təhlili zamanı isə kobalt kompleksinin Co(II)/Co(I) cütünə aid edilən $0,722$ V-da, nikel kompleksinin isə $0,742$ V-da Ni(II)/Ni(I) cütü ilə əlaqəli geri dönməyən pik göstərdiyi məlum olmuşdur. Cu(II) kompleksinin elektrolizi zamanı misin +1 oksidləşmə dərəcəsinə sabitləşdiyi aşkar edilmişdir.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti. Sintez olunan birləşmələrin quruluşu ilə funksional xassələri arasında asılılıq müəyyən olunmuşdur. Məqsədyönlü sintez edilmiş maddələr gələcəkdə üzvi polimer batareyalarda elektrod materialları kimi tətbiq oluna bilər. Xüsusilə tərəfimizdən sintez edilmiş p-fenilendiamin və qlialkal əsasında poliiminin Zn(II) polimer kompleksini və N,N'-bis-(2-hidroksibenzil)-benzidin Zn(II) kompleksini yüksək flüorosent aktivlik nümayiş etdirir. Bu da onların üzvi işıqyayan cihazlarda (OLED) tətbiq oluna biləcəyinə əsas verir.

Müəllifin şəxsi iştirakı. Dissertasiya mövzusu qarşısında məsələnin qoyuluşu, işin yerinə yetirilməsi zamanı əsas ideyaların formalaşdırılması, tədqiqatların istiqamətləri, təcrübələrin yerinə yetirilməsi, alınan nəticələrin izahı və ümumiləşdirilməsi zamanı əsas aparıcı rol müəllifə məxsusdur.

Dərc edilmiş elmi əsərlər: Dissertasiya mövzusunun əsas müddələri üzrə 13 elmi əsər çap olunmuşdur ki, onlardan 5 məqalə (2-si tək məqalə), qalanları tezisdür. Məqalələrdən 3-ü "Scopus" beynəlxalq indeksləmə sistemində referatlaşdırılmış, Azərbaycan Respublikası Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının da tövsiyyə etdiyi yerli və xarici jurnallarda çap olunmuşdur.

Dissertasiya işinin əsas elmi və praktik yeniliyi sadalanan jurnallarda öz əksini tapmışdır: « Bakı Universitetinin Xəbərləri, Təbiət elmləri seriyası, 2017», « Журнал общей химии , 2018», «Azerbaijan chemical Journal 2019», «Chemical problems 2020», « Azerbaijan chemical Journal 2022 ».

İşin aprobeşiyası. Dissertasiya işinin yenilikləri, əldə olunan nəticələri illik konfrans və seminarlarda, form və elmi simpoziumlarda məruzə edilib və müzakirə edilmişdir:

- «Akademik Murtuza Nağıyevin adına 110 illik yubileyinə həsr olunmuş "Nağıyev qıraətləri» Beynəlxalq konfransı, Bakı-2018.

- «Всероссийского кластера конференций по неорганической химии, InorgChem 2018», Астрахань-2018.

- Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 95-ci

ildönümünə həsr olunmuş «Müasir Təbiət və İqtisad Elmlərinin Aktual Problemləri» beynəlxalq elmi konfrans. 04-05 may, Gəncə-2018.

- Analitik Kimya kafedrasının 80 illik yubileyinə həsr olunmuş «KOORDİNASİON BİRLƏŞMƏLƏR KİMYASI» VI Respublika elmi konfransı. 16-17 dekabr, Bakı-2015.

- «Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 93-cü ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların “Kimyanın Aktual Problemləri” X Respublika Elmi Konfransı». 04-05 may, Bakı- 2016.

- M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun 80 illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi konfransı. 15-16 Noyabr, 2016.

- Akademik Rəfiqə Əliyevanın 85 illik yubileyinə həsr olunmuş «Koordinasion Birləşmələr Kimyası: Analitik Kimyanın Aktual Problemləri» beynəlxalq elmi konfrans. 16-17 noyabr, Bakı-2017.

- «Second International Scientific Conference of Young Scientists and Specialists Multidisciplinary approaches in solving modern problems of fundamental and applied sciences. Dedicated to the 75th anniversary of Azerbaijan National Academy of Sciences» Bakı-2020

İşin həcmi və quruluşu. Dissertasiya işi 3 fəsildən, nəticələrdən, 281 ədəbiyyat istinadından, 6 cədvəl, 71 şəkil və 12 sxemdən ibarətdir. Dissertasiyanın ümumi həcmi 169795 (şəkillər, cədvəllər, qrafiklər, əlavələr və ədəbiyyat siyahısı istisna edilməklə) işarəni təşkil edir.

Giriş (12491 işarə) hissəsində işin aktuallığı, məqsədi, elmi yeniliyi və praktik əhəmiyyəti verilmişdir. Ədəbiyyat icmalı adlandırılan *birinci fəsildə* (64789 işarə) aromatik diaminlər əsasında sintez edilmiş polimerlər və onların bəzi keçid sırası metal komplekslərinin sintezi, bəzi kimyəvi çevrilmələri, tətbiqinə dair ən son ədəbiyyat materiallarının müqayisəli təhlili verilmişdir. *İkinci fəsildə* (29110 işarə) aparılan tədqiqat işlərinin təcrübi hissəsi və istifadə olunan fiziki-kimyəvi metodlar haqqında məlumatlar öz əksini tapmışdır. *Üçüncü fəsildə* (47181 işarə) o- və p-

fenilendiamin, benzidin əsasında sintez edilmiş polimer birləşmələr və onların keçid sırası Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) və Mn(II) metal komplekslərinin sintez üsulları işlənib hazırlanmışdır. Sintez olunmuş yeni birləşmələrin tərkib və quruluşu İQ, UB, EPR spektroskopiyası, DTQ analiz metodları vasitəsilə ətraflı şəkildə müəyyən olunmuşdur.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

1. Poli-o-fenilendiaminin (PoFD) sintez və xassələri.

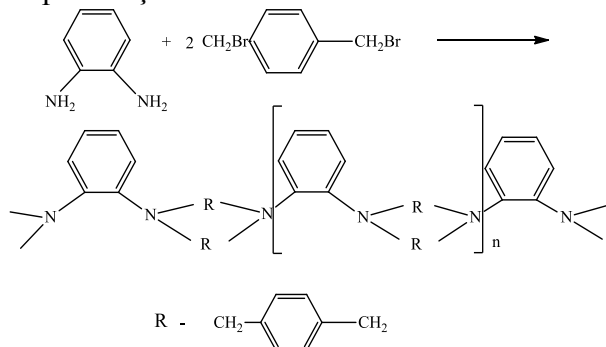
Poliarildiaminlər, qismən də poli-orto- və poli-para-fenilendiaminlər unikal oksidləşdirici-reduksiyaedici xassələrə malikdirlər, elektrokatalizdə, sensor və qoruyucu örtüklər kimi tətbiq olunurlar. Yüksək elektrikkeçiriciliyə malik olan bu tip polimerlərin elektrofiziki xassələrinin öyrənilməsinə həsr olunan elmi işlərin sayı gündən günə artır. Bu səbəbdən də fenilendiamin qrupları saxlayan yeni redoks-aktiv polimerlərin sintezi əhəmiyyətli dərəcədə marağa səbəb olur. Ona görə də biz para-kxililendibromidlə orto-fenilendiaminin kondensasiyası yolu ilə yeni redoks-aktiv polimer sintez etmişik. Hansı ki, bu polimer Vürst polikationradikallar əmələ gətirmək qabiliyyətinə malikdir.

O-fenilendiaminin kondensasiyası müxtəlif həlledicilərdə - benzol, xloroform, metanol, etanol və s. aparılmışdır. Beləki, İQ spektrlərin təhlili reaksiya məhsulunda sərbəst amin qruplarının tamamilə əvəzlənmədiyini göstərmişdi. Ən yaxşı nəticə həlledici kimi dioksandan istifadə etdikdə müşahidə olundu [7 s. 800, 801].

İdeal halda o-fenilen fraqmentindəki hidrogen atomlarının tam əvəzlənməsi ilə nəticələnən polimerin sintezi ehtimal olunurdu (Sxem 1.1).

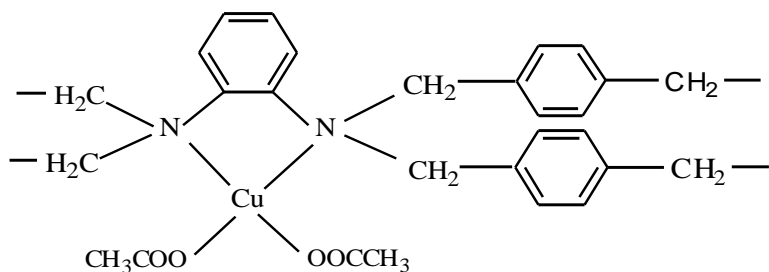
Reaksiyanı dioksan məhlulunda trietilamin iştirakında aparıldıqda amin qrupların bir qisminin əvəzlənmədiyi müşahidə olunmuşdur. Bu, İQ spektrlərdə dalğa ədədinin 1615 sm^{-1} və 3350 sm^{-1} qiymətlərində amin qruplarının udma zolaqlarının olması ilə izlənilmişdir. Buna görə də polimerin sintezi daha sərt şəraitdə: 150°C temperaturda bağlı ampulada qələvi iştirakında su-dioksan

məhlulunda aparılmışdır:



Sxem 1.1. Poli-o-fenilendiaminin sintez mexanizmi.

Benzol həlqəsində o-vəziyyətdə iki azot atomunun olması metal ionları ilə stabil kompleks birləşmələr əmələ gətirmək ehtimalını yaradır. Tərəfimizdən sintez edilmiş polimer liqandla Ag(I), Co(II), Ni(II) və Cu(II) metal ionları vasitəsilə kompleks birləşmələr alınmışdır (Sxem 1.2). Bütün polimer komplekslər su mühitində müvafiq metal duzlarını poli-o-fenilendiaminlə 1:1 mol nisbətində qızdırılmaqla (100°C) və maqnit qarışdırıcıda daim qarışdırılmaqla sintez edilmişdir:



Sxem 1.2. Poli-o-fenilendiaminin Cu(II) polimer kompleksinin ehtimal olunan quruluşu.

1.1. Poli-o-fenilendiamin və kompleks birləşmələrinin spektral analizi.

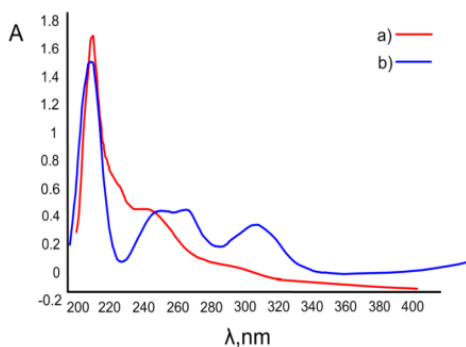
Poli-o-fenilendiaminin İQ spektrində 2861 sm^{-1} və 1470 sm^{-1}

¹-də udma zolaqları müşahidə edilir. Hansı ki, bu zolaqları metilen qruplarının valent və deformasiya rəqslərinə aid etmək olar. $\nu(\text{C-N})$ rabitəsinin valent rəqsləri isə 1115 sm^{-1} və 1080 sm^{-1} -də müşahidə edilir. 1600 sm^{-1} -də müşahidə edilən udmanı isə aromatik həlqənin rəqsi hərəkətinə aid etmək olar.

Poli-o-fenilendiamini havada $100\text{--}300^\circ\text{C}$ temperatur intervalında qızdırdıqda onun rəngi açıq bozdan qaraya doğru dəyişir və infraqırmızı spektrlərdə əhəmiyyətli dəyişikliklər müşahidə edilir. Metilen qruplarının udma zolaqlarının intensivliyi tədricən azalır və 300°C temperaturda tamamilə itir. Bu zaman 2220 sm^{-1} -də zəif zolaq əmələ gəlir, hansı ki, bu zolağı ikiqat rabitə ilə bağlanan xinindimetin fraqmentinin $\nu(-\text{CH}=\text{C}-)$ qruplarının udmasına aid etmək olar [7 s. 803].

Kompleks birləşmələrin İQ spektrlərində poli-o-fenilendiaminə məxsus zolaqlarla yanaşı anion qrupların: karboksilat qrupunun $\nu(\text{COO}^-)$ 1590 sm^{-1} və 1310 sm^{-1} -də (kobalt(II), nikel(II), mis(II) kompleksləri üçün) və nitrat qrupunun 1560 sm^{-1} -də (gümüş(I) kompleksi üçün) udma zolaqları da müşahidə olunur.

Poli-o-fenilendiaminin elektron spektrləri poli-o-fenilendiaminin etil spirti ilə ekstraksiyasından alınan nümunənin elektron udma spektrində tetrabenzil-p-fenilendiamində müşahidə olunan zolaqlardan aydın görünür ki, bu da polimerin quruluşunda dördəvəzolunmuş o-fenilendiamin fraqmenti var (şəkil 1.1.1):

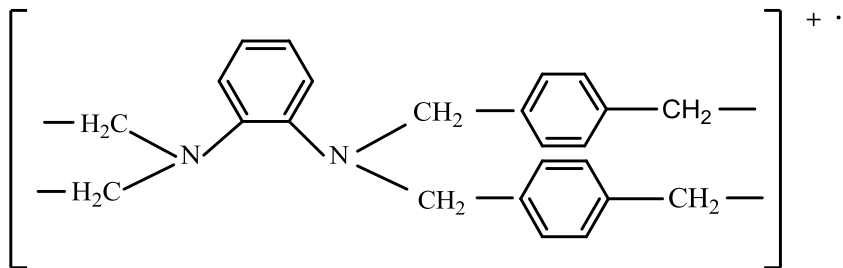


Şəkil 1.1.1. Polimer (a) və dördəvəzolunmuş o-fenilendiaminin (b) elektron udma spektrləri.

Keçid metallarının monomer kompleks birləşmələrinin elektron spektrlərində bütün hallarda $23500\text{--}22500\text{ sm}^{-1}$ -də yük keçidi zolaqları və spektrin ultrabənövşəyi və görünən oblastlarında d-d keçidləri müşahidə edilir. Bu keçidlərin tezliyi metal ionunun təbiətindən asılıdır. Məsələn, Cu(II) kompleksi üçün 34500 sm^{-1} , 33000 sm^{-1} və 18500 sm^{-1} -də zəif udma zolağı müşahidə olunur. Hansı ki, metal ionunun təhrif olunmuş və müstəvi kvadrat əhatəyə malik olduğunu sübut edə bilər.

1.2. Poli-o-fenilendiaminin EPR analizi.

EPR metodu vasitəsilə ilkin polimerdə az miqdarda havanın oksigeni ilə oksidləşmə hesabına əmələ gələn kation-radikalların mövcud olduğu görünür (Sxem 1.2):

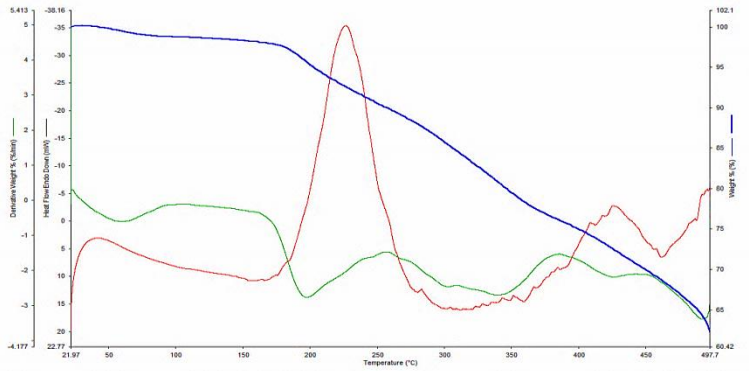


Sxem 1.2.1. Poli-o-fenilendiaminin kation-radikalı.

Polimer nümunəyə elementar bromla təsir etdikdə polimerin rəngi kationradikalların miqdarının artması hesabına qırmızı rəngə çevrilir. Polimerin EPR spektri maksimum maillik nöqtələri arasında xəttin eni $7G$ -dir və g əmsalı $2,009$ -a bərabər olan sinqletdən ibarətdir.

1.3. Poli-orto-fenilendiaminin metal komplekslərinin termoqrammetrik analizi.

Poli-orto-fenilendiamin əsasında sintez edilmiş polimer komplekslərin termiki parçalanması 20 dər/dəq qızdırılma sürətilə $20\text{--}500^\circ\text{C}$ temperatur intervalında tədqiq edilmişdir. Şəkil 1.3.1-də Ni(II) kompleksinin termiki parçalanma spektri verilmişdir:



Şəkil 1.3.1. Poli-orto-fenilendiaminin Ni(II) polimer kompleksinin termoqravimetrik analiz spektri.

Termoqravimetrik analiznin nəticələri göstərir ki, polimer kompleksin parçalanması bir neçə mərhələdə baş verir. İlk mərhələdə (60–170°C) maddənin tərkibində olan nəmliyin hesabına 1.8% çəki itkisi baş verir. İkinci mərhələ 200– 340°C temperatur intervalında baş verir. Bu zaman karboksilat qruplarının ayrılması hesabına ~20% çəki itkisi müşahidə olunur. Növbəti mərhələlərdə oliqomerlərin itkisi və polimerin tam destruksiyası ilə müşayiət olunur. Qeyd etmək lazımdır ki, koordinasiya polimer koordinasiya olunmamış polimerlə müqayisədə daha yüksək sabillik göstərir. Belə ki, koordinasiya olunmamış polimer 350°C temperaturda tamamilə destruksiya olunur.

Komplekslərin parçalanma proseslərinin termodinamiki aktiv parametrləri (aktivləşmə enerjisi (E^*), entalpiya (ΔH^*) və Gibbs sərbəst enerjisinin dəyişməsi (ΔG^*)) Kouts-Redfern bərabərliyindən istifadə etməklə tapılmışdır:

$$\log \left[\frac{\log\{W_f/W_{f-w}\}}{T^2} \right] = \log \left[\frac{AR}{\theta E^*} \left(1 - \frac{2RT}{E^*} \right) \right] - \frac{E^*}{2.303RT} \quad (1.3.1)$$

Burada, W_f – prosesin sonunda kütlə itkisi, W – T temperaturuna kimi kütlə itkisi, R – universal qaz sabiti (8.314 C/mol·K), E^* – aktivləşmə enerjisi ($\text{kC}\cdot\text{mol}^{-1}$), θ – qızdırılma sürəti ($1-(2RT/E^*) \cong 1$, A – Arrenius əmsalındır. Aktivləşmə entropiyası

(ΔS^*), aktivləşmə entalpiyası (ΔH^*) və aktivləşmənin sərbəst enerjisi (ΔG^*) isə aşağıdakı bərabərliklər əsasında tapılmışdır:

$$\Delta S^* = 2.303 \left[\log \left(\frac{Ah}{kT} \right) \right] R \quad (1.3.2)$$

$$\Delta H^* = E^* - RT \quad (1.3.3.)$$

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \quad (1.3.4)$$

Məlumatlar cədvəl 1.3.1-də ümumiləşdirilmişdir. Cədvəldən də görüldüyü kimi parçalanmanın aktivləşmə enerjiləri 34.71 – 318.3 kC mol⁻¹ diapazonundadır. Aktivləşdirmə entropiyası bütün komplekslərdə mənfi qiymətlərə malikdir:

Cədvəl 1.3.1

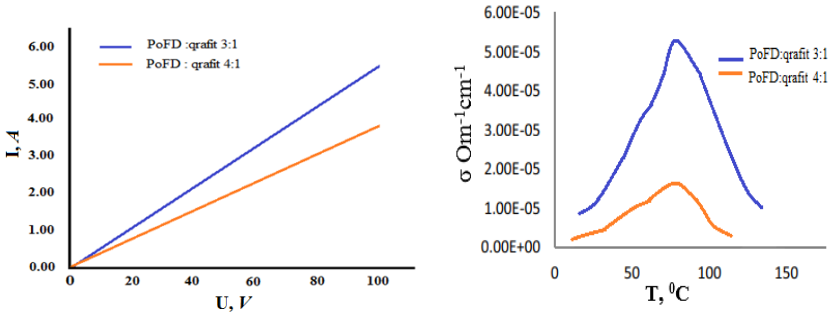
Poli-orto-fenilendiaminin (PoFD) metal komplekslərinin termiki parçalanmasının termodinamiki göstəriciləri.

Birləşmə	Parçalanma temperaturu, °C	E*, kC·mol ⁻¹	A, S ⁻¹	ΔS*, kC·mol ⁻¹	ΔH*, kC·mol ⁻¹	ΔG*, kC·mol ⁻¹
PoFD-Cu(II)	60-170	34.71	1.19·10 ⁵	-106	73.26	72.54
	200-340	48.36	4.01·10 ⁷	-132	61.19	95.98
	350-500	93.21	4.48·10 ¹⁰	-221	98.34	48.46
PoFD-Ni(II)	70-180	55.27	2.06·10 ⁶	-112	42.74	41.39
	200-330	73.42	5.96·10 ⁷	-103	73.38	78.65
	340-500	86.14	3.58·10 ¹⁰	-55.47	28.39	90.86
PoFD-Co(II)	50-190	81.72	4.22·10 ¹⁰	-35.62	72.96	87.26
	200-350	144.1	8.65·10 ¹⁴	-108.7	194.2	155.8
	350-500	224.2	6.78·10 ¹²	-184.4	261.8	201.4
PoFD-Ag(I)	80-170	118.3	7.02·10 ¹⁶	-45.62	135.1	166.4
	200-340	318.3	6.77·10 ¹²	-51.02	228.2	204.9
	350-500	124.8	5.04·10 ¹¹	-96.27	341.5	304.9

1.4. Poli-o-fenilendiaminin elektrik keçiriciliyi.

Poli-o-fenilendiaminin elektrik keçiriciliyi PoFD və qrafitin 3:1 və 4:1 kütlə nisbətində qarışıqlarından hidravlik pressdə diametri 1 sm və qalınlığı 1 mm olan həblər formasında presslənərək

öyrənilmişdir. Elektrikkeçiriciliyi Keithley tipli 6517 A elektrometri ilə qeydə alınan dörd zondlu texnika ilə ölçülmüşdür. İstifadə olunmuş həblər iki mis elektrod arasına yerləşdirilir və Keithley elektrometrinin iki terminalına birləşdirilir:



Şəkil 1.4.1. a) cərəyan-gərginlik asılılığı və b) xüsusi keçiriciliyin temperaturdan asılılığı

Şəkil 1.4.1a-dan görüldüyü kimi PoFD və qrafitin müxtəlif kütlə nisbətində götürülmüş nümunələrinin gərginliyi və cərəyanı arasındakı əlaqə Ohm qanununa tabe olan düz xətt verir. PoFD və qrafitin hər iki kütlə nisbətində götürülmüş nümunələrinin keçiriciliyi aşağıdakı tənliklə hesablanmışdır:

$$\sigma = \frac{th}{AR} \quad (1)$$

Burada σ - elektrik keçiriciliyi, th - qalınlıq, A - elektrolizerin sahəsi, R - isə müqavimətdir.

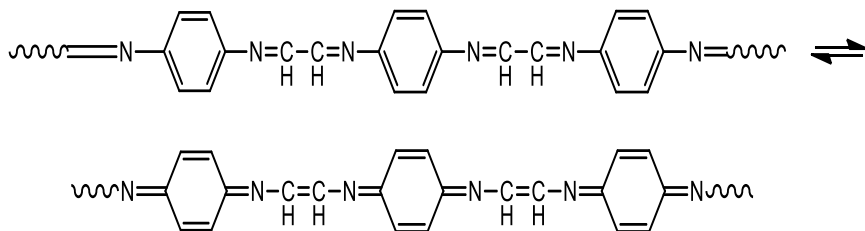
Nəticələr şəkil 1.4.1b-də göstərilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, qrafitin miqdarının artması ilə elektrik keçiriciliyi müvafiq olaraq 10^{-6} - 10^{-5} - $\text{Om}^{-1}\text{sm}^{-1}$ -ə qədər yüksəlmişdir. Bütün nümunələrdə yüksək temperaturda keçiriciliyin azalması müşahidə olunur.

2. P-fenilendiamin və qliksiyal əsasında yeni xelatəmələgətirici poliiminin sintezi və xassələri.

Qliksiyal və p-fenilendiaminin kondensasiyası ilə dimetilformamiddə və dimetilsulfoksiddə həll olan yeni poliimin sintez edilmişdir [3 s. 445, 2 s. 360]. Məlum olmuşdur ki, bu poliimin xelatəmələgətirici xassəyə malikdir və keçid metal ionlarını möhkəm bağlaya bilir. Bu səbəbdən də onun Mn(II), Ni(II), Cu(II),

Zn(II) kompleksləri sintez edilmiş və onların quruluş və xassələri öyrənilmişdir.

Sintez edilmiş poliimin iki tautomer formada (benzoid və xinoid) ola bilər (sxem 2.1):

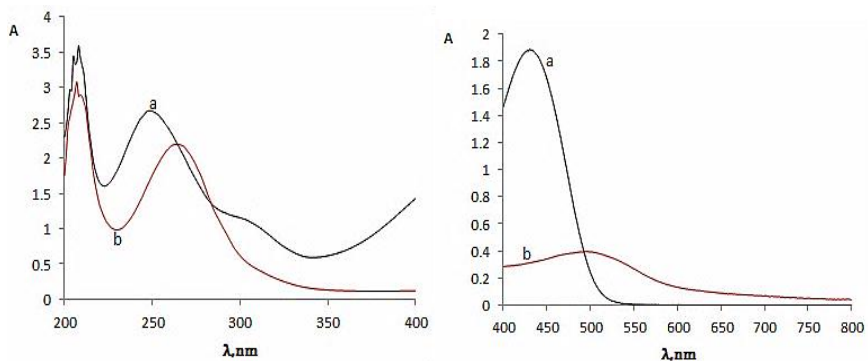


Sxem 2.1. p-Fenilendiamin və qlioksal əsasında sintez edilmiş poliiminin tautomer formaları.

2.1. Poliimin və kompleks birləşmələrinin spektral analizi.

Poliiminin İQ spektri benzol həlqəsinin aromatik quruluşunu göstərir. Həqiqətən də İQ spektrdə 1604 sm^{-1} , 829 sm^{-1} və 936 sm^{-1} -də benzol həlqəsində $\nu(\text{C}-\text{C})$ valent rəqslərinə və p-əvəzlənməyə aid olan udma zolaqları müşahidə edilir [3 s. 446]. Bu zolaqlarla yanaşı poliiminin spektrində 1667 sm^{-1} -də udma zolağı müşahidə olunur. Hansı ki, bu zolaq azometin qrupunun $\nu(\text{C}=\text{N})$ rəqslərinin udma zolağıdır.

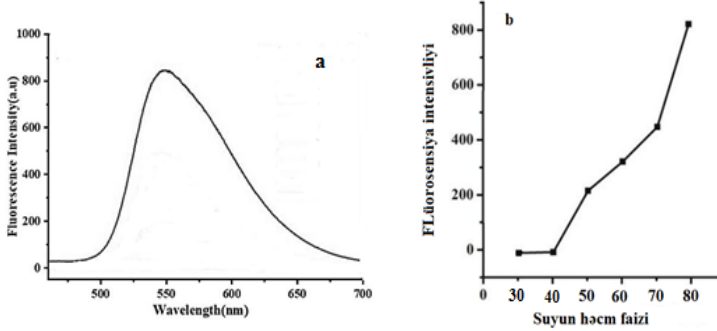
Poliiminin elektron spektrində ultrabənövşəyi oblastda 210 nm, 255 nm və 300 nm dalğa uzunluqlarında üç udma zolağı müşahidə olunur və bu zolaqlar aromatik həlqənin udma zolağıdır (şəkil 2.1.1a). Görünən oblastda 432 nm dalğa uzunluğunda müşahidə olunan zolağı isə benzol həlqəsinə birləşən azometin qrupunun $\text{C}=\text{N}$ $n \rightarrow \pi$ keçidinə aid etmək olar. Polimer komplekslərin elektron udma spektrlərində polimer liqanda məxsus olan udma zolaqları ilə yanaşı d-d keçidinə aid olan udma zolaqları da müşahidə edilir (Şəkil 2.1.1b). Məsələn, poliiminin Cu(II) polimer kompleksində görünən oblastda başlanğıc polimer liqanda müşahidə olunmayan 500 nm və 620 nm dalğa uzunluğunda iki udma zolağı mövcuddur:



Şəkil 2.1.1. Elektron udma spektrləri a) p-fenilendiamin və qlüksal əsasında poliimin, b) poliiminin Cu(II) kompleksi.

Sintez edilmiş poliiminin Zn(II) kompleksi flüorosensiya xassəsinə malikdir, uzun müddət havada dayanıqlıdır, dimetilformamid və dimetilsulfoksiddə asanlıqla həll olur, suda və digər polyar həlledicilərdə isə həll olmur. Buna görə də Zn(II) kompleksinin flüorosent xassələrini ölçmək üçün dimetilformamid və suyun müxtəlif həcm nisbətlərində (10%-dən 90%-ə qədər) qarışdıraraq həlledici hazırlanmışdır. Sonra hazırlanmış həlledici qarışığına damcı-damcı Zn(II) kompleksinin dimetilformamiddə hazırlanmış ehtiyat məhlulunun bir hissəsi əlavə edilmişdir. Daha sonra onların flüorosent spektrləri və maksimum emissiya intensivliyi ölçülmüşdür.

Zn(II) kompleksinin flüorosent emissiyası dimetilformamidin suya olan həcm nisbətindən asılı olaraq dəyişir. Suyun həcm faizinin 40%-ə qədər olan nisbətlərində flüorosensiya spektrlərində demək olar ki, intensivlik çox az olur. Lakin, suyun həcm faizinin daha yüksək nisbətlərində bu intensivlik tədricən artır və 80% həcm nisbətində maksimum intensivlik (551 nm dalğa uzunluğunda) müşahidə olunur (şəkil 2.1.2):



Şəkil 2.1.2. a) Zn(II) kompleksinin suyun 80% həcm nisbətində flüoroseniya spektri, b) su fraksiyasının miqdarından asılı olaraq Zn(II) kompleksinin flüorosenit intensivliyi.

Ultrabənövşəyi lampa altında Zn(II) kompleksinin rəngi rəngsizdən sarıya doğru dəyişir (şəkil 2.1.3). Suyun həcm nisbəti nə qədər yüksək olarsa, Zn(II) kompleksinin həllolma qabiliyyəti bir o qədər pis olur və flüorosenit intensivliyi isə bir o qədər yüksək olur:

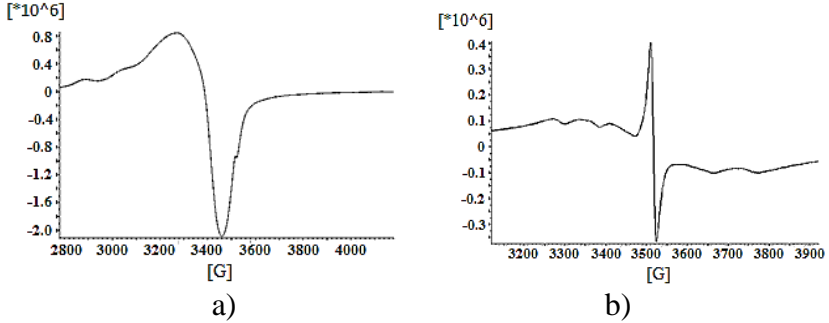


Şəkil 2.1.3. Zn(II) kompleksinin suyun müxtəlif həcm nisbətlərində (10-90%) ultrabənövşəyi lampa altında görüntüləri.

2.2. Poliiminin metal komplekslərinin EPR spektri.

Sintez edilmiş poliiminlə Cu(II) kompleksinin EPR spektri (şəkil 2.2.1 a) g-faktorun iki qiymətinə malikdir: $g_{\parallel} = 2,07$, $g_{\perp} = 2,25$. Cu^{63,65} nüvələri ilə ifratincə qarşılıqlı təsir sabiti 155 G təşkil edir. Göstərilən nəticələr kompleksin aksial simmetriyaya malik olduğunu təsdiq edir və çox güman ki, "uzadılmış" oktaedr şəklində metal ionu ilə əhatə olunur.

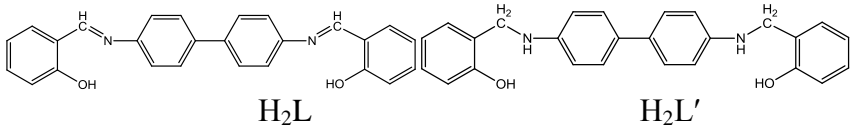
Mn(II) kompleksi üçün qeyri-adi EPR spektri müşahidə edilir (şəkil 2.2.1 b). Bu spektr g faktoru $g = 2,00$ və xəttin eni $\Delta H = 20$ G olan mərkəzi sinqletə və 69 G və 110 G sabitlərə malik olan Mn nüvəsində iki müxtəlif ifrat incə parçalanmaya malikdir:



Şəkil 2.2.1. Polimer Cu(II) (a) və Mn(II) (b) komplekslərinin EPR spektrləri.

3. N,N'-bis-(2-hidroksibenzil)-benzidin və onun metal komplekslərinin sintezi.

Çoxfunksiyalı Şiff əsasları universal liqand seriyasına malikdir. Hansı ki, keçid metal ionları ilə birləşərək nəzəri tədqiqat və ya praktiki istifadə üçün uyğun xassəli komplekslər əmələ gətirir. Buna görə də aromatik diaminlər və karbonil birləşmələrdən əmələ gələn multidentat Şiff əsasları ilə komplekslərin tədqiqat sahəsi əhəmiyyətli dərəcədə inkişaf etmişdir. Eyni zamanda ədəbiyyat məlumatlarının təhlili zamanı bu birləşmələr sırasında hidrogenləşdirilmiş Şiff əsasları ilə kompleks birləşmələrə rast gəlinməmişdir:



Şəkil 3.1. Şiff əsası (H_2L) və hidrogenləşdirilmiş Şiff əsası (H_2L') liqandlarının quruluşu.

Ona görə də biz N,N'-bis-(2-hidroksibenzil)-benzidin (H_2L') və onun keçid metal komplekslərini sintez etmişik, onların quruluş və xassələrinin öyrənmişik.

Şiff əsasının LH_2 İQ spektrində 1620 sm^{-1} -də azometin qrupunun $\nu(C=N)$ udma zolaqları müşahidə olunur. Lakin bu zolaqlar hidrogenləşdirilmiş liqandın H_2L' infraqırmızı spektrində müşahidə olunmur. Hidrogenləşdirilmiş Şiff əsasının H_2L' ikincil N-H qruplarının iki udma zolağı müşahidə edilir: birinci 3260 sm^{-1} -də dar intensiv və ikinci 1605 sm^{-1} -də isə deformasiya olunmuş udma zolaqları. Bundan əlavə 1240 sm^{-1} -də $\nu(C-N)$ qrupunun valent rəqslərinin udma zolağı mövcuddur.

H_2L liqandı ilə Cu(II) kompleksinin İQ spektrində $\nu(C=N)$ qrupunun udma zolağı daha aşağı dalğa uzunluğuna sürüşür və 1600 sm^{-1} -də müşahidə olunur. Hansı ki, bu zolaq başlanğıc liqanda daha zəif müşahidə olunur. 3440 sm^{-1} -də müşahidə edilən zəif zolağı hiqroskopik suya aid etmək olar. Fenolun hidrosil qrupunun udma zolağı isə müşahidə olunmur. Bu nəticələri nəzərə alaraq deyə bilərik ki, koordinasiya azometin qrupunun azot atomu və fenol qrupunun oksigeni iştirak edir.

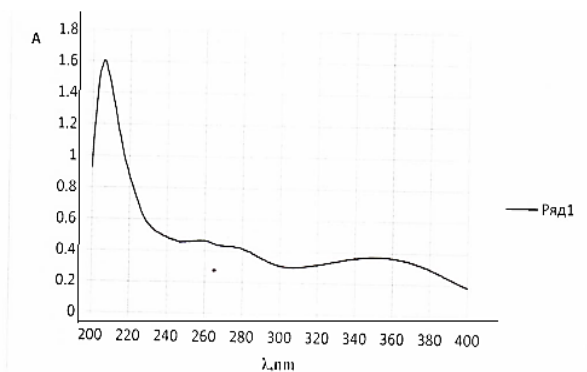
Element analizi və termiki analizin nəticələrinə əsasən metal ionu:liqand mol nisbətinin 1:1 olduğu aşkarlanmışdır və $[Cu_2L_2]$ kompleksininin tərkibi bu nisbətə müvafiqdir. Hidrogenləşdirilmiş Şiff əsası liqandla Co(II) və Ni (II) kompleksləri də oxşar quruluşa malikdir.

N,N'-bis-(2-hidroksibenzil)-benzidinilə Ni(II) kompleksinin İQ spektrində sərbəst liqandda 3275 sm^{-1} -də müşahidə olunan udma zolağı itir. 3157 sm^{-1} və 3400 sm^{-1} -də müşahidə olunan zolaqlar isə Ni(II) ionu ilə amin qrupun $\nu(-NH)$ koordinasiyaya daxil olduğunu sübut edir.

$L'H_2$ liqandı ilə Cu(II) kompleksinin infraqırmızı spektrində $\nu(-NH)$ qrupunun valent rəqsləri oblastında 3150 sm^{-1} -də genişlənmiş zolaq müşahidə olunur. Hansı ki, bu zolağı koordinasiya olunmuş $\nu(-NH)$ qrupuna aid etmək olar. 3465 sm^{-1} -də müşahidə edilən intensiv dar zolağı isə koordinasiya olunmuş su molekulunun hidrosil qrupuna aid etmək olar.

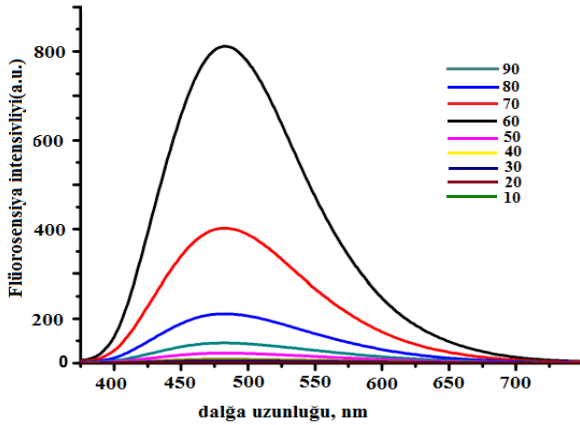
L'H₂ liqandının elektron udma spektrində ultrabənövşəyi oblastda 210 nm və 295 nm-də iki udma zolağı müşahidə edilir. [Cu₂L'(CH₃COO)₂(H₂O)₂] kompleksinin elektron spektrində liqanda məxsus udma zolaqları ilə yanaşı 260 nm və 320 nm-də, görünən oblastda isə 440 nm və 460 nm-də (əyilmə) və 600 nm-də çox zəif zolaqlar müşahidə olunur. [Cu₂L'(CH₃COO)₂(H₂O)₂] kompleksinin əks etmə spektri mərkəzi 15873–16420 sm⁻¹ və 17543–22026 sm⁻¹ olan geniş və aşağı intensivlikli zolaqlardan ibarətdir. Bu kompleksin maqnit momenti 1.8 B.m.-a bərabərdir.

[Co₂L'₂] kompleksinin əks etdirmə spektri 14900 sm⁻¹ dalğa uzunluğunda tetraedral keçid üçün yüksək enerjili ⁴A₂ → ⁴T₁(P) keçidini verir. Bundan əlavə, ⁴A₂ → ⁴T₁(F) keçidi, həmçinin müvafiq olaraq 16649 sm⁻¹ və 19600 sm⁻¹ dalğa uzunluğunda kifayət qədər aşağı enerjili ⁴A₂ → ⁴T₂ keçidi müşahidə edilir. [Co₂L'₂] kompleksinin maqnit momenti μ_{eff} = 4.8 B.M.-a bərabərdir. Bu birləşmədə Co(II) ionunun yüksək spin vəziyyətində olduğunu və tetraedral həndəsi quruluşa malik olduğunu göstərir. [Co₂L'₂] kompleksin elektron spektrində liqanda məxsus zolaqlarla paralel 280 nm-də də zolaq müşahidə olunur. Cu(II) və Co(II) komplekslərindən fərqli olaraq [Zn₂L'₂] kompleksi diamaqnitdir və bu da birmənalı olaraq onun yastı müstəvi simmetriyaya malik olduğunu təsdiq edir. Nikel kompleksinin elektron spektri kobalt kompleksinin elektron spektri ilə analojidir (şəkil 3.2):



Şəkil 3.2. Ni₂L'₂ kompleksinin elektron spektri.

N,N' -bis-(2-hidroksibenzil)-benzidinin $Zn(II)$ kompleksi flüorosensiya xassəsinə malikdir, DMF və DMSO-da həll olur, suda və digər polyar həlledicilərdə isə həll olmur. Buna görə də $Zn(II)$ kompleksinin flüorosent xassələrini ölçmək üçün DMF və suyun müxtəlif həcm nisbətərində (10%-dən 90%-ə qədər) qarışdıraraq həlledici hazırlanmışdır. Sonra hazırlanmış həlledicilərə damcı-damcı $Zn(II)$ kompleksinin DMF-də hazırlanmış ehtiyat məhlulunun bir hissəsi əlavə edilmişdir. Daha sonra onların flüorosent spektrləri və maksimum emissiya intensivliyi ölçülmüşdür (şəkil 3.3):



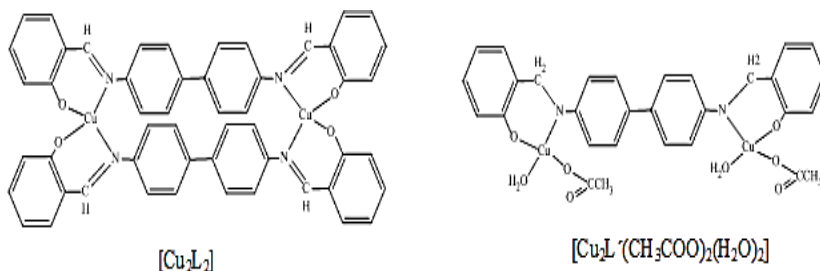
Şəkil 3.3. N,N' -bis-(2-hidroksibenzil)-benzidinin $Zn(II)$ kompleksinin 10-90% su tərkibli dimetilformamiddə flüorosent emissiya spektrləri.

$Zn(II)$ kompleksinin flüorosent emissiyası dimetilformamidin suya olan həcm nisbətindən asılı olaraq dəyişir. Suyun həcm faizinin 50%-ə qədər olan nisbətərində flüorosensiya spektrlərində demək olar ki intensivlik çox az olur. Lakin, suyun həcm faizinin 50%-ə qədər olan nisbətində bu intensivlik kəskin artır və 60% həcm nisbətində 550 nm dalğa uzunluğunda maksimum intensivlik müşahidə olunur. Daha sonra suyun həcm faizinin 70% nisbətində kimi tədricən, 80% nisbətində kimi isə kəskin azalma müşahidə olunur.

$[\text{Cu}_2\text{L}_2]$ mis kompleksinin EPR spektri polikristallik halda aksial xarakter daşıyır və g -faktorun iki qiymətinə malikdir: $g_{\parallel} = 2.34$ və $g_{\perp} = 2.06$. Həmçinin $\text{Cu}^{63,65}$ (nüvə spini 3/2) nüvəsində anizotropiya sabiti $A_{\parallel} = 0.185 \text{ sm}^{-1}$ olan anizotrop ifrat incə parçalanma müşahidə olunur.

$[\text{Cu}_2\text{L}'(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksi də aksial simmetriyaya xarakterik olan spektrə malikdir və g -faktorları $g_{\parallel} = 2.51$ və $g_{\perp} = 2.10$ -a bərabərdir. Cu_2L_2 və $[\text{CuL}'(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})]$ komplekslərinin EPR spektrlərinin aksial xarakterə malik olmaları və digər nəticələr (element analizi, termoqramimetrik analiz və s.) komplekslərin müstəvi kvadrat simmetriyaya malik olduğunu deməyə imkan verir.

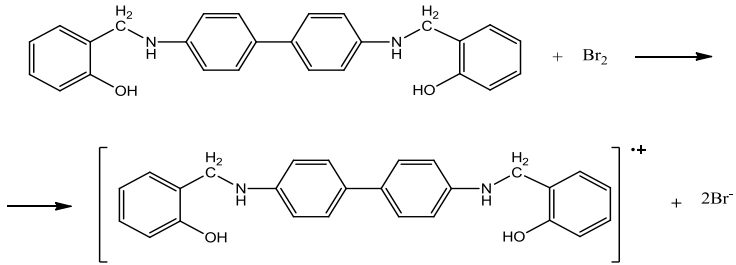
Əldə olunmuş nəticələr Şiff əsası LH_2 və onun hidrogenləşdirilmiş analoqu $\text{L}'\text{H}_2$ ilə mis kompleksi üçün aşağıdakı quruluşu ehtimal etməyə imkan verir (sxem 3.1):



Sxem 3.1. LH_2 və $\text{L}'\text{H}_2$ liqandlarının $\text{Cu}(\text{II})$ komplekslərinin quruluşu.

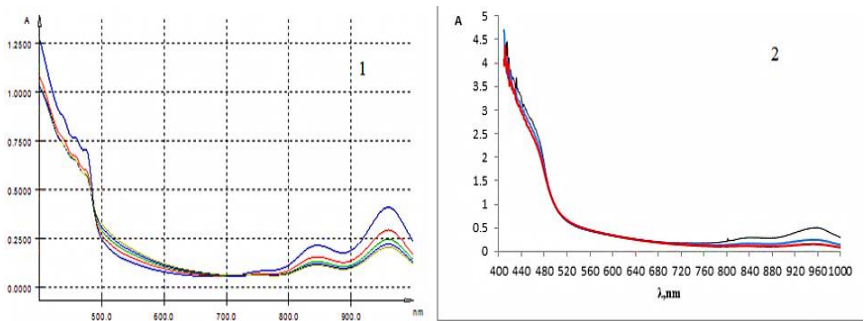
Diaminobenzidinin törəmələri p -fenilendiaminin analoqları hesab olunur və buna görə də p -fenilendiamin kimi redoksaktiv olmalıdırlar. Diaminobenzidinin törəmələrinin, xüsusi ilə də hidrogenləşdirilmiş Şiff əsaslarının keçid metal kompleksləri başlanğıc liqand kimi onlara birelektronlu oksidləşdiricilərlə təsir etdikdə kation-radikallar əmələ gətirmək qabiliyyətinə malikdirlər. Liqand və onun komplekslərinin əmələ gələn kation-radikallarının stabilliyinin müqayisəsi böyük maraq doğurur.

Brom sirkə turşusundakı məhlulunun təsiri ilə aşağıdakı reaksiya üzrə Vürst tipli kation-radikallar əmələ gəlir (sxem 3.2):



Sxem 3.2. N,N'-bis-(2-hidroksibenzil)-benzidin kation-radikalının əmələ gəlmə sxemi.

N,N'-diəvəz olunmuş p-fenilendiamin kation-radikalı ilə benzidin kation-radikalını müqayisə etdikdə görürük ki, benzidin kation-radikalı daha az davamlıdır. Belə ki, elektron spektroskopiyasının köməyi ilə kation-radikalların əmələ gəlməsi və sönməsini müşahidə etmək olur (şəkil 3.4):



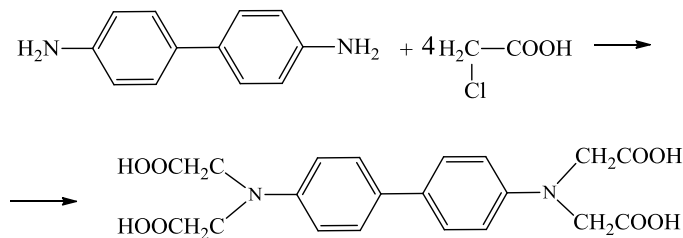
Şəkil 3.4. Bromun sirkə turşusunda məhlulunun təsiri nəticəsində əmələ gələn kation-radikalların elektron spektrləri: 1-liqand L'H₂, 2- [Cu₂L'(CH₃COO)₂(H₂O)₂] kompleksi.

Kation-radikalın udma zolaqları 470 nm, 840 nm və 970 nm dalğa uzunluqlarında müşahidə olunur. L'H₂ və [Cu₂L'(CH₃COO)₂(H₂O)₂] kompleksinin kation radikalının

elektron spektrlərin müqayisəsi göstərir ki, $[\text{Cu}_2\text{L}'(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ kationunun sönməsi $[\text{L}'\text{H}]^{++}$ kationunun sönməsindən daha yüksəkdir. Belə ki, $[\text{Cu}_2\text{L}'(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{++}$ kationu praktiki olaraq təxminən 6 dəqiqə ərzində itir, lakin $[\text{L}'\text{H}]^{++}$ kation-radikalının qatılığı 30 dəqiqə ərzində müşahidə olunur [4 s. 98].

4. N,N,N',N'-tetraaseto-benzidinin sintezi və xassələri.

Qlobal istiləşmə, qalıtq yanacaqların tükənməsi və sürətli əhali artımı texnologiyaya əsaslanan cəmiyyətimiz üçün, xüsusən də enerji sahəsində ciddi problemlər yaradır. Birləşdirilmiş karbonil/enolat redoks aktiv hissəsinə əsaslanan üzvi birləşmələr, xüsusilə də aromatik diaminlər Li/Na əsaslı təkrar doldurulan sistemlərin inkişafı üçün n-tipli üzvi elektrod materiallarının ən çox öyrənilmiş ailəsidir. Ona görə də biz N,N,N',N'-tetraaseto-benzidin (TAB) (sxem 4.1), onun metal komplekslərini və Li duzunu sintez etmişik, onların quruluş və xassələrini öyrənmişik:



Sxem 4.1. N,N,N',N'-tetraaseto-benzidinin sintez sxemi.

4.1. N,N,N',N'-tetraaseto-benzidinin spektral analizləri.

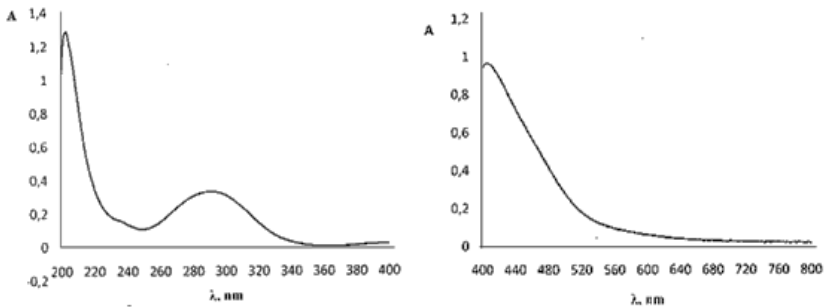
TAB-ın İQ spektrinə nəzər salsaq görərik ki, həqiqətən də spektr benzol həlqəsinin aromatik quruluşunu göstərir. İQ spektrdə 1610 sm^{-1} , 878 sm^{-1} və 944 sm^{-1} -də benzol həlqəsində $\nu(\text{C}-\text{C})$ valent rəqslərinə və p-əvəzlənməyə aid olan udma zolaqları müşahidə edilir. Bu zolaqlarla yanaşı 1575 sm^{-1} və 1299 sm^{-1} -də udma zolağı müşahidə olunur. Hansı ki, bu zolağı karboksil qrupunun $\nu(\text{C}=\text{O})$

rəqslərinin udma zolağına aid etmək olar. 1115 sm^{-1} və 1080 sm^{-1} -də isə $\nu(\text{C-N})$ rabitəsinin valent rəqsləri müşahidə edilir.

TAB-ın metal komplekslərinin İQ spektrlərində liqand üçün xarakterik olan zolaqlarla yanaşı 478 sm^{-1} və 405 sm^{-1} -də yeni udma zolaqları müşahidə edilir. Hansı ki, bu zolaqları $\nu(\text{M-O})$ udma zolaqlarına aid etmək olar.

TAB-ın ikinüvəli Cu(II) kompleksinin maqnit momenti $\mu_{\text{eff}} = 2.46 \text{ B.M.}$ -a bərabərdir. Həqiqətən də hər bir Cu^{2+} ionu üçün $\mu_{\text{eff}} = 1.8 \text{ B.M.}$ olduğunu nəzərə alsaq, ikinüvəli mis kompleksi üçün hesablanmış maqnit momenti $\mu = \sqrt{2}\mu_{\text{Cu}^{2+}}^2 = 2.53 \text{ B.M.}$ -a bərabər olar. Hansı ki, bu qiymət maqnit momentinin təcrübi təyin olunmuş qiymətinə çox yaxındır. Müvafiq olaraq ikinüvəli mis kompleksində Cu^{2+} ionları arasında elektron mübadilə qarşılıqlı təsiri çox kiçikdir.

TAB-ın kompleks birləşmələrinin etil spirtində məhlullarının elektron spektrlərində $\lambda_{\text{max}}=205 \text{ nm}$, 230 nm , 290 nm və 405 nm -də udma zolaqları müşahidə olunur (şəkil 4.1.1). TAB-ın kompleks birləşmələrinin elektron spektrlərini TAB-ın elektron spektri ($\lambda_{\text{max}}=200 \text{ nm}$, 265 nm) ilə müqayisə etdikdə 230 nm , 290 nm və 405 nm -dəki udma zolaqlarını metal ionlarının elektron keçidlərinə aid etmək olar:

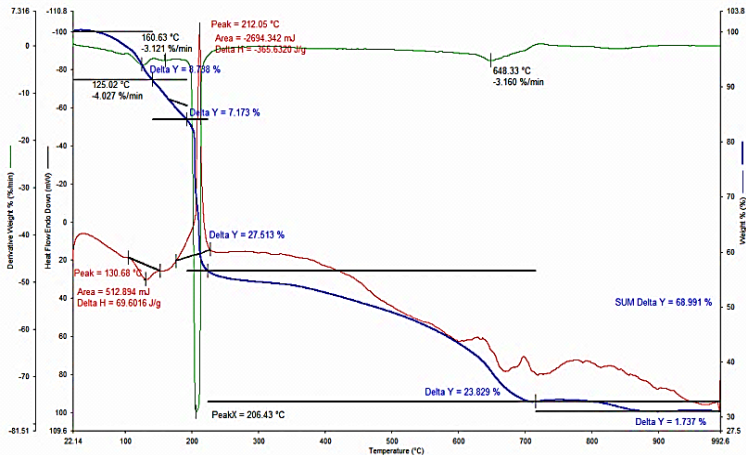


Şəkil 4.1.1. N,N,N',N'-tetraaseto-benzidinin Cu(II) komoleksinin elektron spektri.

TAB-ın Cu(II) kompleksinin EPR spektri $g_1=2.25$ və $g_2=2.11$ bərabər olan aksial xarakterə malikdir. Bu da kompleksin D_{4h} konfigurasiyasına uyğundur.

4.2. N,N,N',N'-tetraaseto-benzidinin termogravimetrik analizi.

Cu₂TAB·nH₂O kompleksinin termogravimetrik analizi 20–900°C temperatur intervalında aparılmışdır (şəkil 4.2.1). 95–990°C temperatur intervalında parçalanma prosesi baş vermiş və dörd mərhələdə öz əksini tapmışdır. İlkin iki mərhələdə proses koordinasiya olunmuş və koordinasiya olunmamış su molekullarının ümumi çəkinin 16.01%–nin itirilməsi ilə müşahidə olmuşdur. Növbəti iki mərhələ isə 212–900°C temperatur intervalında liqədin üzvi hissəsinin parçalanması, metal oksidi şəklində çöküntünün qalması və prosesin sona yetməsi ilə nəticələnmişdir. İtirilmiş çəkinin ümumi miqdarı 68.99% təşkil edir. Nümunədəki mis oksidinin faiz (24%) miqdarına uyğun olaraq, sonda çöküntü şəklində qalan mis oksidin 29.86 % miqdarına uyğundur. Birinci mərhələdə 100–125°C intervalında koordinasiya olunmamış su molekulu 6.24 % (nəzəri hesablamaya əsasən 6.9%) və 125–212°C intervalda koordinasiya olunmuş su molekulu 6.12% (nəzəri hesablamaya əsasən 6.7%) ayrılmışdır:



Şəkil 4.2.1. N,N,N',N'-tetraaseto-benzidinin ikinüvəli Cu(II) kompleksinin termiki parçalanma spektri.

4.3. N,N,N'N'-tetraaseto-benzidinin Li duzunun elektrokimyəvi xassələri.

TAB-ın Li duzunun oksidləşmə-reduksiya prosesi voltamperometriya cihazı vasitəsilə Pt elektrodunda, vakuumda dimetilformamid/tetrabutylammoniumperxlorat (DMF/TBAP) elektrolit sistemində aparılmışdır. Buna əsasən oksidləşmə-reduksiya cütlərinin paylanması, təyin edilməsi və yarım dalğa pik potensialları ($E_{1/2}$), anod və katod pik cərəyanlarının nisbəti (I_{pa}/I_{pc}), potensial piklərin bölünməsi (ΔE_p) kimi elektrokimyəvi məlumatlar əldə olunmuşdur. Oksidləşmə-reduksiya cütləri üçün anod və katod cərəyan piklərinin nisbətləri vahidə yaxın qiymətə bərabər olur və bu zaman ΔE_p 0.100 V s⁻¹ arama sürətində 60-80 mV aralığında dönmə xassə göstərir (ΔE_p 0.080 V-da 0.100 V s⁻¹ arama sürətində ferrosenin daxili standartı alınmışdır). Aromatik diamin əsaslı polimer birləşmələrin Li duzları liqand əsaslı elektron keçidləri reaksiyalarından əlavə, metal əsaslı reduksiya və metal əsaslı oksidləşmə prosesləri olan oxşar elektrokimyəvi xassələr də göstərilir (cədvəl 4.3.1):

Cədvəl 4.3.1

DMF/TBAP-da TAB-ın Li duzu üçün elektrokimyəvi məlumatlar.

Komp.	Parametrlər	Liqand oks.	Li ⁺ /Li ⁰	Liqand red.
	^a $E_{1/2}$ (V)	-0.07	1.04	-1.52
	^b ΔE_p ^c I_{pa}/I_{pc}	0.098	82	0.049
	I_p VS. $v^{1/2}$	1.01	0.71	1.08

^a: $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$ 0.100 Vs⁻¹ tezlikdə.

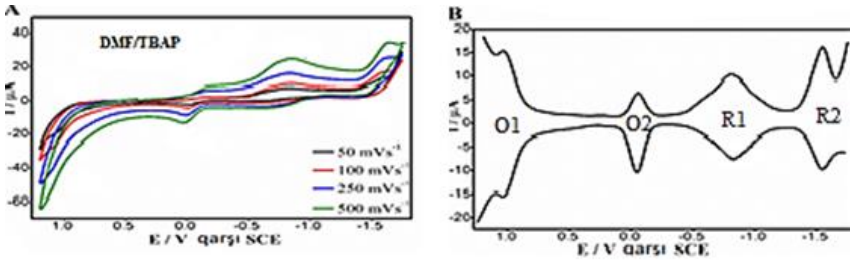
^b: $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ 0.100 Vs⁻¹ tezlikdə.

^c: I_{pa}/I_{pc} reduksiya üçün, I_{pc}/I_{pa} oksidləşmə prosesləri üçün 0.100 Vs⁻¹ potensialın dəyişmə sürəti.

TAB-ın Li duzunun oksidləşmə-reduksiya cütlərinin cərəyan pikləri adətən potensialın dəyişmə sürətinin kvadrat kökü ilə düz mütənasib olduğu müəyyən edilmişdir və bu da onun diffuziya nəzarətli təbiətinin olduğunu göstərir. Koordinasiyaedici polyar həlledici DMF/TBAP elektrolit sistemindəki N,N,N'N'-tetraaseto-

benzidinin Li duzunun tsiklik kvadrat dalğa voltamperogramları şəkil 4.3.1-də verilmişdir.

TAB-ın Li duzu dönən və diffuziya nəzarətli iki reduksiya (SCE-ilə müqayisədə R1 -0.81 V və R2 -1.50 V) və iki oksidləşmə (SCE-ilə müqayisədə O1 1.03 V və O2 -0.07 V) prosesi göstərir. Şəkil 4.3-də ilkin olaraq oksidləşmə O1 və reduksiya R1 proseslərinin metal əsaslı, O2 və R2 proseslərinin isə liqand əsaslı olduğu ehtimal olunur. Həmçinin, kimyəvi və elektrokimyəvi proseslərin dönərliyi SWV vasitəsi ilə düzünə və tərsinə gedən proseslər şəklində şəkil 4.3.1-in (B) variantından aydın şəkildə görmək olar:



Şəkil 4.3.1. (A) N,N,N',N'-tetraaseto-benzidinin Li duzunun müxtəlif sürətlərdə yoxlanılmış Pt üzərində DMF/TBAP həlledicisində CV-i, (B) N,N,N',N'-tetraaseto-benzidinin Li duzunun SWV-I, SWV parametrləri: impuls sayı = 100mV; Addım sayı: 5mV; Tezlik: 25Hz.

4.4. N,N,N',N'-tetraaseto-benzidinin metal komplekslərinin elektrokimyəvi xassələri.

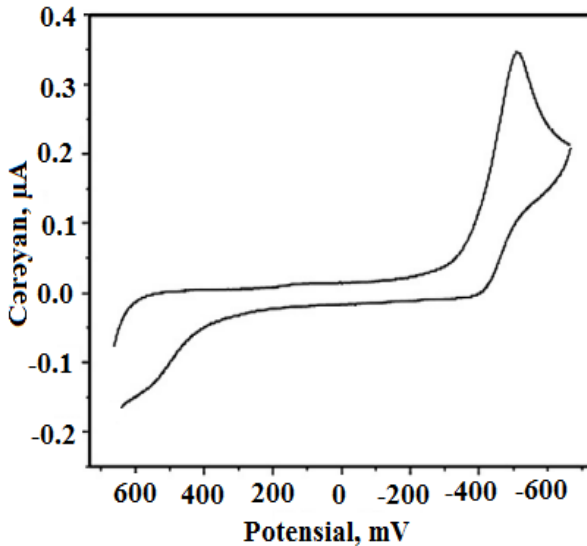
N,N,N',N'-tetraaseto-benzidinin Co(II), Ni(II) və Cu(II) komplekslərinin elektrokimyəvi xassələri DMF məhlulunda $0,1 \text{ V s}^{-1}$ potensialın dəyişmə sürətində araşdırılmış və nəticələr Cədvəl 4.4.1-də ümumiləşdirilmişdir. Kobalt kompleksi Co(II)/Co(I) cütünə aid edilən $0,722$ V-da geri dönməyən pik göstərir. Nikel kompleksi də $0,742$ V-da Ni(II)/Ni(I) cütü ilə əlaqəli geri dönməyən pik göstərir:

Cədvəl 4.4.1

DMF-da N,N,N',N'-tetraaseto-benzidinin (TAB) metal kompleksləri üçün elektrokimyəvi məlumatlar.

Maddə	Cütlər	E_{pc} (V)	E_{pa} (V)	I_{pc} (μA)	I_{pa} (μA)
TABCo	Co(II)/Co(I)	-0.722	-	15.1	-
TABNi	Ni(II)/Ni(I)	-	0.742	-	3.2
TABCu	Cu(II)/Cu(I)	-0.614	-0.501	12.7	9.3

Cu(II) kompleksinin tsiklik voltamperogramı (şəkil 4.4.1) DMF məhlulunda 300 K-də +0,7 ilə -0,7 V potensial diapazonunda və 0,1 V s⁻¹ potensialın dəyişmə sürətində qeydə alınıb:



Şəkil 4.4.1. N,N,N',N'-tetraaseto-benzidinin Cu(II) kompleksinin tsiklik voltamperogramması.

Bu, kvazi-dönən Cu(II)/Cu(I) cütünə uyğun gələn dəqiq müəyyən edilmiş redoks prosesini göstərir. Ag/AgCl-ə nisbətən $E_{pa} = 0,501$ V-də anod zirvəsi və onunla əlaqəli $E_{pc} = 0,614$ V-də katod zirvəsi Cu(II)/Cu(I) cütünə uyğundur. Cu(II) kompleksi

katod və anod piklərinin qeyri-ekvivalent cərəyan gücü və piklərin ayrılması ($\Delta E_p = 113$ mV) ilə kvazi-dönən davranış nümayiş etdirir.

Aparılan müşahidələrin nəticəsində komplekslərin elektrolizi zamanı liqandın kobalt, nikel və misini Co^{1+} , Ni^{1+} və Cu^{1+} oksidləşmə dərəcələrinə kimi stabilləşdirdiyi məlum olmuşdur.

NƏTİCƏLƏR

1. Orto- və para-fenilendiamin əsasında yeni redoks aktiv materialların, onların Co(II) , Ni(II) , Cu(II) , Zn(II) , Mn(II) və Ag(I) ionları ilə kompleks birləşmələrinin optimal sintez üsulları işlənib hazırlanmış, quruluş və xassələri müasir tədqiqat metodları vasitəsilə geniş şəkildə öyrənilmişdir;

2. Müəyyən edilmişdir ki, orto- və para-fenilendiamin əsasında sinez edilmiş polimerlərə qrafitin əlavə edilməsi polimerlərin xüsusi elektrikkeçiriciliyinin artmasına səbəb olur;

3. Orto- və para-fenilendiamin əsasında alınmış polimerlərin xüsusi elektrikkeçiriciliyinin temperaturdan asılılığının maksimumla xarakterizə olunduğu müəyyən edilmişdir;

4. Para-fenilendiamin və qlioksal əsasında sintez edilmiş yeni xelatəmələgərici poliiminin Zn(II) kompleksinin flüorosensiya xassəsi dimetilformamid və suyun müxtəlif həcm nisbətlərində tədqiq edilərək müəyyən edilmişdir ki, suyun 80% həcm nisbətində, 551 nm dalğa uzunluğunda maksimum flüorosent intensivliyə malik olur;

5. N,N'-bis-(2-hidroksibenzil)-benzidin Zn(II) kompleksinin flüorosensiya xassəsi dimetilformamid və suyun müxtəlif həcm nisbətlərində tədqiq edilmiş və müəyyən edilmişdir ki, suyun 60% həcm nisbətində, 550 nm dalğa uzunluğunda maksimum flüorosent intensivliyə malik olur;

6. Elektron spektroskopiyasının nəticələrinə əsasən məlum olmuşdur ki, N,N'-bis-(2-hidroksibenzil)-benzidinin əmələ gətirdiyi Vürst tipli kation-radikalların stabilliyi metal komplekslərinin əmələ gətirdiyi kation-radikallarla müqayisədə daha sabitdir. Belə ki, liqandın əmələ gətirdiyi kation-radikallar 30 dəqiqə ərzində, komplekslərin əmələ gətirdiyi kation-radikallar isə 6 dəqiqə ərzində stabil qalır.

DİSSERTASIYA MATERIALLARI ÜZRƏ AŞAĞIDAKI ELMİ ƏSƏRLƏR ÇAP EDİLMİŞDİR

1. Medjidov, A.A. Properties of polymers based on aromatic diamines / A.A. Medjidov, S.Z.İsmayilova, G.M.Ganzayeva [et al.] // Azerbaijan Chemical Journal, - 2022, № 3, - p. 21-44.
2. İsmayilova, S.Z., Medjidov, A.A., Hüseynova, M.T. Study of the complex formation of polyimin based on pphenylenediamine and glyoxal // Second International Scientific Conference of Young Scientists and Specialist – ANAS-75. - Baku, - 03-06 March, - 2020, - p. 360-361.
3. İsmayilova, S.Z. The chelating polyimine based on p-phenylenediamine and glyoxal // Chemical Problems, - 2020. №4 (18), - p. 445-450.
4. İsmayilova,S.Z. Co(II), Ni(II), Zn(II) AND Cu(II) complexes with N,N'-bis-(2-hydroxybenzyl)benzidine // Azerbaijan Chemical Journal, - 2019. № 4, - p 94-99.
5. İsmayilova,S.Z., Medjidov, A.A., Gondolova, G.H., Hüseynova, M.T., Azizova, Kh. N. Solid state rechargeable organic batteries based on polymer composites // «Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri» Beynəlxalq elmi konfrans. Gəncə, - 04-05 may, - 2018, - s. 24-26.
6. İsmayilova, S.Z., Medjidov, A.A., Gondolova, G.G., Hüseynova, M.T. Synthesis and characterization of new Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes whis N,N-bis (salicylidene) benzidine // Всероссийского кластера конференций по неорганической химии «InorgChem 2018». Астрахань, -17-21 сентябр, - 2018, - p. 87-89.
7. Исмаилова, С.З. Получение полимера конденсацией о-фенилендиаминa и п-ксилилендибромидa и его свойства / С.З. Исмаилова, А.А. Меджидов, П.А. Фатуллаева [и др.] // Журнал общей химии, - Санкт-Петербург: - 2018(88). № 5, - с. 800-804.
8. İsmayilova, S.Z., Məcidov, Ə.Ə., Gondolova, G.H., Hüseynova, M.T. Aromatik aminlər və diaminlər əsasında

- üzvi batareyalar üçün elektrod materialların sintezi // Akademik M.F.Nağıyevin 110 illiyinə həsr olunmuş «Nağıyev qıraətləri» elmi konfransı, - Bakı: - 30-31 oktyabr, - 2018, - s. 52.
9. Исмаилова, С.З., Меджидов, А.А., Гондолова, Г.Г., Гусейнова, М.Т. Окислительная полимеризация п-фенилендиаминa с нитратом серебра // Rəfiqə Əlirza qızı Əliyevanın 85 illik yubileyinə həsr olunmuş «Koordinasion birləşmələr kimyası: analitik kimyanın aktual problemləri» mövzusunda Beynəlxalq elmi konfrans, - Bakı: - 16-17 noyabr, -2017, - s. 115-116
 10. İsmayılova, S.Z. N,N,N'N'-tetrabenzil-p-fenilendiaminin bəzi keçid metalları ilə kompleks birləşmələrinin sintezi / S.Z. İsmayılova, Ə.Ə.Məcidov, S.Z. Həmidov [və b.] // Bakı Universitetinin Xəbərləri. Təbiət elmləri seriyası, – Bakı: - 2017. №4, - s. 27-30.
 11. İsmayılova, S.Z., Məcidov, Ə.Ə. o-Fenilendiamin əsasında elektrikkeçirici polimerlərin sintezi // Ümummilli lider H.Əliyevin anadan olmasının 93-cü ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların « KİMYANIN AKTUAL PROBLEMLƏRİ» X Respublika Elmi Konfransı, - Bakı: - 4-5 may, - 2016, - s. 86-87.
 12. İsmayılova, S.Z., Məcidov, Ə.Ə., Hüseynova, M.T. o-fenilendiamin və p-ksililen dibromidin gümüş nitratla oksidləşdirici polimerləşməsi // AMEA-nın akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun 80 illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfrans, - Bakı: - 15-16 Noyabr, -2016, - s. 206-207.
 13. İsmayılova, S.Z., Məcidov, Ə.Ə., Fətullayeva, P.Ə., Ağayeva, S.A. Aromatik diaminlər əsasında elektrikkeçirici polimerlərin sintezi və onların metal kompleksləri// BDU, Koordinasion birləşmələr kimyası, «Analitik kimya» kafedrasının 80 illik yubileyinə həsr olunmuş VI Respublika konfransı, Bakı: - 16-17 dekabr, -2015, - s. 96-97.

Dissertasiyanın müdafiəsi _____ 2024-cü il tarixində saat _____ Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi Bakı Dövlət Universitetinin nəzdində fəaliyyət göstərən ED 2.16 Dissertasiya şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: AZ 1148, Bakı şəh., Zahid Xəlilov küçəsi 33, Bakı Dövlət Universiteti, əsas bina

Dissertasiya ilə Bakı Dövlət Universitetinin kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyaları Bakı Dövlət Universitetinin rəsmi internet saytında yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat _____ 2024-cü il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 13.03.2024

Kağızın formatı: A5

Həcm: 37768

Tiraj: 100 nüsxə