

BİS-(TSİKLOPENTADIENİLDİKARBONİLDƏMİR(I)) KOMPLEKSİNİN METİL HOMOLOQLARININ SİNTEZİ, İQ- VƏ ¹H NMR-SPEKTROSKOPİYA ÜSULLARI İLƏ TƏDQIQI

Nigar Ziya qızı İbrahimova, Gülanə Natiq qızı Şükürlü,
Qəzənfər Müzəffər oğlu Cəfərov, İltifat Urşan oğlu Lətifov
Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi akademik M.F.Nağıyev adına
Kataliz və Qeyri-üzvi kimya İnstitutu, Bakı, Azərbaycan

SYNTHESIS OF METHYL HOMOLOGUES OF BIS-(CYCLOPENTADIENYL-DICARBONYL IRON (I)) COMPLEX, STUDY BY IR- AND ¹H NMR SPECTROSCOPY METHODS

Nigar Ziya Ibrahimova, Gulana Natig Shukurly, Gazanfar Muzaffar Jafarov, İltifat Urshan Lyatifov
Acad. M. Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry Ministry of Science and Education
of the Republic of Azerbaijan, Bakı, Azerbaijan: nigar-ibrahimova93@mail.ru, gulaneshukurly020@gmail.com,
jqazanfar@mail.ru, iltifatl@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-3721-0039>, <https://orcid.org/0009-0008-0086-477X>
<https://orcid.org/0000-0002-3983-1018>, <https://orcid.org/0000-0002-1341-9404>

Abstract. Three dimer complexes of iron $[Me_nC_5H_{5-n}Fe(CO)_2]_2$ ($n = 2, 3, 5$) were obtained from the interaction of methyl homologues of cyclopentadiene (1,3-dimethyl-, 1,2,4-trimethyl- and 1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadiene) with iron pentacarbonyl. The complexes were characterized by melting temperatures, infrared (IR) and proton magnetic resonance (¹H NMR) spectra. It was determined that despite the monotonous increase in the melting temperature of the complexes in the $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2 \rightarrow [Me_2C_5H_3Fe(CO)_2]_2 \rightarrow [Me_3C_5H_2Fe(CO)_2]_2 \rightarrow [Me_5C_5Fe(CO)_2]_2$ sequence, the complexes with 2 and 3 methyl groups in the ring ($n = 2, 3$) undergo severe thermal decomposition during melting. The investigation (analysis) of the reasons for the change in the frequencies of the valence vibration of the C≡O bond in the indicated order allowed to associate the observed thermal behavior of the complexes with the steric and electronic interactions between the methyl and carbonyl groups. The obtained results suggest that among the four studied complexes, the complexes with two and three methyl groups in the cyclopentadienyl ring ($[Me_2C_5H_3Fe(CO)_2]_2$, $[Me_3C_5H_2Fe(CO)_2]_2$) are more promising as precursors in the synthesis of carbon nanotubes.

Keywords: bis-(cyclopentadienyldicarbonyliron(I)), thermal stability, steric and electronic interaction, frequencies of the valence vibration

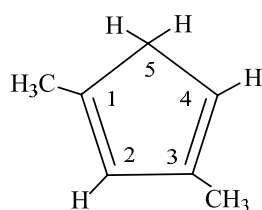
© 2023 Azerbaijan Technical University. All rights reserved.

Giriş

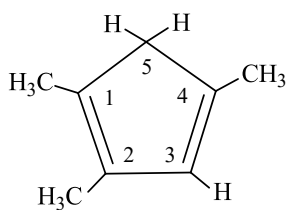
Keçid metalların alkilsiklopentadienilkarbonil dimer kompleksləri üzvi birləşmələrin termiki pirolizi ilə karbon nanoboruların (KN) sintezində prekursor kimi tətbiq və tədqiq olunur [1,2]. Bu tip komplekslərə maraq həmçinin metal-tsiklopentadienil halqası və metal-karbonil qrupları arasındakı kimyəvi rəhbərliyin xüsusiyyətlərinin və molekul daxili sterik qarşılıqlı təsirin araşdırılması ilə də əlaqədardır [3, 4].

KN-ın maddənin buxarının termiki parçalanması yolu ilə alınmasını nəzərə alaraq tədqiqatda nisbətən asan parçalanan komplekslərin sintezi və tədqiqi nəzərdə tutulmuşdur. Bu məqsədlə biz tərkibində iki metal atomu və karbonil qrupları, həmçinin halqasında çox sayda metil qrupu olan dimer komplekslərin alınmasını qarşımıza qoyduq. Konkret olaraq metal atomu kimi dəmir atomundan, tsiklopentadienil liqandı kimi 1,3-dimetil-, 1,2,4-tetrametil- və 1,2,3,4,5-pentametiltsiklopentadienil liqandlarından istifadə edilməsini məqsəduyğun hesab etdik. Fikrimizcə, molekulda zəif birqat M–M rəhbərliyinin və böyük həcmə malik alkilsiklopentadienil liqandının olması, həmçinin parçalanma zamanı çox sayda qazvari CO molekullarının əmələgəlməsi KN-ın alınmasında dəmirin metiltsiklopentadienildikarbonil dimer komplekslərinin prekursor funksiyalarını yerinə yetirməsinə şərait yarada bilər.

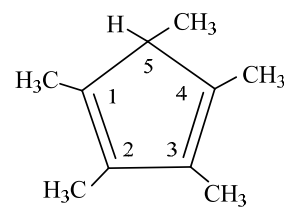
Aşağıda 1,3-dimetil-, 1,2,4-trimetil- və 1,2,3,4,5-pentametiltsiklopentadien liqandlarının, həmçinin alınması nəzərdə tutulan son məhsullardan – $[Me_nC_5H_{5-n}Fe(CO)_2]_2$ ($n=2, 3, 5$) komplekslərindən birinin ($n=3$) quruluşu sxematik şəkildə göstərilmişdir:



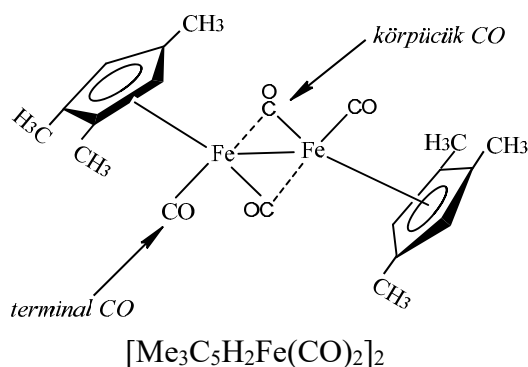
1,3-dimetilsiklopentadien
1,3-Me₂C₅H₄



1,2,4-trimetilsiklopentadien
1,2,4-Me₃C₅H₃



1,2,3,4,5-pentametilsiklopentadien
1,2,3,4,5-Me₅C₅H



Bis-(1,3-dimetilsiklopentadienildikarbonildəmir(I)), bis-(1,2,4-tetrametilsiklopentadienildikarbonildəmir(I)) və bis-(pentametilsiklopentadienildikarbonildəmir(I)) komplekslərinin alınması, İQ- (CO diapazonu) və ¹H NMR-spektroskopiya üsulları ilə tədqiqinin nəticələri ilə tanış olaq.

Təcrübi hissə

1,3-dimetilsiklopentadien və 1,2,4-trimetilsiklopentadien dimetilviniletinilkarbinoldan, 1,2,3,4,5-pentametilsiklopentadien isə dietilketondan istifadə edilməklə sintez olunmuşdur [5, s. 48].

Dəmirin dimer kompleksləri müvafiq metilsiklopentadienlərin (Me_nC₅H_{6-n}, n=2, 3, 5) arqon mühitində dəmir pentakarbonillə [Fe(CO)₅] qarşılıqlı təsirindən alınmışdır [6, s. 1983-1984.]:



Liqandın tərkibindəki Me qrupunun sayından asılı olaraq, reaksiya 8–12 saat ərzində başa çatır. Reaksiyanın gedişinə İQ-spektroskopik üsulla nəzarət edilir. Belə ki, reaksiyanın sonunda ilkin dəmir-pentakarbonilin xarakterik udma zolaqları (təxminən 2020 və 2000 sm⁻¹ ətrafında [7]) yox olur və spektrdə onların əvəzinə dəmirin dimer komplekslərinə xarakterik olan [8] udma zolaqlar (1995–1930, 1780–1760 sm⁻¹ diapazonunda; cədvəl) müşahidə edilir. Tədqiqatda dimer komplekslərin çıxımına təsir edən amillərin (temperatur, həlledicinin təbiəti, reaksiya müddəti və s. rolu müəyyən edilmiş, alınmış komplekslər ([Me_nC₅H_{5-n}Fe(CO)₂]₂ n = 2, 3, 5) ərimə temperaturu (n=2, 3 olduqda ərimə prosesi zamanı maddənin nəzərəçarpacaq dərəcədə parçalanması da baş verir), İQ (CO diapazonu)- və ¹H NMR-spektroskopiya üsulları ilə xarakterizə olunmuşdur (cədvəl).

Nəticələrin müzakirəsi

Cədvəldən görünür ki, dəmirin yuxarıda sadalanan metilsiklopentadienildikarbonil dimer komplekslərinin İQ-spektrində terminal karbonil qrupların C≡O valent rəqslərinin tezliyi 1995–1930 sm⁻¹, körpücük tipli karbonil qrupların valent rəqslərinin tezliyi isə 1780–1760 sm⁻¹ intervalında

müşahidə olunur [3, 8]. Karbon-monooksid qazının, yəni metal atomu ilə koordinasiya olunmamış sərbəst karbonil qrupun $C\equiv O$ valent rəqsinin tezliyi 2143 sm^{-1} -də müşahidə edilir [7] (cədvəl). Deməli, bizim komplekslərdə koordinə olunmuş terminal CO liqandın valent rəqslərinin udma zolaqları ($1995\text{--}1930\text{ sm}^{-1}$) İQ-spektrdə sərbəst CO-nun udma zolağından (2143 sm^{-1}) təxminən $150\text{--}200\text{ sm}^{-1}$ qipsoxrom sürüşməyə məruz qalmışdır. Qeyd etmək lazımdır ki, bu hadisənin səbəbi M–CO rabitəsində metal atomu kimi məhz dəmir atomunun iştirakı ilə əlaqəli deyil. Metalkarbonil komplekslərin İQ spektrində qipsoxrom sürüşmə M–CO fraqmentində istənilən keçid metal atomu olduqda da müşahidə olunur [9, 10]. Ona görə aşağıda verilən bu hadisənin izahında dəmir atomu əvəzinə keçid metal (KM) atomu anlayışından istifadə edilməsi daha məqsədəuyğundur.

Sintez olunmuş komplekslərin ($[Me_nC_5H_{5-n}Fe(CO)_2]_2$ $n = 2, 3, 5$) ərimə temperaturları ($t_{er.}$), həmçinin İQ- və 1H NMR-spektrlərindən əldə olunmuş parametrlər (müqayisə üçün karbon-monooksid və $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ kompleksinə dair müvafiq parametrlər də verilmişdir)

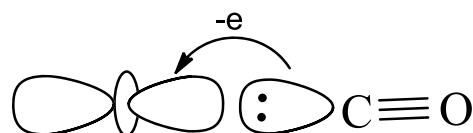
Birləşmə	Terminal və körpücük CO qruplarının İQ-spektrdə valent rəqslərinin tezliyinin qiymətləri		1H NMR-spektrdə kimyəvi sürüşmənin (δ) qiymətləri		
	$\nu(C\equiv O); \text{sm}^{-1}$	$\nu(>C=O); \text{sm}^{-1}$	$\delta H(Cp); m.h.$		$\delta H(CH_3); m.h.$
$[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ $t_{er.}=194^\circ C$ (zəif parç.ilə)	2006; 1961.5	1794	4.70		–
$[Me_2C_5H_3Fe(CO)_2]_2$ $t_{er.}=211^\circ C$ (şiddətli parç.ilə)	1995; 1950	1780	4.37	4.26	1.96
$[Me_3C_5H_2Fe(CO)_2]_2$ $t_{er.}=226^\circ C$ (şiddətli parç.ilə)	1990; 1944	1775	4.10		1.87 1.83
$[Me_5C_5Fe(CO)_2]_2$ $t_{er.}\approx 279^\circ C$ (çox zəif parç.ilə)	1930	1760	–		1.69
Karbon-monooksid, CO [7]	2143	–	–		–

İQ-spektr (heksanda) Nicolet IS10 cihazında çəkilmişdir.

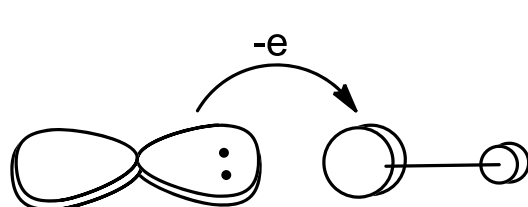
1H NMR spektrlər Bruker-300 Mhz spektrometrində və deyterxloroformda ($CDCl_3$) çəkilmişdir. Daxili etalon kimi tetrametilsilandan ($Si(CH_3)_4$) istifadə edilmişdir.

Yuxarıda qeyd edilən qipsoxrom sürüşmənin səbəbi KM atomu və CO qrupu arasında yaranmış KM–CO rabitəsinin σ -rabitə ilə yanaşı, həm də π -rabitədən təşkil olunması ilə əlaqədardır [5, s. 140–142], [9,10]. Belə ki, σ -rabitə CO qrupunun 2 elektrona malik sp-hibrid orbitalının metal atomunun boş (vakant) d_{z^2} -orbitalı ilə σ -qapanması nəticəsində əmələ gəlir (şəkil sxem a). σ -qapanma nəticəsində elektron sıxlığı CO qrupundan M atomu istiqamətində sürüşür və metal atomu nüvəsinin effektiv yükünün azalmasına səbəb olur. Nüvənin effektiv yükünün azalması öz növbəsində metal atomunun d_{xy} və $d_{x^2-y^2}$ elektron sıxlığının karbonil qrupunun akseptor xassəli vakant boşaldıcı π^* -orbitalları istiqamətində ($M(d)\rightarrow\pi^*CO$) yerdəyişməsinə (şəkil sxem b), başqa sözlə, keçid metal atomu və CO qrupu arasında π -rabitənin əmələgəlməsinə imkan yaradır. π -rabitənin yaranması üçqat $C\equiv O$ rabitəsinin tərtibinin bir qədər azalmasına səbəb olur, çünki yerdəyişmədə iştirak edən metalın d-elektron sıxlığı CO-nun boşaldıcı π^* -orbitallarında yerləşir. Ona görə üçqat $C\equiv O$ rabitəsinin zəifləməsi cədvəldə göstərilən kimi $C\equiv O$ valent rəqslərinin tezliyinin azalmasına səbəb olur.

Beləliklə, $[Me_nC_5H_{5-n}Fe(CO)_2]_2$ ($n = 2, 3, 5$) komplekslərin İQ-spektrlərində udma zolaqlarının sərbəst karbonil (CO) liqandının udma zolağından $150\text{--}200\text{ sm}^{-1}$ civarında qipsoxrom sürüşməsi bu komplekslərin tərkibindəki üçqat $C\equiv O$ rabitəsinin tərtibinin azalması ilə əlaqədardır.

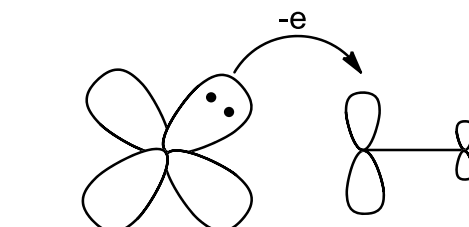


Metallın d_z^2 orbitalı CO qrupunun sp-hibrid orbitalı
KM-CO rabitəsinin σ -komponenti $[(M)d_z^2 \leftarrow sp(CO)]$



Metallın d_{xy} orbitalı

CO qrupunun π^* -orbitalı



metallın $d_{x^2-y^2}$ orbitalı

CO qrupunun π^* -orbitalı

KM-CO rabitəsinin π -komponenti $[(M)d \rightarrow \pi^*(CO)]$

Metall-CO rabitəsinin (a) σ - və (b) π -komponentlərinin əmələgəlmə sxemləri

Cədvəldən görünür ki, $C \equiv O$ valent rəqslərin tezliyinin azalması həmçinin $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ (2006 sm^{-1}) \rightarrow $[Me_2C_5H_3Fe(CO)_2]_2$ (1995 sm^{-1}) \rightarrow $[Me_3C_5H_2Fe(CO)_2]_2$ (1990 sm^{-1}) \rightarrow $[Me_5C_5Fe(CO)_2]_2$ (1930 sm^{-1}) sırası üzrə də baş verir. Mahiyyətə bu azalmanın da səbəbi eynidir – dəmirin dolmuş d_{xy} və $d_{x^2-y^2}$ orbitallarında yerləşmiş elektronların CO qrupunun akseptor xassəli vakant boşaldıcı π^* -orbitalları istiqamətində qismən sürüşməsi ilə əlaqədardır. $C \equiv O$ valent rəqslərin tezliyinin qiymətlərindən ($2006 \rightarrow 1995 \rightarrow 1990 \rightarrow 1930 \text{ sm}^{-1}$) görünür ki, elektron sıxlığının qismən sürüşməsi yuxarıda göstərilən sırada ($n = 0 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 5$) ardıcıl şəkildə davam edir (artır). Başqa sözlə, İQ-spektroskopiya üsulu ilə əldə etdiyimiz nəticələr araşdırılan komplekslərin $n = 0 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 5$ ardıcılığında Fe-CO rabitənin π -komponentinin get-gedə güclənməsini göstərir. Fe-CO rabitənin π -komponentinin get-gedə güclənməsinin səbəbini belə təsəvvür edirik.

Araşdırılan komplekslərin $n = 0 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 5$ ardıcılığında molekulda elektrodonor xassəli metil qruplarının sayı ($2n$) artır ($0 \rightarrow 4 \rightarrow 6 \rightarrow 10$). Bunun nəticəsində dəmir atomun nüvəsinin müsbət effektiv yükü get-gedə azalır. Nüvənin effektiv yükünün $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2 \rightarrow [Me_2C_5H_3Fe(CO)_2]_2 \rightarrow [Me_3C_5H_2Fe(CO)_2]_2 \rightarrow [Me_5C_5Fe(CO)_2]_2$ sırası üzrə azalması dəmir atomunun d-elektron sıxlığının karbonil qrupunun akseptor xassəli boşaldıcı π^* -orbitalları istiqamətində (Fe(d) \rightarrow π^*CO) get-gedə daha çox dərəcədə yerdəyişməsinə imkan verir. Bu da üçqat $C \equiv O$ rabitəsinin tərtibinin get-gedə azalmasına səbəb olur. Üçqat $C \equiv O$ rabitəsinin zəifləməsi isə $C \equiv O$ valent rəqslərinin tezliyinin azalmasında öz əksinin tapır: $2006 \rightarrow 1995 \rightarrow 1990 \rightarrow 1930 \text{ sm}^{-1}$.

Beləliklə, $[Me_nC_5H_{5-n}Fe(CO)_2]_2$ ($n = 0, 2, 3, 5$) kompleksləri üzrə aparılan araşdırmadan belə nəticə çıxarıyıq ki, komplekslərin $n = 0 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 5$ ardıcılığında Fe-CO rabitəsində π -komponentinin tərtibi get-gedə artır, $C \equiv O$ rabitəsinin tərtibi isə get-gedə azalır. Başqa sözlə, n -nin qiyməti artdıqca bu sırada Fe-CO rabitəsinin möhkəmliyi artır.

Bu nəticənin araşdırılan komplekslərin termiki parçalanması ilə əlaqələndirməzdən əvvəl qeyd etmək lazımdır ki, n -nin qiyməti artdıqca sistemdə sterik gərginlik də artır, çünki tsiklopentadienil halqasında yerləşmiş H atomlarını ardıcıl olaraq daha çox sayda və böyük həcmli metil qrupları ilə əvəz etdikdə bu qruplarla CO liqandları arasında yaranan fəza (sterik) qarşılıqlı təsir get-gedə artır. Bu da qızdırıldıqda komplekslərin daha asan parçalanmasına şərait yaratmalıdır. Deməli, bizim araşdırdığımız komplekslərdə n -nin qiyməti artdıqca metil qruplarının elektrodonor xassələri hesabına kompleksin davamlılığı artır (Fe-CO rabitəsinin möhkəmlənməsi nəticəsində), metil qrupların CO liqandları ilə sterik qarşılıqlı təsirinin artması nəticəsində isə kompleksin davamlılığı azalır. Hər bir kompleksin

davamlılığında bu iki amildən hansının mühüm rol oynadığını təcrübədən əldə etmək olar. Cədvəldən görünür ki, n artdıqca komplekslərin davamlılığı artır, çünki bu istiqamətdə maddələrin ərimə temperaturları artır: $194^{\circ}\text{C} \rightarrow 22^{\circ}\text{C} \rightarrow 226^{\circ}\text{C} \rightarrow \approx 280^{\circ}\text{C}$. Lakin ərimə zamanı şiddətli parçalanma $[\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ və $[\text{Me}_3\text{C}_5\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ kompleksləri misalında müşahidə olunur. Bu da o deməkdir ki, bu iki kompleksdə metil qruplarının CO liqandları ilə sterik qarşılıqlı təsiri CO liqandlarının sistemdən ayrılmasını asanlaşdıraraq özünü bürüzə verir. Halqanın hidrogen atomları metil qrupları ilə tam əvəz olunmuş $[\text{Me}_5\text{C}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ kompleksində 10 ədəd Me qrupunun Fe–CO rabitəsinə göstərdiyi elektron təsiri metil qruplarının sistemdə yaratdıqları sterik qarşılıqlı təsirindən daha üstündür. Ona görə məhz $[\text{Me}_5\text{C}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ kompleksi araşdırılan komplekslərdən ən davamlısıdır və onun daha yüksək temperaturda əriməsi zamanı parçalanması cüzi dərəcədə baş verir.

Bu fakt ona dəlalət edir ki, tərkibində, iki ədəd körpücük karbonil qrupları vasitəsilə birləşmiş M–M fraqmenti olan tsiklopentadienilkarbonil dimer komplekslərinin davamlılığı metil qruplarının sistemdə yaratdığı sterik gərginliklə bilavasitə müəyyən edilmir. Belə hallarda həm də elektron amilinin təsiri nəticəsində M–CO rabitəsinin davamlılığının dəyişməsinə də nəzərə almaq lazımdır.

Qeyd etmək lazımdır ki, M–C(CO) və C≡O rabitələrin tərtibinin dəyişməsi onların uzunluqlarında da öz əksini tapmalıdır [5, s.137-139], [7,9,10]. Araşdırılan komplekslərdə bu əlaqənin olduğunu təsdiqləmək, həmçinin metal-tsiklopentadienil halqası və metal-karbonil qrupları arasındakı kimyəvi rabitələrin xüsusiyyətlərinin və molekul daxili sterik gərginliyinin qeyri-valent rabitələrin uzunluqları əsasında araşdırılması məqsədilə hazırda $[\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ və $[\text{Me}_3\text{C}_5\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ komplekslərin monokristalları yetişdirilmiş və rentgenquruluş analiz usulu ilə tədqiqi həyata keçirilir.

Nəticə

1. Karbon nanoboruların sintezində prekursor kimi tədqiqi nəzərdə tutulmuş 3 dimer kompleks – $[\text{Me}_n\text{C}_5\text{H}_{5-n}\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ ($n = 2, 3, 5$) sintez edilmiş, onların fiziki-kimyəvi xüsusiyyətləri müəyyən olunmuş və bu xüsusiyyətlər komplekslərin molekulyar və elektron quruluşları ilə əlaqələndirilmişdir.

2. İQ-spektroskopiya üsulu ilə göstərilmişdir ki, $[\text{Me}_n\text{C}_5\text{H}_{5-n}\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ ($n = 2, 3, 5$) komplekslərin $[\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{Fe}(\text{CO})_2]_2 \rightarrow [\text{Me}_3\text{C}_5\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_2]_2 \rightarrow [\text{Me}_5\text{C}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ ardıcılığında elektrodonor xassəli metil qruplarının sayının artması nəticəsində Fe–CO rabitəsinin π -komponenti get-gedə möhkəmlənir. Digər tərəfdən, göstərilən ardıcılıqda halqadakı metil qruplarının sayının artması molekulda daha gərgin sterik qarşılıqlı təsirin yaranmasına səbəb olur. Sadalanan 2 amilin (elektron və sterik) kompleksin davamlılığına əks istiqamətdə təsir etməsinə baxmayaraq sonuncu $[\text{Me}_5\text{C}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ kompleksində elektron amilin rolu müəyyənedicidir: $[\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ və $[\text{Me}_3\text{C}_5\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ komplekslərdən fərqli olaraq $[\text{Me}_5\text{C}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ kompleksi daha yüksək temperaturda və parçalanmaya uğramadan əriyir.

ƏDƏBİYYAT

- Harris J.D., Raffaele R.P., Gennett T. Growth of multi-walled carbon nanotubes by injection CVD using cyclopentadienyliron dicarbonyl dimer and cyclooctatetraene iron tricarbonyl. *Materials Science and Engineering B*, 2005, V. 116, p. 369-374.
- Andrew M.Z., Nathanael D.C., Shawn M.H. Cyclopentadienyliron dicarbonyl dimer carbon nanotube synthesis. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2015, V. 33 (1), p. 011204.
- Clark T.J., Christopher T.J., Luthra S. Synthesis and properties of sterically congested cyclopentadienes and their transition metal complexes. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1993, V. 462, p. 247-257.
- Jay A. Labinger. Does Cyclopentadienyl Iron Dicarbonyl Dimer Have a Metal-Metal Bond? Who's Asking?. *Inorganica Chimica Acta*, 2015, V. 424, p. 14-19
- Лятифов И.Р. Стерические и электронные эффекты в строении и реакционной способности моно- и биядерных циклопентадиенильных комплексов переходных металлов: / дис. докт. хим. наук / Ленинград, 1990, 442 с.
- Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу: [в 6 томах]. – Москва: МИР, т. 6, 1986, 360 с.
- Боярский В.П., Бокач Н.А. Строение и свойства элементоорганических соединений переходных металлов и их применение в гомогенном металлокомплексном катализе. Санкт-Петербург, 2020, 54 с.

8. King R.B., Bisnette M.B. Organometallic chemistry of the transition metals XXI. Some π -pentamethylcyclopentadienyl derivatives of various transition metals. *Journal of Organometallic Chemistry*, V. 8, p. 287-297.
9. Бабин В.Н., Лятифов И.Р., Петровский П.В. ^{13}C и ^{17}O ЯМР-изучение CO лигандов гомологов цимантрена $\text{Me}_n\text{CpMn}(\text{CO})_3$. *Металлоорг. химия*, 1988, т.2, №4, с. 789.
10. Лятифов И.Р., Шахтагинская А.Т., Абдулова Ш.Н. Исследование методом ЯМР ^{13}C и ^{17}O метильных гомологов $[\text{CpFe}(\text{CO})_3]^+\text{PF}_6^-$ и $\text{CpFe}(\text{CO})_2^1$ ($\text{Cp}=\text{C}_5\text{H}_5$). *Ж. Неорг. Хим. АН России*, 1992, т.36, №10, с. 2320.

BİS-(TSİKLOPENTADIENİLDİKARBONİLDƏMİR(I)) KOMPLEKSİNİN METİL HOMOLOQLARININ SİNTEZİ, İQ- VƏ ^1H NMR-SPEKTROSKOPİYA ÜSULLARI İLƏ TƏDQIQI

N.Z.İbrahimova, G.N.Şükürlü, Q.M.Cəfərov, İ.U.Lətifov

Xülasə. Tsiklopentadienin metil homoloqlarının (1,3-dimetil-, 1,2,4-trimetil- və 1,2,3,4,5-pentamethylsiklopentadienlərin) dəmirpentakarbonillə qarşılıqlı təsirindən dəmirin $[\text{Me}_n\text{C}_5\text{H}_{5-n}\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ ($n = 2, 3, 5$) tərkibli üç dimer kompleksi alınmışdır. Komplekslər ərimə temperaturları, infraqırmızı (İQ) və proton maqnit rezonans (^1H NMR) spektrləri ilə xarakterizə olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2 \rightarrow [\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{Fe}(\text{CO})_2]_2 \rightarrow [\text{Me}_3\text{C}_5\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_2]_2 \rightarrow [\text{Me}_5\text{C}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ ardıcılığında komplekslərin ərimə temperaturunun monoton şəkildə artmasına baxmayaraq halqasında 2 və 3 ədəd metil qrupu olan komplekslər ($n = 2, 3$) ərimə zamanı şiddətli termiki parçalanmaya uğrayır. Göstərilən sırada $\text{C}\equiv\text{O}$ rabitəsinin valent rəqsi tezliklərinin dəyişməsinin səbəblərinin araşdırılması (təhlili) komplekslərin müşahidə olunan termiki davranışlarını metil və karbonil qrupları arasında yaranan sterik və elektron qarşılıqlı təsirləri ilə əlaqələndirməyə imkan vermişdir. Əldə olunmuş nəticələr onu deməyə əsas verir ki, tədqiq edilmiş dörd kompleks arasında tsiklopentadienil halqasında iki və üç metil qrupu olan komplekslər ($[\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$, $[\text{Me}_3\text{C}_5\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$) karbon nanoborularının sintezində prekursor kimi daha perspektivlidir.

Açar sözlər: bis-(tsiklopentadienildikarbonildəmir(I)), termiki davamlılıq, sterik və elektron qarşılıqlı təsir, rabitənin valent rəqsi tezliyi

Accepted: 01.11.2023