

**AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI TƏHSİL NAZİRLİYİ
BAKİ DÖVLƏT UNİVERSİTETİ**

Əlyazması hüququnda

ÜLVİYYƏ BALABƏY QIZI ABASQULİYEVƏ

**TİTANIN (IV) AZOT VƏ KÜKÜRDTƏRKİBLİ LİQANDLARLA
KOMPLEKSLƏRİNİN TƏDQIQI VƏ FOTOMETRİK
ANALİZDƏ TƏTBİQİ**

İxtisas 2301.01 – Analitik kimya

Kimya elmləri üzrə fəlsəfə doktoru alimlik dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

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

Bakı - 2015

İş Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universitetində yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbərlər:

akademik **A. M. Məhərrəmov**
kimya elmləri doktoru, professor **N. A. Verdizadə**

Rəsmi opponentlər:

kimya elmləri doktoru, professor **F. M. Çıraqov**
kimya üzrə fəlsəfə doktoru **F. E. Hüseynov**

Aparıcı təşkilat: Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyası
“Fiziki və analitik kimya” kafedrası

Dissertasiyanın müdafiəsi “24” 06 2015-ci il saat “ ” da Bakı Dövlət Universitetinin nəzdindəki D 02.011 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcəkdir.

Ünvan: Az 1148, Bakı, Z. Xəlilov küçəsi, 23, əsas bina

Dissertasiya ilə Bakı Dövlət Universitetinin kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat “ ” _____ 2015-ci ildə göndərilmişdir.

D 02.011 Dissertasiya Şurasının

Elmi katibi k. e. d., professor

M. Ə. Allahverdiyev

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı. Titan müasir dövrdə elektrotexnikada, radiotexnikada, kimya sənayesində geniş istifadə edilir. Bundan başqa titan korroziyaya yüksək davamlılığına və ekstrimal temperaturalarda öz mexaniki və fiziki xassələrini saxlamasına görə metal örtüklərinin hazırlanmasında tətbiq olunur. Üzvi birləşmələrin hidrogenləşməsində titandan katalizator kimi istifadə olunur. Titanın kiçik miqdarının polada əlavə olunması onun uzun müddətli davamlılığını, korroziyaya qarşı davamlılığını artırır.

Titan bir çox legirlənmiş poladlarda və xüsusi ərintilərin əksəriyyətində legirləyici əlavə kimi tətbiq olunur. Titanın alüminidləri oksidləşməyə və istiyədavamlı olduğundan aviasiyada və avtomobilqayırmada konstruksiya materialı kimi istifadə olunur. Titan yüksək vakuum nasoslarında istifadə olunan hetter materiallarından biridir. Tökmə titandan heykəltaraşlıqda istifadə olunur.

Titan kimya sənayesində (borular, reaktorlar, nasoslar), hərbi sənayedə (bronjiletlər, sualtı qayıqların korpusu, yanğından mühafizə arakəsmələri), sənaye proseslərində (sellüloza və kağız istehsalında), avtomobil sənayesində, kənd təsərrüfatı sənayesində, pirsinq üçün bəzəklərdə, tibb sənayesində (protezlər, osteoprotezlər), stomatoloji və endodontik alətlərdə, idman mallarında, zərgərlik məmulatlarında, mobil telefonlarda, yüngül ərintilərdə və s. istifadə olunur. Avia-, raket- və gəmiqayırmada mühüm konstruksiya materialıdır. Nitinol (nikel-titan) ərintisi tibbdə və texnikada tətbiq olunan yaddaş formasına malikdir.

Titan (IV) oksid boyalarda, habelə kağız və plastik istehsalında, titan-üzvi birləşmələr kimya və lak-boya istehsalında katalizator və bərkidici kimi istifadə olunur. Titanın karbidi, diboridi, karbonitridi metalların emalında istifadə olunan ən bərk materialların vacib komponentləridir. Titanın nitridi qızıla oxşar rəngə malik olduğu üçün bijuteriya istehsalında, alətlər və kilsə kupolları üçün örtük kimi istifadə olunur.

Titanın stomatologiyada tətbiqi təkcə onun bərkliyi ilə deyil, həm də metalın özünün sümüklə bitişə bilməsi qabiliyyəti ilə əlaqədardır.

Titan və onun birləşmələrinin belə geniş tətbiqi görə tədqiqatçıların onun kimyasına marağını artırmışdır. Analitikləri maraqlandıran əsas məsələlərdən biri də minerallarda, bitkilərdə, torpaqda və müxtəlif polad növlərində titanın az miqdarının ayrılması və təyini.

Müasir texnikada yeni materialların istifadəsində əsas tələblərdən biri onların keyfiyyətinə ciddi analitik nəzarət, yəni tərkibinə əlavə olunan elementlərin miqdarı analizinin aparılmasıdır. Deməli, həmin elementlərin təyini

üçün həm dəqiq və həssas, həm də sürətli metodlar tələb olunur. Qeyd etmək lazımdır ki, titan da belə metallardan biridir. Titanın xalq təsərrüfatında rolu analitik xassələrinin öyrənilməsi və başqa elementlərdən ayrılmasını mühüm məsələ kimi qarşıya qoyur. Müasir dövrdə titanın təyini üçün bir çox fiziki, kimyəvi və fiziki-kimyəvi metodlar təklif edilmişdir. Bunlardan çəki, həcmi, potensiometriya, polyarografiya, kolorimetrik və s. üsulları göstərmək olar. Hal-hazırda titanın fotometrik təyini üçün tətbiq edilən metodlar azdır. Buna səbəb sulu məhlullarda titanın çox mürəkkəb və müxtəlif ion formalarına keçməsidir.

Titanın təyində məlum olan metodların bəzi üstünlükləri ilə yanaşı, çatışmayan cəhətləri də vardır. Odur ki, titanın xüsusən az miqdarını təyin etmək üçün yeni həssas, seçici və sürətli metodların işlənilməsinə ehtiyac böyükdür.

Titan müxtəlif üzvi birləşmələrlə rəngli kompleks birləşmələr əmələ gətirir ki, bunların əsasında onun fotometrik təyini üsulları işlənmişdir.

Yuxarıda qeyd olunanları nəzərə alaraq elementlərin təyini üçün onların üzvi birləşmələri əmələ gətirdiyi ikili və üçlü komplekslərin alınmasına əsaslanan üsulların işlənilməsi müasir analitik kimyanın aktual məsələlərindəndir.

Yeni analitik reagentlərin tətbiqi fotometrik üsulların imkanlarını artırır. Bu baxımdan molekulunda hidrosil və sulfhidril qrupları olan reagentlərdən 2-hidroksi-5-halogeniufenollar (HHTF) və 2,6-ditio-4-üclübutilfenol (DTBF) xüsusilə perspektivlidir. HHTF-dən 2-hidroksi-5-xloriufenol (HXTF), 2-hidroksi-5-bromiufenol (HBTF), 2-hidroksi-5-yodiufenol (HYTF) istifadə edilmişdir. Əvvəllər molekulunda alkil qrupu olan reagentlər - alkiliufenollar tətbiq edilmişdir. Bu birləşmələrin molekulunda benzol nüvəsində olan H atomlarından birinin SH qrupu ilə və ya alkil qrupunun halogen atomu ilə əvəz edilməsi ilə onlar yeni xassələr kəsb edir- onların metal ionları ilə qarşılıqlı təsir spektri dəyişir, metallarla kompleksləri daha geniş dalğa uzunluğu intervallında işıqdan malik olur və s.

HHTF və DTBF analitik reagent kimi ilk dəfə olaraq ADPU-nun analitik və fiziki kimya kafedrasında müxtəlif oksidləşmə dərəcələrində olan vanadium, molibdenin, kobaltın, nikelin, misin, dəmirin və s. təyində tətbiq edilmişdir. HHTF və DTBF-nin sonrakı sistemə tədqiqi, onların analitik imkanlarının aşkar edilməsi, titanla qarşılıqlı təsirin tədqiqi və bunun əsasında xalq təsərrüfatında tətbiq edilə bilən yeni effektiv metodikaların işlənməsi analitik kimyanın aktual məsələlərindən biridir.

Titanın HHTF, DTBF və hidrofob aminlərlə (Am) əmələ gətirdiyi müxtəliflikəndə komplekslərin (MLK) tətbiqi ekstraksiyalı-fotometrik metodların imkanlarını artırır.

Dissertasiya işi Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universitetinin analitik və fiziki kimya kafedrasında ETİ planı üzrə (Dövlət qeydiyyat № 0309Az1515) yerinə yetirilmişdir.

İşin məqsədi. Hazırkı işin məqsədi titanın müxtəlif təbii obyektlərdə və sənaye materiallarında təyini üçün yüksək seçiciliyə malik olan həssas ekstraksiyalı-fotometrik üsulların işlənib hazırlanmasından ibarətdir.

Qarşıya qoyulmuş məqsədə nail olmaq üçün aşağıdakı məsələlər həll edilmişdir:

- tərkibində kükürd və oksigen olan üzvi reagentlər sintez olunmuş və onların fiziki - kimyəvi xassələri, məhlulda vəziyyəti öyrənilmişdir.
- titanın HHTF (DTBF) və Am iştirakı ilə əmələ gətirdiyi müxtəlifliqandlı komplekslərin əmələ gəlmə və ekstraksiya şəraiti müəyyən edilmişdir.
- komplekslərin fiziki-kimyəvi və analitik xassələri müəyyən edilmişdir: komplekslərin quruluşu rəqsi və elektron spektroskopiyası üsulları ilə müəyyən edilmişdir.
- titanın effektiv ekstraksiyalı-fotometrik təyini üsulları işlənmiş və müxtəlif obyektlərdə onun təyininə tətbiq edilmişdir.

İşin elmi yeniliyi. Titanın seçici ayrılması və təyini üçün ilk dəfə olaraq spektrofotometrik reagentlər - HHTF və DTBF tətbiq edilmişdir. Sintez edilmiş, birləşmələr NMR və İQ-spektroskopiyaya üsulları ilə dəqiqləşdirilmişdir. Reagentlərin dissosiasiya sabitləri potensiomətrik titrləmə metodu ilə təyin edilmişdir.

Titanın (IV) HHTF, DTBF və Am ilə MLK-ləri sistemətik tədqiq edilmişdir. Am kimi qvanidin (Qu), difenilqvanidin (DFQ), trifenilqvanidin (TFQ), anilin (An), N-metilənilin (mAn), N, N-dimetilənilin (dAn), p-xlorənilin (p-Cl-An), benziləmin (BA), o-, m-, p-toluidin (Tol), difeniləmin (DFA), trifeniləmin (TFA), diantiprilmetan (DAM), dibenziləmin (DBA), tribenziləmin (TBA), piritidin (Py) 2,6-bis (N, N-dimetiləminometil)-4-metilfenol (AF₁), 2,6-bis (N, N-dimetiləminometil)-4-xlorfenol (AF₂), 2-(N, N-dimetiləminometil)-4-metilfenol (AF₃), 2-(N, N-dimetiləminometil)-4-bromfenol (AF₄), 4-xlor-2(N, N-dimetiləminometil)-6-tiofenilmetilfenol (AF₅), 2-(N, N-dimetiləminometil)-4-xlorfenol (AF₆), 2-(N, N-dietiləminometil)-4-metilfenol (AF₇), 2,6-bis- (N, N-dietiləminometil)-4-xlorfenol (AF₈), 2,6-bis-(N, N-dietiləminometil)-4-bromfenol (AF₉), 2-(N,N-dimetiləminometil)-4-üçlübutilfenol (AF₁₀), 2,6-bis-(N, N-dimetiləminometil)-4-bromfenol (AF₁₁), 2-(N, N-dietiləminometil)-4-xlorfenol (AF₁₂) istifadə edilmişdir.

Əmələ gələn müxtəlifliqandlı komplekslər az polyar və qeyri-polyar üzvi həlledicilərlə ekstraksiya olunur. Müxtəlifliqandlı komplekslərin əmələgəlmə reaksiyaları yüksək seçicilik və həssaslıqla xarakterizə olunur. Müxtəlif fi-

ziki-kimyəvi üsullarla komplekslərin tərkibi və bir sıra fiziki-kimyəvi sabitləri hesablanmışdır. Komplekslər bərk halda alınmış, quruluşu və xassəsi İQ-spektroskopiya və termiki analiz metodu ilə müəyyən edilmişdir. Alınmış nəticələr əsasında müxtəlif təbii obyektlərdə və sənaye materiallarında titanın təyini üçün yeni həssas fotometrik metodikalar işlənib hazırlanmışdır.

İşin praktiki əhəmiyyəti. İşin praktiki əhəmiyyəti ondan ibarətdir ki, titanın (IV) təyini üçün yeni effektiv, yüksək seçiciliyə malik, həssas fotometrik və ekstraksiyalı-fotometrik üsullar işlənib hazırlanmış və praktikaya tətbiq edilmişdir.

Titanın müxtəlifliqəndli komplekslərinin analitik xarakteristikası onun müxtəlif materiallarda birbaşa təyininə imkan verir. İşlənmiş metodikalar titanın müxtəlif markalı poladlarda, metallik alüminiumda, süni qarışıqda və alüminidə təyininə tətbiq edilmişdir.

Müdafiəyə aşağıdakılar çıxarılır:

-Ti(IV)-HHTF-Am sistemlərinin əmələ gəlməsi və ekstraksiyasının sistematik tədqiqinin nəticələri

-Ti(IV)-DTBF-Am sistemlərinin əmələ gəlməsi və ekstraksiyasının sistematik tədqiqinin nəticələri

-Ti(IV)-HHTF(DTBF)-Am ilə MLK fiziki-kimyəvi və analitik xarakteristikası

- komplekslərin əmələgəlmə mexanizminin və quruluşunun tədqiqi

- titanın (IV) HHTF, DTBF və Am ilə yeni effektiv, yüksək seçici ekstraksiyalı-fotometrik təyini üsullarının müxtəlif obyektlərdə titanın təyininə tətbiqi

Dərc olunmuş ədəbiyyat. Dissertasiya mövzusunda 19 tezis və 8 məqalə çap olunmuşdur.

İşin aprobeşiyası. Dissertasiya işinin əsas nəticələri “Rusşiya analitikləri” II Ümumrusiya konfransında (Krasnodar, 2007), Akademik H. Əliyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş “Ekologiya: təbiət və cəmiyyət problemləri” Beynəlxalq elmi konfransında (Bakı, 2007), “Analitika və analitiklər” II beynəlxalq forumda (Voronej, 2008), “kimyəvi analiz” Ümumrusiya konfransında (Moskva, 2008), Bakı Dövlət universitetinin 90 və kimya fakültəsinin 75 illik yubileyinə həsr olunmuş IV Respublika elmi konfransında (Bakı, 2009), prof. A.Ə. Verdizadənin 95 illik yubileyinə həsr olunmuş “Üzvi reagentlər analitik kimyada” Respublika elmi konfransında (Bakı, 2009), Akademik H. Əliyevin 105 illik yubileyinə həsr olunmuş “Ekologiya: təbiət və cəmiyyət problemləri” Beynəlxalq elmi konfransında (Bakı, 2012) H. Əliyevin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş “Ekoloji problemlər və ekoloji təhsil” Respublika elmi konfransında (Bakı, 2013), akad. M. F. Nağıyevin 105 illik yubileyinə həsr olunmuş

elmi konfransda (Bakı, 2013), doktorantların və gənc tədqiqatçıların XV-XVIII Respublika elmi konfranslarında (Bakı, 2010-2013), “Sintez və kompleksmələgəlmənin nailiyyətləri ” üçüncü ümumrusiya elmi konfransında (Moskva, 2014) və “Koordinasion birləşmələrin spektroskopiyası ” XI Beynəlxalq konfransında (Tuapse, 2014) məruzə edilmişdir.

Dissertasiya işinin həcmi və quruluşu. Dissertasiya “Giriş”, I-V fəsil, nəticələrin müzakirəsi, nəticə və istifadə olunmuş ədəbiyyat siyahısından ibarət olmaqla 182 kompyuter səhifəsindən ibarətdir. Aparılmış tədqiqatların nəticələri 41 şəkil və 52 cədvəldə verilmişdir.

İŞİN QISA MƏZMUNU

Dissertasiyanın **giriş hissəsində** tədqiqatçı tərəfindən müdafiə olunan mövzunun aktuallığı, işin məqsədi, elmi yenilikləri, praktiki əhəmiyyəti göstərilmişdir.

Birinci fəsildə titanın əhəmiyyəti, suda məhlulda ion halı, müxtəlif üzvi və qeyri-üzvi reagentlərlə kompleksləri, habelə fotometrik, ekstraksiyalı-fotometrik və digər metodlarla təyini metodikaları haqqında məlumat verilmişdir. Titanın seçici, həssas və ekspress təyini metodikalarının işlənməsi üçün onun analitik praktikasına yeni sistem və üzvi reagentlətin gətirilməsinin aktuallığı, titanın (IV) HHTF , DTBF və Am ilə MLK fotometrik analizdə tətbiqinin perspektivləri, mürəkkəb tərkibli sənaye nümunələrində titanın (IV) təyininin çətinlikləri, habelə fotometrik təyini üsullarının həssaslıq və seçiciliyinin artırılması yolları göstərilmişdir.

İkinci fəsildə tədqiqat metodları və eksperimentin texnikası verilmişdir.

Reaktivlər və məhlullar. Standart titan (IV) məhlulu ($2,08 \cdot 10^{-2}$ M) hazırlamaq üçün 900° C temperaturda 0,835 q təmiz TiO_2 , 8 r $K_2S_2O_7$ ilə kvarts bu-tədə əridilir. Şəffaf kütlə soyudulur və 150 ml qaynar H_2SO_4 (1:2) həll edilir. Məhlul soyuduqdan sonra 500 ml-lik ölçü kolbasında sulfat turşusu ilə durulaşdırılır. 0,1 mq/ml qatılıqlı işçi məhlull başlanğıc məhlulun durulaşdırılması ilə hazırlanmışdır. Standart titan (IV) məhlulunun qatılığı qravimetrik üsulla dəqiqləşdirilmişdir.

R-in və Am-in xloroformda 0,01 M məhlulundan istifadə edilmişdir. İstifadə olunmuş preparatlar və üzvi həlledicilər “ k.t” və ya “a.ü.t”, HCl və H_2SO_4 isə “k.t” markalı olmuşdur.

Məhlula hesablanmış miqdar KCl və ya KNO_3 daxil edilməklə ion qüvvəsi ($\mu=0,1$) sabit saxlanılmışdır. Optimal pH yaratmaq üçün 0,1M HCl, NaOH və KOH məhlulundan istifadə edilmişdir. Hidrofob aminlərdən An,

MAn, DAn, BA, o-, m-, p- tol işdən bilavasitə əvvəl distillə olunaraq, möhkəm bağlanan tünd rəngli şüşə qabda saxlanılmışdır.

İstifadə olunmuş üzvi reagentlərin təmizliyi ərimə temperaturuna və kağız üzərində xromatoqrafiya metoduna əsasən yoxlanılmışdır.

Cihazlar və eksperimentin texnikası. Su fazasının pH-n qiyməti şüşə elektrodlu ionomer И-120.2 qurğusunda ölçülmüşdür. Məhlulların işıqudması KФК-2 fotokolorimetrində və СФ-26 spektrofotometrində müvafiq olaraq $\ell=0,5$ və $1,0$ sm qalınlıqlı küvetlərdə ölçülmüşdür. Sintez olunmuş maddələrin İQ – spektrləri BRUKER və UR-20 spektrofotometrlərində, NMR spektri isə BRUKER firmasının Furye spektrometrində, $300,18$ MHz tezlikdə çıxarılmışdır. Elementar hissəciklərin parametrləri və fəza qrupu $T=100$ K- də Bruker SMART AREX II CCD avtomatik difraktometrində (MoK_{α} -şüalanması ilə $\theta/2\theta$ scan metodu $\lambda=0.71073$, qrafit monoxramotor) ölçülmüşdür.

Komplekslərin yükünün təyini. U-şəkilli boruda elektromiqrasiya və ЭДЭ-10Π anionitində ion mübadiləli xromatoqrafiya metodları ilə təcrübələr komplekslərin anion xarakterli olmasını göstərir.

Titanın (IV) R və Am ilə təyini metodikası. Kip bağlanan dərəcələnməmiş sınaq şüşəsində yaxud ayrıcı qıfda titanın müəyyən həcmdə standart məhlulu üzərinə optimal pH yaratmaq üçün bir neçə ml KOH, NaOH yaxud HCl və R məhlulu əlavə edilir. Qarışıq üzərinə üzvi fazanın həcmi 5 ml-ə çatana qədər aminin xloroformda məhlulu əlavə olunaraq, ümumi həcm distillə suyu ilə 25 ml-ə çatdırılır. Rəngin intensivləşməsi maksimuma çatana qədər qarışdırılır, fazalar ayrıldıqdan sonra rəngli ekstraktın işıqudması KFK- 2 fotokolorimetrində yaxud SF-26 spektrofotometrində (müvafiq olaraq $\ell=0.5$ və 1.0 sm) ölçülmüşdür.

Kompleksmələğətirici reagentlər məlum metodikalar ilə p-halogen- və p-üçlübutilfenolun disulfidinin reduksiyaedici parçalanması üsulu ilə sintez edilmişdir. Sintez olunmuş reagentlərin təmizliyinə qaz-maye xromatoqrafiya vasitəsilə nəzarət edilmişdir. Kompleksmələğətirici üzvi reagentlərin quruluşu haqqında əlavə məlumat almaq üçün onun NMR və İQ-spektri öyrənilmiş, element analizi aparılmışdır.

Kompleksmələğətirici üzvi reagentlərin identifikasiyası.

HXTF və DTBF-in İQ-spektrində maksimumu 3480 cm^{-1} -ə yaxın olan $3200 - 3600$ cm^{-1} sahəsindəki, enli intensiv udma zolağı ν_{OH} uyğundur. $2580-2600$ cm^{-1} sahəsindəki güclü xətt molekul daxili hidrogen rabitəsilə əlaqədar olub, ν_{SH} aid edilə bilər (DTBF-in spektrində bu zolaq daha intensivdir). ν_{CO} ilə əlaqədar olan udma zolağının maksimumu $1200-1225$ cm^{-1} -də yerləşir. $3050-3100$ cm^{-1} sahəsindəki qüvvətli udma zolağı aromatik nüvədəki ν_{CH} aid

edilə bilər. Reagentlərin molekulunda $\nu_{\text{C-S}}$ aid edilən tezlik 725sm^{-1} - də, HXTF molekulunda $\nu_{\text{C-Cl}}$ aid edilən tezlik isə 610sm^{-1} də yerləşir. HXTF spektrində 1030sm^{-1} sahəsindəki udma zolağı 1, 2 və 4-vəziyyətlərində əvəz olunmuş benzol nüvəsinə uyğun gəlir. $710-928\text{sm}^{-1}$ sahəsindəki udma zolağı C-H rətibəsinin deformasiya titrəyişinə, $1360 - 1640\text{sm}^{-1}$ sahəsindəki udma zolağı isə benzol nüvəsinin valent titrəyişinə aid edilə bilər. DTBF molekulunda 1214sm^{-1} oblastında müşahidə olunan udma zolağı üçlü butil radikalına uyğun gəlir.

Kompleksmələgətirici üzvi reagentlərin potensiomətrik titrləmə metodu ilə təyin edilmiş birinci və ikinci dissosiasiya sabitlərinin qiyməti cədvəl 1- də verilmişdir.

Cədvəl 1. Reagentlərin dissosiasiya sabitlərinin qiymətləri

R	Reagentin neytral forması	pK_1	pK_2	pK_3
2 – hidroksi – 5 - xloriofenol	H_2R	5,1	10,6	-
2– hidroksi – 5 -bromtiofenol	H_2R	5,05	10,4	-
2– hidroksi – 5 -yodtiofenol	H_2R	5,0	10,2	
2,6-ditiol-4-üçlübutilfenol	H_3R	6,98	8,81	11,26

R-in ionlaşma sabiti $\mu = 0-1$ intervalında xəttidir və aşağıdakı tənliyə uyğundur:

$$\begin{aligned} \text{HXTF: } pK_1 &= 5,2762 - 0,5506\sqrt{\mu}; & pK_2 &= 10,7289 - 0,4028\sqrt{\mu}, \\ \text{HBTF: } pK_1 &= 5,2643 - 0,6697\sqrt{\mu}; & pK_2 &= 10,5341 - 0,4191\sqrt{\mu}, \\ \text{HYTF: } pK_1 &= 5,1483 - 0,4634\sqrt{\mu}; & pK_2 &= 10,3621 - 0,5066\sqrt{\mu}, \\ \text{DTBF: } pK_1 &= 7,2146 - 0,6785\sqrt{\mu}; & pK_2 &= 8,9875 - 0,6194\sqrt{\mu}, \\ pK_3 &= 11,4678 - 0,5938\sqrt{\mu}. \end{aligned}$$

HHTF məhlulda bir molekulyar (H_2R) və iki ion (HR^- , R^{2-}) formada ola bilər. pH 0-4- də reagent əsasən molekulyar – H_2R formada, pH – 5 – 7 – də – HR^- və pH 8 – 14 – də – R^{2-} formada olur.

pH 0-7 -də DTBF əsasən molekulyar formada, pH 7-9-da - H_2R^- , pH 9-11-də - HR^{2-} və pH 11-14-də - R^{3-} formada olur.

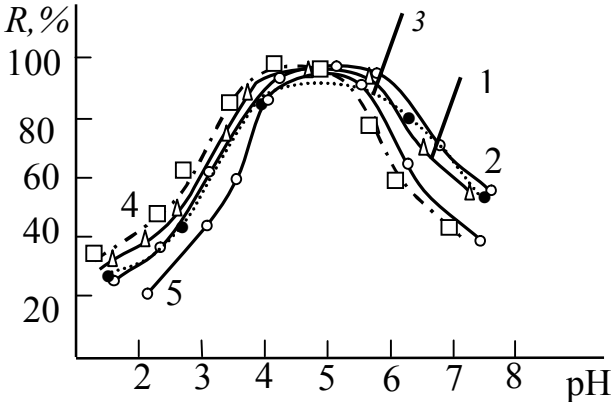
HHTF və DTBF tərkibində -SH qrupu olan başqa üzvi birləşmələr ki-mi havanın oksigeni ilə tədricən oksidləşir. Proses işıqda sürətlənir. Reagentlər üzvi həlledicilərdə məhlul halında istifadə olunduğundan onun heksanda, xloroformda, karbon 4-xloriddə və benzolda məhlullarının işığın təsirinə davamlılığı öyrənilmişdir. Heksan məhlulunda tamamilə oksidləşmə 130, xloroformda 138, karbon-4-xloriddə 126, benzolda isə 70 sutkadan sonra müşahidə edilir. Göstərilən həlledicilərdə HHTF-nin miqdarı qaranlıq yerdə 160 gün dəyişməz qalır.

Üçüncü fəsildə titanın (IV) 2-hidroksi-5-halogeniofenol və hidrofob aminlərlə müxtəlifliqandlı komplekslərinin əmələgəlmə və ekstraksiyası şəraiti verilmişdir.

Komplekslərin ekstraksiyası üçün xloroform, dixloretan, karbon-4-xlorid, benzol, toluol, dietil efiri, *n*-butanol və s. üzvi həlledicilər və onların qarışığı yoxlanılmışdır. Ekstragent kimi xloroformdan istifadə edildikdə 98,4-98,8 % Ti (IV) ionları bir dəfəyə ekstraksiya olunur. Sonrakı tədqiqatlar xloroform vasitəsilə aparılmışdır.

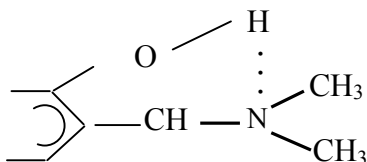
Komplekslərin əmələgəlmə və ekstraksiyasına mühitin təsiri şəkil 1-də verilmişdir. Şəkil 1-dən görüldüyü kimi Ti(IV) ionlarının HHTF və Am MLK-ləri pH 0,8 -7,5 intervalında əmələ gəlir. Həmin şəraitdə çox güman ki, HHTF molekulyar formada (H₂R) mövcud olur.

HXTF-HBTF-HYTF istiqamətində kompleksəmələgəlmə daha turş mühitə yerini dəyişir.



Şəkil 1. Titanın HXTF və AF ilə MLK-lərinin optik sıxlığının su fazasının pH-ından asılılığı.
 1. Ti [(HXTF)₂](AF₁H₂); 2. Ti [(HXTF)₂](AF₂H₂); 3. Ti [(HXTF)₂](AF₃H)₂; 4. Ti [(HXTF)₂](AF₄H)₂; 5. Ti [(HXTF)₂](AF₃H)₂.
 $C_{Ti(IV)}=2.5 \cdot 10^{-5}$ M; $C_{HXTF}=(1,0-1,2) \cdot 10^{-3}$ M ; $C_{AF}=(0,8-1,0) \cdot 10^{-3}$ M; KФК-2, $\lambda=440$ nm, $\ell=0.5$ sm.

Alınan analitik və fiziki-kimyəvi xarakteristikanın analizi göstərir ki, aminofenollar olan halda titanın MLK-lərinin əmələgəlmə və ekstraksiya şəraitinin optimal qiyməti pH-in daha yuxarı qiymətinə uyğundur. Azot atomunun alkil qrupu və hidroksil qrupunun protonu tərəfindən ekranlaşması (hidrogen rabitəsi) nəticəsində aminofenol molekulyarının Ti(IV)-HHTF anionuna birləşməsinə fəza çətinləşməsi yarađır.



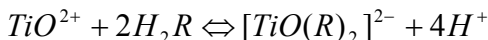
Mühitin pH-nın artırılması yəni turşuluğun azaldılması nəticəsində aminofenol molekulunda olan molekul daxili hidrogen rabitəsi qırılır və aminofenol kationu Ti (IV)-HHTF anionu ilə qarşılıqlı təsirdə olur.

Titan (IV) ionunun HHTF və Am ilə qarşılıqlı təsir nəticəsində sarı rəngli MLK əmələ gəlir. MLK-lərin maksimum işıq udması 430-460 nm dalğa uzunluğunda baş verir. Reagentlər 275-285 nm də maksimum işıq udduğundan, kompleks əmələgəlmə 155-180 nm batoxrom sürüşmə ilə müşahidə olunur. MLK alınması üçün HHTF-nin qatılığı $(1,2-1,5) \cdot 10^{-3}$ M, alınan anion kompleksin müxtəlifliqəndli kompleksə keçməsi üçün $(0,8-1,0) \cdot 10^{-3}$ M AF və 0,25- 0,75 M qatılıqda Am tələb olunur. MLK üçün optimal $V_{su} / V_{üzvi}$ kimi 5 / 5 – 100/5 müəyyən edilmişdir.

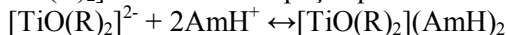
MLK əmələ gələn zaman tarazlıq 10-20 dəqiqə müddətində yaranır və ekstraksiyadan sonra optiki sıxlığı 48 saat sabit qalır. Titanın DFA, TFA və DAM kompleksləri kompleksəmələgətirici reagentin təbiətindən asılı olmayaraq eyni vaxtda əmələ gəlir, optiki sıxlığı 2 saat müddətində sabit qalır.

Ti(IV) ionların HHTF və Am ilə əmələ gətirdiyi MLK-də komponentlərin molyar nisbəti nisbi çıxım, düz xətt və tarazlığın yerdəyişməsi metodlarından istifadə edilmişdir. Bütün hallarda alınan nəticələr bir-birini təsdiq etmişdir. Belə ki, Ti(IV) : HHTF: Am = 1 : 2 : 2, AF₁, AF₂, AF₈ və AF₉ olduqda isə bu nisbət 1 : 2 : 1 kimi olmuşdur. Bu görünür həmin aminofenolların kompleksəmələgəlmədə iki dəfə protonlaşmış şəkildə iştirak etməsi ilə əlaqədardır.

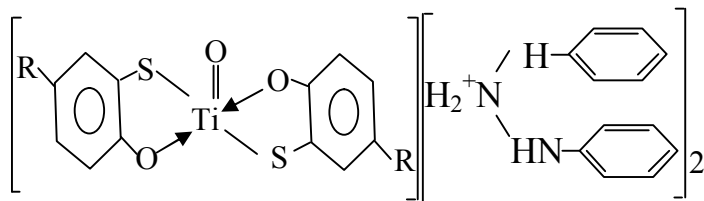
Ti(IV) ionu HHTF zəif turş mühitdə qarşılıqlı təsirdə olur. Turş mühitdə (pH 2,0-5,6) TiO²⁺ ion forması dominantlıq edir və MLK əmələ gələrkən H₂R molekulundan iki proton əvəz olunur. Deyilənlərə əsasən kompleksəmələgəlmə reaksiyasını aşağıdakı kimi ifadə etmək olar:



Əmələ gəlmiş $[TiO(R)_2]^{2-}$ ionu Am ilə qarşılıqlı təsirdə olur:



MLK – lərin ümumi formullarını aşağıdakı kimi göstərmək olar:



MLK-lər üzvi fazada polimerləşməyib monomer halındadır. Belə ki, MLK-lərin aqreqasiyasının orta qiyməti 0,97- 1,27 olmuşdur.

Titanı reekstraksiya etmək məqsədi ilə hidrogen-peroksid, ammonyak, turşu və qələvi məhlulundan istifadə edilmişdir. Reekstraksiyanın optimal şəraitində reekstraksiyaedici məhlulda ammonyakın qatılığı 0,25-0,35 M və ya pH 7,40-8,63 olmuşdur. Titanin HHTF və Am ilə MLK-ləri fərdi şəkildə ayrılmış və tərkib hissələrinə (Ti, Am, S, Cl, O, C, H) analiz edilmişdir. Element analizi komplekslərin spektrofotometrik üsulla tapılmış tərkibini təsdiq edir.

Titanın(IV) HHTF və Am ilə MLK-lərini bərk halda almaq üçün titanın (IV) HXTF və DFQ ilə MLK-lərini xloroformla ekstraksiya edib, müəyyən müddət saxladıqda qətrana bənzər kütlə alınmışdır. Həlledici kimi xloroform istifadə edildikdə monokristalın alınmayacağı məlum olduqda, həlledici dəyişdirilərək etil spirtindən istifadə edilmişdir. Optimal şəraitdə MLK alındıqdan sonra qızdırmaqla həlledicinin bir hissəsi buxarlandırılmış, sonra qatılaşmış məhlul müəyyən müddət sakit buraxılmışdır. Stəkanın dibində sarımtıl rəngli kristal əmələ gəlmişdir. Alınmış monokristalın quruluşu rəng quruluş analizində köməyi ilə müəyyən edilmişdir.

Assosiatın əmələ gəlməsində 2 difenilqvanidin 1 HXTF, 1 sulfat molekulu iştirak edib. Turş məhlulda proton difenilqvanidinin NH-qrupuna birləşərək onu protonlaşdırır. Nəticədə SO_4^{2-} və protonlaşmış difenilqvanidinin əmələ gətirdiyi assosiat yüksüz olur. I difenilqvanidin molekulunun NH qrupları (N(1), N(2)) sulfat ionunun iki oksigeni ilə hidrogen rabitəsi əmələ gətirir. Lakin II difenilqvanidin molekulunun NH- (N(5)) və protonlaşmış NH-qrupu (N(6)) sulfat ionunun oksigeni ilə hidrogen rabitəsi əmələ gətirir. Bundan əlavə HXTF molekulunun SH- və OH-qrupları ilə sulfat ionu arasında da hidrogen rabitəsi əmələ gəlir. Nəticədə assosiat 6 hidrogen rabitəsi nəticəsində yaranır.

Difenilqvanidin molekulunun biri müstəvi quruluşa, digəri isə müəyyən bucaq altında dönmüş vəziyyətdədir. Güman edirik ki, bu yuxarıda titan atomuna birləşən oksigen atomunun vəziyyəti ilə əlaqədardır. I difenilqvanidin molekulunda yaranan hidrogen rabitəsi simmetrik azot atomlarında əmələ gəldiyindən bu molekulu müstəvi şəkildə qalmağa “məcbur edir”. Lakin II dife-

nilquanidin molekulunda hidrogen rabitəsinin yaranması rabitədə iştirak edən N(5)H qrupuna simmetrik olan N(4) H-qrupu “sərbəst” qaldığından ona birləşən fenil qrupu dönmüş vəziyyət alır.

HXTF -in İQ-spektrindəki maksimumu 3480 sm^{-1} -ə yaxın olan $3200 - 3600 \text{ sm}^{-1}$ sahəsindəki, enli intensiv udma zolağı itir və $3000-3100 \text{ sm}^{-1}$ oblaslında enli zolağın meydana çıxması onu göstərir ki, hidrosil qrupu koordinasiya rabitənin əmələ gəlməsində ionlaşmış halda iştirak edir. HXTF-nin İQ-spektrində $2580-2600 \text{ sm}^{-1}$ sahəsindəki -SH qrupuna aid xarakterik udma zolağı itir. 1060 sm^{-1} sahəsindəki udma zolağı Ti=O qrupuna uyğun gəlir.

Titanın (IV) və HHTF ilə ikifazlı komplekslərinin pK_{SH} və $\lg\beta_{k,d}$ arasındakı korrelyasiya olduğu müəyyən edilmişdir. Bunun üçün 2- hidroksi-5- halogentiofenolların birinci dissosiasiya sabiti ilə onların titanla komplekslərinin şərti davamlılıq sabitləri müqayisə edilmişdir (şəkil 2) Bu müqayisə güman etmək olar ki, həqiqətə uyğundur. Belə ki, bütün halogentiofenollar eyni FAQ malikdir və titanla bütün hallarda eyni nisbətdə (Ti : HHTF = 1 : 2) kompleks birləşmə əmələ gətirir.

Bizim təəffiməzədən müəyyən edilmiş koorelyasiya titanın belə FAQ malik, lakin digər əvəzləyicisi olan tiofenollarla komplekslərinin davamlılığını proqnozlaşdırmağa imkan verər.

Reagentlərin FAQ-dan -SH qrupunun turşu-əsas xassəsilə pK_{SH} titanla analitik reaksiyaların pH_{50} arasındakı asılılığı müəyyən etmək üçün pK_{SH} və pH_{50} müqayisə edilmişdir. Yarımreaksiyanın pH-nın qiyməti (pH_{50}) $A=f(pH)$ qrafikindən tapılmışdır. pK_{SH} - pH_{50} koordinatlarında tapılmış xətti asılılıq aşağıdakı korrelyasiya tənliyi ilə ifadə olunur:

$$pK_{SH}^1 = 3,06 \cdot (pH_{50})^{1,25} \text{ və ya } pH_{50} = \left(\frac{pK_{SH}}{3,06} \right)^{0,81} \quad (1)$$

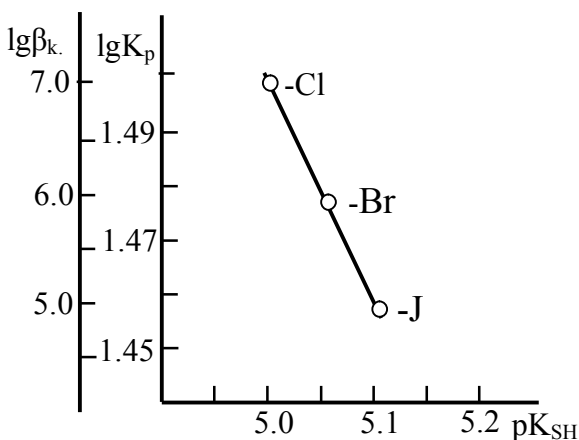
Reagentlərin kompleksmələgətirici qrupun turşu xassəsinə əsasən pK_{SH} , analitik reaksiyaların pH_{50} kəmiyyətini proqnozlaşdırın zaman (1) tənliyi hesablama üçün istifadə edilə bilər. Titanın R və Am ilə əmələ gətirdiyi MLK birləşmələrinin ekstraksiya (pK_{ex}) və tarazlıq (pK_p) sabitləri ilə kompleksmələgətirici reagentlərin birinci dissosiasiya sabitlərinin (pK_{SH}) müqayisəsi onlar arasında aşağıdakı tənliklə müəyyən olunan korrelyasiya asılılığının olduğu məlum olmuşdur (şəkil 2, cədvəl 2).

$$pK_{ex} = \frac{pK_{SH}^1 + 0,382}{0,818} \text{ və } \lg K_p = \left(\frac{pK_{SH}}{3,87} \right)^{1,476} \quad (2)$$

Cədvəl 2-də bir sıra Ti(IV)-HHTF-An komplekslərinin xarakteristikası verilmişdir.

Cədvəl 2. Titanın HHTF və An -lə əmələ gətirdiyi MLK -lərin fiziki – kimyəvi xarakteristikası

H ₂ R	pK_{SH}	pH ₅₀	lgK _p	pK _{ex}	lgβ _{k,d}
Cl	5,10	1,52	1,50	6,7	6,8
Br	5,05	1,50	1,48	6,6	5,9
J	5,00	1,48	1,45	6,5	4,8



Şəkil 2. Titanın (IV) R ilə ikifazlı komplekslərinin pK_{SH} - $lg\beta_{k,d}$ və pK_{SH} - lgK_t arasında korrelyasiya

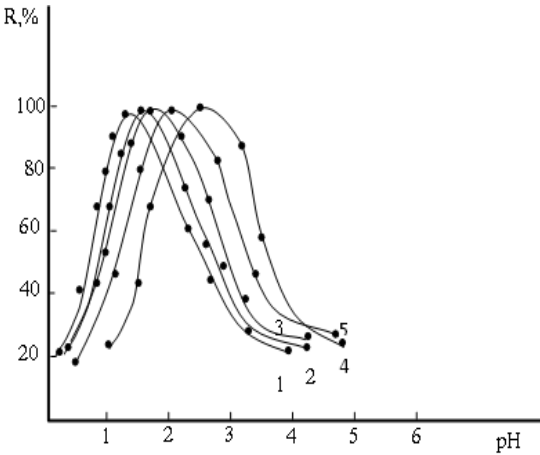
Dördüncü fəsildə isə titanın (IV) 2,6-ditiol-4-üçlübutilfenol və hidrofob aminlərlə müxtəlifliqandlı komplekslərinin əmələgəlmə və ekstraksiyası şəraiti verilmişdir. İlk təcrübələr nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, TI (IV) DTBF ilə qeyri-polyar üzvi həlledicilərdə həll olmayan davamsız sarı rəngli kompleks birləşmə əmələ gətirir. AB-17 anioniti və KU kationiti ilə təcrübələr göstərdi ki, titanın DTBF ilə kompleksi anion xarakterə malikdir.

Sistemə hidrofob aminlərin daxil edilməsi ilə intensiv sarı-narıncı rəngli komplekslər üzvi fazaya keçir. Hidrofob aminlərin turş məhlullarda vəziyyətini və titan (IV)-hidroksiditiolfenolyat kompleksinin anion xarakterə malik olduğunu nəzərə alaraq, belə nəticəyə gəlmək olar ki, bu zaman ion-assosiat tipli müxtəlifliqandlı kompleks birləşmələr əmələ gəlir.

Məlum olmuşdur ki, Ti (IV) üçün optimal turşuluq pH = 1,1-3,6 qiymətinə uyğun gəlir. (şəkl.3) Komplekslərin ekstraksiyası üçün ən yaxşı ekstragent

xloroform, dixloretran və xlorbenzoldur. Sonrakı təcrübələrdə ekstragent kimi xloroformdan istifadə edilmişdir (97,6-98,9%).

Müxtəlifliqandlı komplekslərin optimal şəraitdə işıqudma spektri çıxarılmışdır. Müxtəlifliqandlı komplekslərin maksimum işıqudması 425-470 nm-də müşahidə edilir. Həmin şəraitdə DTBF 280 nm-də işıqudmaya malik olur. Beləliklə, kompleksəmələgəlmə 145-190 nm batoxrom sürüşmə ilə baş verir. (şək.4)



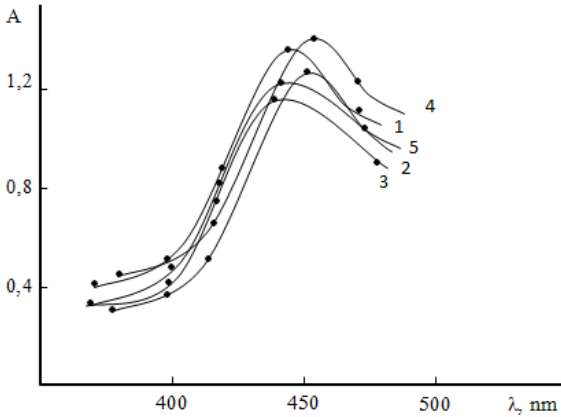
Şəkil 3. Titan (IV) DTBF-Am komplekslərinin ekstraksiya dərəcəsinin pH-dan asılılığı. 1. Ti (IV)-DTBF-Qu; 2. Ti (IV)-DTBF-DFQ; 3. Ti (IV)-DTBF-TFQ; 4- Ti (IV)-DTBF-BA; 5- Ti (IV)-DTBF-An;

$C_{Ti(IV)} = 4,16 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $C_{Am} = (0,80-0,88) \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $C_{DTBF} = (1,0-1,2) \cdot 10^{-3} \text{ M}$; KFK-2, $\ell = 0,5 \text{ sm}$

Müxtəlifliqandlı komplekslərin tam alınması üçün DTBF-nin qatılığı $(0,96-1,12) \cdot 10^{-3} \text{ M}$ olmalıdır. Alınan anion kompleksin müxtəlifliqandlı kompleksə keçməsi üçün $0,88 \cdot 10^{-3} - 0,35 \text{ M}$ Am tələb olunur. Aminlərin qatılığının sonrakı artımı komplekslərin əmələ gəlməsinə demək olar ki, heç bir təsir etmir. Komplekslərin əmələ gəlməsi və ekstraksiyasına su və üzvi fazaların həcmələrinin təsiri öyrənilmişdir. $V_{su} / V_{üzvi}$ optimal nisbətinin 110/5-ə qədər artırılması ekstraksiyaya çox az təsir göstərir ki, bu da titanın Ti (IV)-DTBF-Am müxtəlifliqandlı kompleksləri şəklində məhlullardan qatılaşdırılmasına imkan verir

Titanın (IV) DTBF və hidrofob aminlərlə kompleksləri komponentlər əlavə edildikdən 15 dəqiqə sonra intensiv rəngə malik olurlar və 2 sutkadan çox müddətdə optik sıxlıqları dəyişməz qalır. Zəif qızdırma şəraitində kom-

plekslərin əmələ gəlməsi sürətlənir. Ekstraksiyadan sonra ağzi bağlı sınaq şüşələrində komplekslərin optik sıxlığı bir aya yaxın müddətdə demək olar ki, dəyişmir.



Şəkil 4. Müxtəlifliqandlı komplekslərin elektron spektri

1- Ti (IV)-DTBF-AF₁; 2- Ti (IV)-DTBF-AF₂; 3- Ti (IV)-DTBF-AF₁₁; 4- Ti (IV)-DTBF-AF₁₀; 5- Ti (IV)-DTBF-AF₃;

$C_{Ti(IV)} = 4,16 \cdot 10^{-5} M$; $C_{DTBF} = (1,0-1,2) \cdot 10^{-3} M$; $C_{AF} = (0,88-0,92) \cdot 10^{-3} M$, SF-26, $\ell = 1 \text{ cm}$.

Komplekslərin alınmasına reagentlərin çox artıq miqdarı lazım gəldiyindən onun tərkibində komponentlərin stexiometrik nisbəti tarazlığın yerdəyişməsi nisbi çıxım və Asmusun düz xətt metodları ilə müəyyən edilmişdir ki, Ti (IV): DTBF : Am nisbəti 1 : 2 : 2 kimidir. AF₁, AF₂ və AF₁₁ olduqda isə bu nisbət 1 : 2 : 1 kimi olmuşdur. Bu görünür AF₁, AF₂ və AF₁₁ aminofenollarının kompleksəmələgəlmədə iki dəfə protonlaşmış şəkildə iştirak etməsilə əlaqədardır.

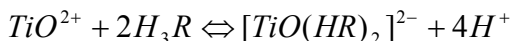
Ti(IV)-DTBF-DFQ kompleksində titanın (IV) liqandlarla rabitəsinin xarakteri ayrılmış kompleksin və difenilquanidinin infraqırmızı spektroskopik analiz vasitəsilə dəqiqləşdirilmişdir. DTBF-nin spektrində 2600 sm⁻¹ obastında aydın ifadə olunan zolağın Ti (IV)-DTBF-DFQ kompleksinin spektrində itməsi və 2590-2540 sm⁻¹ oblastında az intensivlikli iki udma zolağının yaranması onu göstərir ki, kompleksəmələgəlmədə -SH qruplarından biri iştirak edir. 3200-3600 sm⁻¹ oblastda 3450 sm⁻¹-də maksimuma malik zolağın itməsi və 3050-3150 sm⁻¹ oblastında enli zolağın yaranması göstərir ki, hidrosil qrupu koordinasiya rabitəsinin yaranmasında ionlaşmış halda iştirak edir 1030 sm⁻¹ sahəsindəki udma zolağı Ti=O qrupuna uyğun gəlir.

Titanın ayrılması məqsədilə komplekslərin parçalanması üçün reekstragent kimi turşu və qələvi məhlulları, habelə ammonyak məhlulu və hidrogenperoksid istifadə olunmuşdur. Aparılan tədqiqatlar göstərdi ki, mineral turşularla hidrogen-peroksid qarışığı ən yaxşı reekstraksiyaedici xassələrə malik olur. 98-99% reekstraksiya üçün üzvi fazanı eyni həcmdə perhidrol və 0,3 M HCl turşusunun (və ya 0,8 M H₂SO₄) 1:1 nisbətində qarışığı ilə qarışdırıb çalxalamaq lazımdır. Bu zaman reekstraksiya dərəcəsi 99,2% təşkil edir.

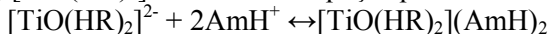
Titanın (IV) DTBF və aminlərlə (Am) müxtəlifliqandlı kompleksləri fərdi şəkildə ayrılmış və Ti, S, O, H, C miqdarı da tapılmışdır.

Nazarenko metodu ilə müəyyən edilmişdir ki, titan bir DTBF molekulundan iki H atomu sıxışdırıb çıxarır və kompleksin tərkibinə TiO²⁺ ionu şəkildə daxil olur.

Deyilənlərə əsasən kompleksmələgəlmə reaksiyasını aşağıdakı kimi ifadə etmək olar:



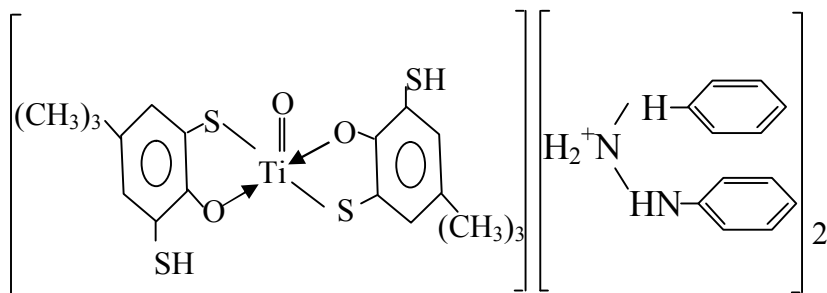
Əmələ gəlmiş [TiO(HR)₂]²⁻ ionu Am ilə qarşılıqlı təsirdə olur:



Titanın (IV) DTBF və aminlərlə kompleksləri üzvi fazada polimerləşməyib, monomer formada olurlar $\gamma = (1,05-1,08)$.

Spektrofotometrik metodlarla komplekslərin molyar işıqudma əmsalı, davamlılıq sabitləri, tarazlıq sabitləri, tarazlıq və ekstraksiya sabitləri hesablanmışdır(cədvəl 3).

Ti(IV)-DTBF-DFQ kompleksinin formulunu aşağıdakı kimi göstərmək olar:



Titanin (IV) HHTF, DTBF və hidrofob aminlərlə ekstraksiyalı - fotometrik təyini

Titanın (IV) HHTF, DTBF və hidrofob aminlərlə MLK-lərinin əmələgəlmə və ekstraksiya şəraitinin tədqiqi, bir sıra fiziki-analitik, kimyəvi parametrlərinin hesablanması göstərdi ki, alınan komplekslər bir sıra yüksək həssaslığa və seçiciliyə malik metodların işlənməsinə imkan verir. Titanın (IV) HHTF, DTBF və Am ilə təyininin ən kiçik kvadratlar metodu ilə hesablanmış dərəcəli əyri tənlikləri, Ber qanununa tabe olma intervalı və digər parametrləri cədvəl 3-də verilmişdir.

Bəzi metal ionlarının, anionların və pərdələyici maddələrin titanın ekstraksiyalı-fotometrik təyininə maneçilik təsiri öyrənilmişdir. İlk təcrübələrdən məlum olmuşdur ki, Fe (III) , Hg(II) , Cu (II) və Cr (III) ionlar titanın təyininə mane olur. Ancaq əvvəlcədən məhlula göstərilən ionların reduksiyasını təmin edən maddələr, məsələn natrium-tiosulfat daxil edilərsə, onların maneçiliyi aradan qaldırılır. Molibden və volframın maneçiliyi məhlula müvafiq olaraq sink kompleksinat və oksalat turşusu əlavə edilməklə aradan qaldırılmışdır. Titanın təyininə qələvi, qələvi torpaq metalları, NTE və F^- , Cl^- , SCN^- , SO_4^{2-} ionlarının artıq miqdarı mane olur.

Hazırda titanın fotometrik təyini üçün təklif edilmiş reagentlərdən bir çoxu titanın analitik praktikasında geniş yayılmamışdır. Polifenollar: pirokatexin, tayron, xromotrop turşusu və 2,7-dixlorxromotrop turşusu az həssasdırlar (minimum təyin etmə həddi 0,1 -0,3 mkq/ml). Reagentlər havada asan oksidləşirlər. Tiazolilazopirokatexinin, tiazolilazorezorsinin, habelə hidrokсам turşusunun BFQA, TFQA törəmələrinin az həll olması üzvi həlledicilərin-aseton, dioksan, metanol, xloroform və s. tətbiqini tələb edir.

Titanın analitik kimya praktikasında diantiprilmetan daha çox əhəmiyyət kəsb edir. Diantiprilmetan 0,5-4,0 M HCl məhlulunda titan (IV) ilə qarşılıqlı təsirdə olan seçici reagentlər qrupuna daxildir. Ancaq tarazlığın gec yaranması (45-60 dəq) və reagentin suda pis həllolması onunla işi çətinləşdirir. Deməli titanın fotometrik təyini üçün yeni analitik reagentlərin axtarışı həmişə olduğu kimi indi də aktualdır.

Cədvəl 4-də titanın R-An, Man və Dan ilə MLK şəkilində təyini metodlarının bir sıra fiziki, kimyəvi, optik və analitik xarakteristikaları, titanın təyində geniş yayılmış xromotrop turşusu - tributilamin və tayron-tributilamin metodları ilə müqayisə edilmişdir. Göründüyü kimi titanın HXTF-An və HXTF- DAn ilə MLK şəkilində təyini metodikaları əsas spektrofotometrik göstəricilərinə görə mövcud metodikalardan daha həssasdır. Titanın tayron və tributilamin, xromotrop turşusu və tributilaminlə təyininə Fe(III), V (V),

Cədvəl 3. Titanın (IV) ionların HHTF, DTBF və hidrofob aminlərlə müxtəlifliqandlı komplekslərinin əmələgəlmə şəraiti, bəzi fiziki - kimyəvi, optik və analitik xassələri.

Birləşmələr	Əmələgəl mə pH - 1	Optimal pH	Qatılıq, M		λ, nm	ε·10 ⁻⁴	lgK _t	lg k _{ek}	Ber qanununa tabellema intervalı, mkq/ml	y = a + bx
			C _R , M·10 ⁻³	C _{Am} , M·10 ⁻³						
[TiO(HXTF) ₂](AnH) ₂	1,1-4,7	3,2-4,2	1,04	0,35	460	3,45	4,03	7,5	0,02-15	0,029+0,09x
[TiO(HXTF) ₂](MAnH) ₂	0,2-5,1	3,6-4,8	1,05	0,26	455	3,63	4,02	7,34	0,02-12	0,039+0,0087x
[TiO(HXTF) ₂](DAnH) ₂	0,5-6,2	3,6-5,4	1,03	0,30	450	3,70	4,01	7,32	0,02-11	0,04+0,0086x
[TiO(HXTF) ₂](DFQH) ₂	1,5-6,7	2,3-4,7	0,94	0,38	445	3,20	6,57	7,98	0,02-19	0,015+0,0107x
[TiO(HXTF) ₂](BAH) ₂	2,1-6,7	3,5-6,1	0,85	0,43	435	3,5	5,56	9,43	0,02-17	0,025 + 0,0132x
[TiO(HXTF) ₂](AΦ ₆ H) ₂	2,6-6,9	3,8-5,3	1,06	0,80	448	3,4	6,88	9,60	0,4-19	0,016 + 0,0152x
[TiO(HXTF) ₂](AΦ ₈ H ₂)	2,4-6,3	3,8-5,2	1,2	0,87	453	3,5	4,31	9,29	0,02-12	0,016 + 0,014x
[TiO(HBTF) ₂](AnH) ₂	3,1-6,4	2,0-3,5	1,12	0,35	445	3,42	4,48	7,4	0,02-12	0,02+0,013x
[TiO(HBTF) ₂](MAnH) ₂	3,5-6,9	2,2-4,2	1,04	0,30	430	3,48	4,6	7,5	0,02-11	0,016+0,0108x
[TiO(HBTF) ₂](DAnH) ₂	3,6-7,1	2,4-4,9	1,12	0,20	455	3,54	4,82	7,3	0,02-13	0,02+0,014x
[TiO(HBTF) ₂](m-TolH) ₂	2,6-6,9	2,3-4,1	0,95	0,27	440	3,0	4,30	6,54	0,02-16	0,016+0,0108x
[TiO(HBTF) ₂](QUH) ₂	2,7-6,5	3,1-4,1	0,88	0,35	448	3,43	6,21	8,34	0,02-20	0,025 + 0,0132x
[TiO(HYTF) ₂](AnH) ₂	0,6-6,9	1,5-4,3	1,12	0,35	436	3,40	4,45	7,3	0,02-19	0,020 + 0,0130x
[TiO(HYTF) ₂](MAnH) ₂	1,2-6,5	1,7-4,4	1,04	0,30	455	3,45	4,54	7,3	0,02-18	0,014 + 0,0156x
[TiO(HYTF) ₂](DAnH) ₂	1,4-6,3	1,8-4,5	1,06	0,80	446	3,60	4,7	7,3	0,02-18	0,015 + 0,0124x
[TiO(DTBF) ₂](p-Cl-AnH) ₂	1,8-4,2	2,4-3,8	0,96	0,35	465	2,26	6,40	12,80	0,02-12	0,082+0,012x
[TiO(DTBF) ₂](AF ₁₁ H ₂)	1,2-3,8	1,8-3,4	1,08	0,92	450	3,2	6,78	9,11	0,02-12	0,019+0,013x
[TiO(DTBF) ₂](AF ₁₀ H ₂)	1,7-4,0	2,2-3,6	1,12	0,88	465	3,4	7,18	12,90	0,1-12	0,052+0,013x
[TiO(DTBF) ₂](AF ₃ H) ₂	1,0-3,6	1,5-3,2	1,08	0,92	430	3,1	6,74	12,92	0,2-12	0,009+0,0122x
[TiO(DTBF) ₂](AF ₁₂ H ₂)	1,0-3,8	1,6-3,4	1,12	0,88	470	3,5	7,29	12,48	0,1-14	0,0088+0,0144x
[TiO(DTBF) ₂](AF ₆ H) ₂	1,1-3,9	1,8-3,3	1,12	0,92	440	3,2	6,82	12,67	0,5-12	0,0038+0,0132x

V(V), Mo(VI), Cr(VI) və W(VI) ionları mane olur. Həmin ionlar (Cr(VI)-dan başqa) titanın R və Am ilə MLK şəkilində təyininə də mane olur. Həmin ionları daha davamlı rəngsiz komplekslərə keçirməklə maneçiliyi aradan qaldırılır.

Cədvəl 4. Titanın (IV) təyini metodikalarının müqayisəli xarakteristikası.

Metodika	pH (optimal)	λ , nm	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	Ber-qanununa tabe olma intervalı, mkq/ml	Me:R:L
Tayron+tributilamin	4,0-5,5	380	1,5	-	1:3:5
Xromotrop turşusu +tributilamin	4,5-5,0	425	2,70	-	1:2:4
Diantiprilmetan	0,5-4,0 M HCl	390	1,80	0,01-1,0	
Tayron	4,3-9,6	410	1,00	0,3- 3,0	
Dixlorxromotrop turşusu	1,0-2,0	490	0,80	0,1-5,0	
Xromotrop turşusu	1,0-4,0	470	1,20	0,1-4,0	
HXTF+An	2,0-3,5	460	3,45	0,02-14	1:2:2
HXTF+MAn	2,2-4,2	455	3,63	0,02-15	1:2:2
HXTF+DAn	2,4-4,9	450	3,70	0,02-16	1:2:2
HBTF+An	3,2-4,2	445	3,42	0,02-14	1:2:2
HBTF+MAn	3,6-4,8	430	3,48	0,02-15	1:2:2
HBTF+DAn	3,6-5,4	455	3,54	0,02-14	1:2:2
HYTF+An	3,8-5,2	442	3,40	0,02-12	1:2:2
HYTF+MAn	4,0-5,6	428	3,45	0,02-13	1:2:2
HXTF+DAn	3,9- 5,3	435	3,60	0,02-17	1:2:2
DTBF+ An	1,3-2,8	430	2,60	0,05-10	1:2:2
DTBF+mAn	1,4-3,0	435	2,70	0,1-12	1:2:2

Titanın (IV) R və Am ilə dəqiqlik və seçiciliyi ilə fərqlənən, təkrarlanan və səhii nəticələr almağa imkan verən ekstraksiyalı-fotometrik təyini üsulları işlənmiş və bir-biri ilə müqayisə edilmişdir. Seçilmiş ən etibarlı üsullar mürəkkəb sənaye obyektlərində (nikel əsaslı ərintidə (CO 317), alüminium əsaslı ərintidə, silikosirkonium ərintisində (CO 270), metallik alüminiumda, müxtəlif markalı poladda (127^a, 218, 52-2), süni qarışıqda və alunitdə titanın miqdarının təyininə tətbiq edilmişdir (cədvəl 5-6).

Cədvəl 5. Titanın(IV) HBTF və AF₃ ilə MLK şəkilində təyininin nəticələri. ($n=5, P=0,95$)

Standart nümunənin markası	Ti (IV) miqdarı,%		$x \pm \frac{t_{\alpha} S}{\sqrt{n}}$
	Pasportla	Tapılmışdır, \bar{X}	
Ərinti CO 317	2,67	2,66	$2,66 \pm 0,02$
Alüminium əsaslı ərinti	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$(2,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$
Ərinti CO 270	1,62	1,58	$1,58 \pm 0,06$
Polad 127 ^a	0,09	0,08	$0,08 \pm 0,04$
Polad 218	0,34	0,35	$0,35 \pm 0,02$
Polad 52-2	0,57	0,57	$0,57 \pm 0,03$
Alunit		0,41	$0,41 \pm 0,02$

Cədvəl 6. Titanın süni qarışıqda və metallik alüminiumda təyininin nəticələri ($n = 3, p = 0,95$)

Metodika	$\bar{X}, \%$	$S_{\bar{x}}$	S_r	$\varepsilon_{0,95}$	$\frac{\varepsilon \cdot 100}{\bar{x}}$
Süni qarışıq (0,5% Ti)					
Tayron+tributilamin	0,53	0,212	0,0016	0,004	0,304
HBTF + An	0,52	0,156	0,0012	0,003	0,228
HBTF + MAn	0,52	0,156	0,0012	0,003	0,228
HBTF + DAn	0,53	0,102	0,0008	0,002	0,130
DTBF+An	0,52	1,56	0,05	0,67	1,29
DTBF+mAn	0,52	1,56	0,05	0,67	1,29
DTBF+dAn	0,51	1,02	0,03	0,44	0,86
Metallik alüminiumda titanın təyininin nəticələri (Ti - $2,4 \cdot 10^{-2}\%$).					
Tayron+tributilamin	0,024	0,94	0,7	0,405	1,71
Xromotrop turşusu +tributilamin	0,024	0,96	0,7	0,410	1,73
DTBF+An	0,0245	0,73	0,5	0,314	1,28
DTBF+mAn	0,0244	0,97	0,7	0,417	1,71
DTBF+dAn	0,0236	0,94	0,5	0,405	1,71
DTBF+AF ₁₀	0,0243	0,64	0,5	0,294	1,21

NƏTİCƏLƏR

1. HXTF, HBTF, HYTF və ditiofenolların nümayəndəsi olan DTBF sintez edilmiş və titanın (IV) təyininə tətbiq edilmişdir. Sintez edilmiş birləşmələrin quruluşu rentgen-struktur analiz, NMR və İQ-spektroskopiya üsulları ilə dəqiqləşdirilmişdir. Potensiometrik üsulla reagentlərin dissosiasiya sabiti təyin edilmiş və dissosiasiya sabitləri əsasında paylama diaqramı qurulmuşdur. Spektrofotometrik üsulla bir sıra aminofenolun protonlaşma sabiti hesablanmışdır.

2. Titanın HHTF, DTBF və hidrofob aminlərlə komplekslərinin əmələ gəlmə və ekstraksiya şəraiti müəyyən edilmişdir. Komplekslərin ekstraksiyası susuz həlledicilərlə aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, ən yaxşı ekstragent xloroform, dixloretan və xlorbenzoldur. Komplekslər turş mühitdə əmələ gəlir və ekstraksiya olunur. Komplekslərin maksimum optik sıxlığı $\text{pH} = 1,3-6,1$ qiymətinə uyğun gəlir.

3. Alınan komplekslər yüksək işıqdurma əmsalına malikdirlər $(2,3-3,7) \cdot 10^4$. Komplekslərin maksimum işıqdmaları 425-470 nm-ə uyğun gəlir. Kompleksəmələgəlmə zamanı batoxrom sürüşmə 145-190 nm təşkil edir.

4. Müxtəlifliqandlı komplekslərin davamlılığına su fazasının həcmi-nin, ekstraksiyadan əvvəl və sonra vaxtın təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, su fazasının həcmi 100 ml-ə qədər artırıqda komplekslərin xloroformla ekstraksiyasına mənfi təsir etmir. Titanın(IV) HHTF, DTBF və hidrofob aminlərlə kompleksləri komponentlər əlavə edildikdən 15 dəqiqə sonra intensiv rəngə malik olurlar və 2 gündən çox müddətdə optik sıxlıqları dəyişməz qalır. Ekstraksiyadan sonra ağzı bağlı sınaq şüşələrində komplekslərin optik sıxlığı bir aya yaxın müddətdə demək olar ki, dəyişmir.

5. Asmusun düz xətt, nisbi çıxım və tarazlığın yerdəyişməsi metodları ilə komplekslərdə komponentlərin stexiometrik nisbəti Ti (IV): HHTF (DTBF): $A_m=1 : 2 : 2$ kimi müəyyən edilmişdir. AF_1, AF_2, AF_8, AF_9 və AF_{11} istifadə etdikdə Ti (IV): HHTF (DTBF): $A_m=1 : 2 : 1$. Bu aminofenollar kompleksin tərkibinə iki dəfə protonlaşmış şəkildə daxil olur.

6. Spektrofotometrik metodlarla titanın kompleksəmələgətirici ion formasının TiO^{2+} ionu olduğu və bir reagent molekulundan iki proton sıxışdırıb çıxardığı müəyyən edilmişdir. Kompleksəmələgəlmə zamanı Ti (IV) ionları iki HHTF və ya DTBF molekulu ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq suda həll olan anion komplekslər əmələ gətirir ki, onlar da 2 protonlaşmış hidrofob amin molekulu ilə assosiasiya olunur.

7. Komplekslər bərk halda alınaraq İQ-spektroskopiya, element və termiki analiz metodu ilə tərkibi, quruluşu və xassəsi müəyyən edilmişdir. Məlum olmuşdur ki, Ti (IV) HHTF və ya DTBF molekulunun -SH qrupunun S atomu ilə kimyəvi, -OH qrupunun O atomu ilə koordinasiya rabitə ilə birləşmişdir.

8. Titanın HHTF, DTBF və hidrofob aminlərlə ekstraksiyalı-spektrofotometrik təyininə kənar ionların təsiri öyrənilmiş, V (IV), Fe(III), Cu (II), Cd(II), Mo(VI), W(VI), Cr(VI), Nb(V), Ta(V), Mn(II), Hg(II) və s. ionlarının maneçiliyi pərdələyicilərdən istifadə etməklə (NaF, tiokarbamid, askorbin turşusu və s.), ekstraksiyanın tətbiqi və turşuluğu dəyişməklə aradan qaldırılmışdır.

9. Alınmış nəticələr əsasında titanın təyini üçün effektiv, ekspress, həssas və seçici yeni ekstraksiyalı-fotometrik metodikalar işlənib hazırlanmışdır. İşlənmiş metodikaların titanın təyini üçün məlum fotometrik metodikalarla müqayisəsi təklif edilən metodikaların daha həssas və dəqiq olduğunu göstərir. İşlənmiş metodikalar müxtəlif markalı poladlarda, metallik alüminiumda, süni qarışıqda və alunitdə titanın təyininə tətbiq edilmişdir. Nəticələr statistik işlənmişdir.

Dissertasiyanın nəticələri aşağıdakı işlərdə nəşr edilmişdir

1. Вердизаде Н. А., Залов А. З., Кулиев К. А., Абаскулиева У. Б., Ибрагимов Г. И. Новый вариант окситиофенолятного определения титана / Всероссийская конференция «Химический анализ». Москва, РАН. 2008. С.97.
2. Вердизаде Н. А., Залов А. З., Абаскулиева У. Б. Исследование и аналитическое применение комплекса титана с 2-окси-5-бромтиофенолом и гидрообными аминами / Материалы научной конференции «Органические реагенты в аналитической химии», посвященной 95-летию проф. Вердизаде А. А. АГПУ. Баку. 2009. С. 118-120.
3. Вердизаде Н. А., Кулиев К. А., Ширалиева С. М., Абаскулиева У. Б., Сардарлы А. М. Спектрофотометрическое определение титана (IV) с 2,6-дитиол-4-третбутилфенолом и бензиламином / Материалы научной конференции «Органические реагенты в аналитической химии», посвященной 95-летию проф. Вердизаде А. А. АГПУ. Баку. 2009. С. 115.
4. Абаскулиева У. Б. Экстракционно-фотометрическое определение титана (IV) с 2-окси-5-бромтиофенолом и N,N-диметиланилином / Материалы научной конференции «Органические реагенты в аналитической химии», посвященной 95-летию проф. Вердизаде А. А. АГПУ. Баку. 2009. С. 86

5. Verdizadə N.A., Zalov Ə. Z, Quliyev K. Ə., Abasquliyeva U. B., S. M. Şirəliyeva. Titanın (IV) 2-oksi-5-xlorfiofenol və anilinlə əmələ gətirdiyi kompleksin ekstraksiyalı-spektrofotometrik tədqiqi / Pedaqoji Universitet Xəbərləri. Təbiət elmləri seriyası. 2009. №2, S.17.
6. Abasquliyeva U. B. Oksibromfiofenol titan üçün analitik reagent kimi / Aspirantların və gənc tədqiqatçıların XIII Respublika elmi konfransının materialları. Bakı-2009 S.30-31.
7. Verdizadə N.A., Quliyev K. Ə., Abasquliyeva U. B., Kərimov T. M.. Alunitdə titanın təyini / «Kimya və ekologiyanın problemləri», H. Əliyevin 86-cı ildönümünə həsr olunmuş Respublika konfransı, ADPU-2009. S. 84-85.
8. Verdizadə N.A., Zalov Ə. Z, Quliyev K. Ə., Abasquliyeva U. B., Kərimov T. M. Ekstraksiyalı-spektrofotometrik üsulla titanın neftdə təyini / BDU-nun 90, kimya fakültəsinin 75 illik yubileyinə həsr olunmuş IV respublika elmi konfransı «Kompleks birləşmələr kimyası» (BDU), Bakı-2009. S. 95-96
9. Вердизаде Н. А., Магеррамов А. М., Залов А. З., Абаскулиева У. Б. Спектроскопическое исследование разнолигандного комплекса титана (IV) с 2-окси-5-бромфенолом и гуанидином / Материалы международной научной конференции, посвященной 90-летию юбилею БГУ. Баку. 2009. С. 323.
10. Вердизаде Н. А., Залов А. З., Абаскулиева У. Б. 2-Гидрокси-5-бромфенол аналитический реагент для экстракционно-фотометрического определения титана (IV) // Azərb. kimya. jurnalı., Bakı, Elm. №2, 2010. С. 75-79.
11. Verdizadə N. A., Zalov Ə. Z., Məhərrəmov A. M., Abbasquliyeva U. B. Titanın (IV) 2-hidroksi-5-xlorfiofenol və hidrofob aminlərlə kompleks əmələ gətirməsinin ekstraksiyalı-spektrofotometrik tədqiqi // Azərb. Kimya jurnalı., Bakı, Elm. №3, 2010. 20-23 s.
12. Вердизаде Н. А., Магеррамов А. М., Залов А. З., Абаскулиева У. Б., Ибрагимов Г. И. Экстракция разнолигандного комплекса титана (IV) с 2-гидрокси-5-бромфенолом и N, N-диметиланилином // IV Международная конференция «Экстракция органических соединений» Воронеж: ВГТА, 2010. С.174.
13. Вердизаде Н. А., Залов А. З., Абаскулиева У.Б. Экстракционно-спектрофотометрическое определения титана (IV) с 2-гидрокси-5-бромфенолом и n-толуидином / H.Əliyevin anadan olmasının 87-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların IV Respublika elmi konfransının materialları, Bakı 2010 С.98-99
14. Кулиев К. А., Вердизаде Н. А., Магеррамов А. М. Абаскулиева У.Б. Искендеров М. Г. Экстракция титана (IV) в виде РЛК с 2,6-дитиол-4-

- трет*-бутилфенолом и пиридином / Мат. IV Межд. Конф Экстракция органических соединений. ЭОС-2010. Воронеж, ВГТА, 2010. С.175.
15. Вердизаде Н. А., Залов А. З., Кулиев К. А., Абаскулиева У. Б. Спектроскопическое исследование разнолигандных комплексов титана (IV) с 2-окси-5-бромтиофенолом и гидрофобными аминами // “Kimya problemləri”, Bakı, AMEA, 2011, №1, s. 303-309.
 16. Abasquliyeva U. B/ Titanın (IV) 2-hidroksi-5-bromtiofenol və o-tolidinlə ekstraksiyalı-spektrofotometrik təyini // Doktorantların və gənc tədqiqatçıların XV Respublika elmi konfransının materialları. Bakı-2011 S. 43
 17. Вердизаде Н. А., Кулиев К. А., Абаскулиева У. Б. Спектрофотометрическое исследование комплексов титана (IV) с 2,6-дителиол-4-*трет*-бутилфенолом и аминофенолами // Известия ВУЗов» Химия и химич. Технология. 2011. № 10. С. 31-35.
 18. Вердизаде Н. А., Залов А. З., Абаскулиева У. Б. Спектрофотометрическое определение титана в металлическом алюминии // Материалы V республиканской научной конференции «химия координационных соединений», БГУ. Баку. 2012. с.18-20
 19. Вердизаде Н. А., Кулиев К. А., Абаскулиева У. Б. Спектрофотометрическое определение титана с 2,6-дителиол-4-*трет*-бутилфенолом и гидро-фобными аминами. // Известия ВУЗов» Химия и химич. технология. 2012. Т. 55. № 9. s. 22-27
 20. Вердизаде Н. А., Залов А. З., Абаскулиева У. Б. Определение титана в искусственной смеси содержащей титана, ванадий, алюминий и железо / Ümummilli Lider Heydər Əliyevin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş “Ekoloji problemlər və ekoloji təhsil ” Respublika elmi konfrans. Bakı-ADPU-2013. С. 114 .
 21. Залов А. З., Вердизаде Н. А., Абаскулиева У. Б. Экстракционно-фотометрическое определение титана (IV) гидроксигалогенпроизводными тиофенола и аминофенолами // Извест. высших учебных заведений. Се-рия: Химия и химическая технология. Иванов. 2012 Т.55. № 10. S. 23-29
 22. Абаскулиева У. Б. Экстракционно-фотометрическое определение титана с 2,6-дителиол-4-трет-бутилфенолом и 2 (N, N-диметиламинометил)-4-хлорфенолом / Материалы XVIII научной конференции докторантов и молодых исследова-телей . Баку. 2013. С. 37.
 23. Вердизаде Н. А., Залов А. З., Абаскулиева У. Б. Новрузова Н. А. 2-гидрокси-5-иодтиофенол аналитический реагент экстракционно – фотометрического определения титана (IV) / Материалы научной конференции, посвященной 105-летию академика М. Ф. Нагиева. Баку. 2013. НАНА, институт ПХ. С. 209-211
 24. Вердизаде Н. А., Кулиев К. А., Абаскулиева У. Б., Мамедова Н. Г. Изучение реакции комплексообразования титана (IV) с 2,6-дителиол-4-

- трет*-бутилфенолом и 2 (N, N-диметиламинометил)-4-хлорфенолом / Третья всероссийская научная конференция (с международным участием): “Успехи синтеза и комплексообразования”. М. 2014 г. С.115
25. Залов А. З., Вердизаде Н. А., Абаскулиева У. Б., Сулейманова Г. С., Мамедова Р.А. Изучение реакции комплексообразования титана (IV) с гидроксигалогенпроизводными тиофенола и гидрофобными аминами / Спектроскопия координационных соединений. Тезисы докладов XI Международной конференции. Спектроскопия координационных соединений г. Туапсе, 2014 г. с. 42.
 26. Quliyev K.Ə., Şirəliyeva S.M., Abasquliyeva Ü.B., Titanın (VI) 2,6-ditiol-4 –üçlübutilfenol və 2,6 - (N,N-dimetilaminometil)-4-bromfenolla kompleksi-nin spektrofotometrik tədqiqi / Professor A.Ə.Verdizadənin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş “Üzvi reagentlər analitik kimyada “ II Respublika konfransı. Bakı.
 27. Magerramov A. M., Verdizade N. A., Zalov A. Z., Abaskuliyeva U. B. Spectrophotometric determination of titan (IV) with 2-hydroxyl - 5 - iodothiophenol and hydrophobic amins // European Journal of Analytical and Applied Chemistry. № 1 2015.p.27-34.

Абаскулиева Ульвия Балабек кызы

Исследование комплексов титана (IV) с азот и серосодержащими лигандами и их применение в фотометрическом анализе

РЕЗЮМЕ

В целях поиска эффективных органических реагентов для определения титана нами по известной методике синтезированы 2-гидроксо-5-галогентиофенолы (ГТТФ) и 2, 6-дителиол-4-третбутилфенол (ДТБФ), изучены их некоторые физико-химические свойства. Полученные реагенты идентифицированы методами элементного анализа, газожидкостной хроматографии, ИК- и ЯМР-спектроскопии. Определены константы диссоциации ГТТФ и ДТБФ, изучены кислотно-основные свойства некоторых гидроксилсодержащих аминов.

Физико-химическими методами исследованы разнолигандные комплексы титана с ГТТФ, ДТБФ и аминами. Комплексы образуются и экстрагируются в кислой среде ($\text{pH} = 1,3-6,1$). Спектрофотометрическими методами определены молярные коэффициенты светопоглощения, константы устойчивости, равновесия и экстракции. Комплексы обладают высокими значениями молярных коэффициентов светопоглощения ($(2,3-3,7) \cdot 10^4$). Окрашенные хлороформные экстракты РЛК максимально поглощают при 430-470 нм.

Методами Назаренко выявлено число вытесняемых протонов из одной молекулы ГТТФ и ДТБФ при взаимодействии их с Ti(IV) , которое оказалось равным 2. ИК-спектроскопическими исследованиями установлено, что ионы TiO^{2+} связаны с молекулами ГТТФ и ДТБФ посредством атома серы сульфгидрильной группы и дополнительно координированы атомом кислорода гидроксильной группы.

Стехиометрические коэффициенты реакции устанавливали методами прямой линии Асмуса, относительного выхода и сдвига равновесия, данные которых хорошо согласуются с результатами ИК-спектроскопических исследований, а также химическим анализом.

Изучено мешающее влияние ряда посторонних ионов. Определению титана (IV) не мешают любые количества щелочных и щелочно-земельных элементов. Мешающее влияние Mo(VI) , W(VI) , Fe(III) , Zr(IV) , Nb(V) , V(V) , Ta(V) , Co(II) и Ni(II) устраняли применением экстракции, изменением pH среды или же с помощью маскирующих реагентов.

Предложенные методики применены для определения титана в сталях, сплавах, алуните, алюминии и искусственной смеси. Установлено, что экстракционно-фотометрические методики определения высоко избирательны, отличаются точностью, простотой, экспрессностью и могут применяться для определения их в различных объектах.

Abaskuliyeva Ulviyya Balabay

Investigation of titanium complexes (IV) with nitrogen and sulphur-containing ligands and their application in photometric analysis

SUMMARY

In order to find effective organic reagents for determination of titanium by a method known we synthesized 2-hydroxy-5-halogeniophenoly (GGTF) and 2, 6-dithiol-4-tert-buthylphenol (DTBP). Presently there were studied their physicochemical properties. Reagents obtained were identified by elemental analysis, GLC (gas-liquid chromatography), IR (infrared) and NMR (nuclear magnetic resonance) spectroscopy. The constants of dissociation of GGTF and DTBP were determined and the acid-base properties of some hydroxyl amine were studied.

By physicochemical methods there were investigated the various ligand (ternary) complexes of titanium with GGTF, DTBP and amines. Complexes are formed and extracted in the acid medium (pH = 1,3-6,1). Molar ratios of light absorption, stability constants, equilibrium and extraction were determined by spectrophotometric methods. Complexes have high molar absorbance coefficient ((2,3-3,7) $\times 10^4$). The painted chloroform extracts of MLC absorb as much as possible at 430-470 nm.

By Nazarenko methods there were detected a number of protons displaced from one molecule of GGTF and DTBP when they are reacting with Ti (IV), which was equal to 2. IR spectroscopic studies revealed that TiO^2 ions are fixed to the molecules and GGTF and DTBP through a sulfur atom of sulphhydryl group and additionally coordinated with an oxygen atom of hydroxyl group.

Concerning to the runaway and shift of the balance there were ascertained stoichiometric coefficients of the reaction by the Asmus straight line methods, which data are well coordinated with the results of IR spectroscopic studies and chemical analysis.

We studied effects of interfering of a number of foreign ions. Determination of titanium (IV) does not interfere with any number of alkali and alkaline earth elements. The interfering effects of Mo (VI), W (VI), Fe (III), Zr (IV), Nb (V), V (V), Ta (V), Co (II) and Ni (II) were eliminated by application of extraction, changing the pH or by using the masking agents.

The proposed methods were applied to determine the titanium in steels, alloys, alunite, aluminum and artificial mixture. It was found that the extraction-photometric methods of determining are highly selective and different by the accuracy and simplicity of the fast test and may be used to determine their various objects.

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ
АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ РЕСПУБЛИКИ
БАКИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

На правах рукописи

УЛЬВИЯ БАЛАБЕК кызы АБАСКУЛИЕВА

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ТИТАНА (IV) С АЗОТ И
СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ
В ФОТОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ**

2301.01-аналитическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
доктора философии химических наук

БАКУ – 2015