

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

**MODULLAŞDIRILMIŞ OLİQO- α -AMİNOPİRİDİN
LİQANLARI İLƏ METAL STRİNQ KOMPLEKSLƏRİNİN,
KOORDİNASYON POLİMERLƏRİN SİNTEZİ VƏ ONLARIN
ƏSASINDA HAZIRLANMIŞ BAKTERİSİDLƏRİN,
KORROZİYA İNHİBİTORLARININ, YÜKSƏK İSTİLİK
KEÇİRİCİLİYİNƏ MALİK MAYELƏRİN TƏDQIQI**

İxtisaslar: 2314.01 - Neft kimyası
2303.01 – Qeyri-üzvi kimya

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Fuad Famil oğlu Vəliyev**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı - 2022

Dissertasiya işi Azərbaycan Respublikası Dövlət Neft Şirkətinin «Neftqazəlmətdəqiqatlayihə» İnstitutunun «Analitik tədqiqatlar» laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər:

-Kimya elmləri doktoru
Rəyyət Hüseyn oğlu İsmayılov

Rəsmi opponətlər:

-Kimya elmləri doktoru, akademik
Əjdər Əkbər oğlu Məcidov

-Kimya elmləri doktoru, professor
Musa Rza oğlu Bayramov

-Kimya elmləri doktoru, dosent
Fatmaxanın Xeybər qızı Əliyeva

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu nəzdində fəaliyyət göstərən **ED 1.16** Dissertasiya şurasının bazasında qeydiyyat nömrəsi **BED 1.16** olan birdəfəlik Dissertasiya şurası

Dissertasiya şurasının sədri:



Kimya elmləri doktoru, akademik
Vaqif Məcid oğlu Fərzəliyev

Dissertasiya şurasının

elmi katibi:

Kimya elmləri doktoru, dosent
Lalə Məhəmməd qızı Əfəndiyeva

Elmi seminarın sədri:

Kimya elmləri doktoru, dosent
Füzuli Əkbər oğlu Nəsirov

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. İlk metal-string kompleksi 1968-ci ildə sintez olunmağına baxmayaraq onun rentgen-struktur analizinə əsaslanan dəqiq quruluşu ancaq 1991-ci ildə müəyyən edilmişdir¹. Məhz bu vaxtdan koordinasiya birləşmələrin bu müasir və nadir ailəsinə xüsusi diqqət yetirilir. Buna səbəb metal-stringlərin ilk növbədə molekulyar naqillərin (nanonaqillərin) və nano-ölçülü cihazların, həmçinin yüksək istilik keçiriciliyinə malik olan nano/mikromayelərin və katalizatorların hazırlanmasında yüksək potensiala malik olması, eləcə də çoxnüvəli komplekslərdə metallar arasında qarşılıqlı təsirin tədqiqi üçün model sistem olmalarıdır.

Hazırkı dövrə qədər oliqo- α -aminopiridin liqandları və onların modullaşdırılmış analoqları ilə Ni, Co, Cu, Cr, Ru, Rh keçid metallarının üçdən on bir nüvəliyə qədər metal-string kompleksləri sintez edilmiş, onların quruluşu müəyyənləşdirilmiş, maqnit, elektrokimyəvi və s. xassələri tədqiq edilmişdir. Bütün metal-string molekulları üçün ekvatorial vəziyyətdə yerləşmiş, hamısı- *sin* tip konformasiyaya malik olan dörd deprotonlaşmış liqand anionunun metal zənciri ətrafında dolanması və bu zaman M-M-M bucağının 180° çox cüzi kənara çıxması xarakterikdir. Molekulun yükü aksial vəziyyətdə yerləşən liqandlarla balanslaşdırılır.

Metal-stringlərin tədqiqi göstərmişdir ki, bu birləşmələrin quruluş və xassələri həm metalın, həm də liqandın təbiətindən asılıdır. Oliqo- α -aminopiridinlər əsasında alınmış nikel-stringlərin molekulları daxilində Ni-Ni rabitəsi saxlamadıqlarına baxmayaraq, həmin liqandların Cr(II) və Co(II) stringlərinin molekullarında güclü metal-metal qarşılıqlı təsiri mövcuddur.

Son 15 ildə pirazin, pirimidin, pikolin və s. ilə modullaşdırılmış oliqo- α -aminopiridinlər və onların əsasında Ni(II), Co(II) və Cr(II) string kompleksləri alınmış və öyrənilmişdir. Aparılan tədqiqatlar modullaşdırılmış liqandlarla sintez olunmuş metal-stringlərin oksidləşmə-reduksiya xassələrinə görə ilkin liqandlarla alınan metal-

¹Adulchecha, S. Crystal structure and electronic properties of tetrakis[μ_3 -bis(2-pyridyl)amido]dichlorotrinickel(II)-water-acetone(1/0.23/0.5)/ S.Adulchecha, B.Hathaway // J. Chem. Soc., Dalton Trans., – 1991. - p. 993-998.

stringlərdən kəskin fərqləndiyini və xassələrinin liqandın təbiətindən birbaşa asılı olduğunu sübut edir. Məhz modullaşdırılmış liqandlar əsasında əvvəllər sintezi mümkün olmayan uzun zəncirli yeddinüvəli kobalt (Co₇), doqquznuvəli xrom (Cr₉), onbirnüvəli nikel (Ni₁₁) stringləri alınmış, quruluşları müəyyən edilmiş, maqnit və elektrokimyəvi xassələri tədqiq edilmişdir.

Məlumdur ki, tərkibində sərbəst elektron cütünə malik hetero atom (N, O, S) saxlayan və eləcə də π -rabitələrinə malik olan birləşmələr və onların keçid metal kompleksləri turşu mühitində yüngül polad, mis və sink üçün yüksək effektivliyə malik olan biosidlər və korroziya inhibitorları hesab edilirlər. Həmçinin, son illər nanohissəciklərin mayelərdə dispersləşdirilməsi ilə alınan kolloid dispers sistemlərin - nanomayələrin müxtəlif mikroelektron qurğuların soyudulmasında, maşınqayırmada antifirizlər kimi, neft sənayesində neft hasilatının artırılması üçün və s. mühüm potensial tətbiq imkanlarına malik olması müəyyənləşdirilmişdir.

Yuxarıda deyilənləri nəzərə alaraq, modullaşdırılmış oliqo- α -aminopiridin liqandları əsasında yeni, oksidləşməyə qarşı stabil metal-string və digər tip metal komplekslərin sintezi, quruluşunun müəyyən edilməsi, maqnit və elektrokimyəvi xassələrinin tədqiqi və potensial tətbiq imkanlarının müəyyən edilməsi aktual bir məsələdir.

Tədqiqatın obyektı və predmeti. Tədqiqatın obyektı palladium katalitik sistemdən istifadə edərək pirazin, pirimidin və naftiridinlə modullaşdırılmış, simmetrik və qeyri-simmetrik quruluşlu oliqo- α -piridilamin birləşmələrinin sintezi; onların oksidləşməyə qarşı davamlı nikel-stringlərinin və digər tip metal komplekslərinin alınması; eləcə də həmin komplekslərin quruluş, maqnit və elektrokimyəvi xassələrinin tədqiqidir. Predmeti isə alınmış birləşmələr əsasında yüksək inhibitor və biosid xassələrinə malik reagentlərin, həmçinin yüksək istilik keçiriciliyinə malik olan mikromayələrin hazırlanmasıdır.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri. Modullaşdırılmış oliqo- α -aminopiridin birləşmələri əsasında yeni metal-string və digər metal komplekslərin sintezi, həmin komplekslərin quruluş və xassələrinin tədqiqi, eləcə də potensial tətbiq imkanlarının müəyyən edilməsindən

ibarətdir. Bu məqsədə nail olmaq üçün aşağıdakı məsələlər həll edilmişdir:

- pirazinlə modullaşdırılmış yeni N-(piridin-2-il)pirazin-2-aminin (Hppza) və onun əsasında mis(II)-in birnövəli kompleksinin, koordinasiya polimerinin və nikel(II)-in üçnövəli string komplekslərinin sintezi, alınan komplekslərin quruluş və xassələrinin tədqiqi;
- N,N'-di(pirazin-2-il)piridin-2,6-diamin (H₂dpzpd) əsasında xətti quruluşlu dördnövəli Cu(II) və beşnövəli Ni(II) komplekslərinin sintezi və öyrənilməsi;
- pirazinlə modullaşdırılmış yeni N²(pirazin-2-il)-N⁷-(2-(pirazin-2-ilamino)-1,8-naftiridin-7-il)-1,8-naftiridin-2,7-diamin (H₃N₉-2pz) birləşməsinin alınması və onun əsasında, defekt oktanikel stringinin sintezi, quruluşunun, maqnit və elektrokimyəvi xassələrinin tədqiqi;
- modullaşdırılmış N²-(pirimidin-2-il)-N⁷-(2-(pirimidin-2-ilamino)-1,8-naftiridin-7-il)-1,8-naftiridin-2,7-diamin (H₃N₉-2pm) əsasında, defekt səkkiznövəli Ni(II) string kompleksinin sintezi və onun quruluşunun, maqnit və elektrokimyəvi xassələrinin tədqiqi;
- N,N'-di(pirazin-2-il)piridin-2,6-diamin birləşməsi və onun metal kompleksləri əsasında hazırlanmış reagentlərin inhibitor və bakterisid xassələrinin tədqiqi;
- N-(piridin-2-il)pirazin-2-aminin və onun üçnövəli Ni(II) stringləri əsasında hazırlanmış reagentlərin inhibitor və bakterisid xassələri;
- N-(piridin-2-il)pirazin-2-aminin üçnövəli nikel(II) stringləri əsasında yüksək istilik keçiriciliyinə malik olan mikromayelərin hazırlanması və onların isti tel (məftil) üsulu ilə tədqiqi;

Tədqiqat metodları. Dissertasiya işində sintez olunmuş birləşmələrin tərkib, quruluş və xassələrinin tədqiqində müasir tədqiqat üsulları (İQ-, Elektron-, ¹H NMR- və Kütləspektroskopiyası; element analizi; SQUID cihazından istifadə etməklə molyar maqnit nüfuzluluğunun təyini; rentgen-struktur analiz; tsiklik voltamperometriya və s.) geniş tətbiq edilmişdir. Həmçinin mayelərin istilik keçiriciliyinin, reologiyasının, səthi

gərilmə əmsalının və stabilliyinin təyində müxtəlif fiziki tədqiqat metodlarından istifadə edilmişdir.

Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar:

- Pirazin, pirimidin və naftiridinlə modullaşdırılmış simmetrik və qeyri-simmetrik oliqo- α -piridilamin birləşmələri sintez edilmişdir;
- Modullaşdırılmış oliqo- α -piridilamin birləşmələri əsasında nikel-strinqləri və digər tip metal kompleksləri sintez və tədqiq edilmişdir;
- Pirazinlə modullaşdırılmış üçnövəli nikel-strinq kompleksləri əsasında hazırlanmış mikromayelərin termofiziki xüsusiyyətləri tədqiq edilmişdir;
- N,N'-di(pirazin-2-il)piridin-2,6-diamin, N-(piridin-2-il)pirazin-2-amin birləşmələri və onların metal kompleksləri əsasında hazırlanmış reagentlərin korroziya inhibitorları və biosid xassələri öyrənilmişdir.

Tədqiqatın elmi yeniliyi.

- Di(2-piridin)aminin pirazinlə modullaşdırılmış qeyri-simmetrik analoqu N-(piridin-2-il)pirazin-2-amin və onun əsasında mis(II)-in birnövəli kompleksi, koordinasiya polimeri və nikel(II)-in üçnövəli strinq kompleksləri sintez edilmişdir. Rentgen-struktur analizi ilə komplekslərin quruluşu müəyyən edilmişdir. Alınmış üçnövəli nikel-strinqlərin oksidləşməyə qarşı ilkin (modullaşdırılmamış) liqandın uyğun komplekslərindən daha davamlı olduğu təyin edilmişdir;
- Pirazinlə modullaşdırılmış N,N'-di(pirazin-2-il)piridin-2,6-diamin birləşməsi əsasında mis(II)-in xətti quruluşa malik olan dördnövəli və nikel(II)-in strinq tipli beşnövəli komplekslərinin sintezi həyata keçirilmişdir. Hər iki kompleksin rentgen-struktur analizi ilə quruluşu müəyyənləşdirilmiş, maqnit və elektrokimyəvi xassələri hərtərəfli öyrənilmişdir. Sintezi edilmiş beşnövəli nikel-strinqin ilkin və modullaşdırılmış oliqo- α -aminopiridin liqandları əsasında alınmış bütün beşnövəli nikel-strinqlər arasında oksidləşməyə qarşı ən davamlı olduğu sübut edilmişdir;
- Pentapiridiltetraaminin pirazin və naftiridinlə, həmçinin pirimidin və naftiridinlə modullaşdırılmış analoqları (H_3N_9-2pz və H_3N_9-2pm) əsasında yüksək stabilliyə malik, metal

karkasında bir nikel atomu itmiş defekt $[\text{Ni}_8(\mu_8\text{-N}_9\text{-2pz})_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)_2$ və $[\text{Ni}_{8.33}(\mu_8\text{-N}_9\text{-2pm})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)_2$ səkkiznüvəli string kompleksləri sintez edilmiş, quruluşları müəyyən edilmişdir. Maqnit ölçmələri ilə bu stringlərdə spin mübadiləsinin körpü liqandlarla deyil, metal zənciri boyu getdiyi sübut edilmişdir;

- Modullaşdırılmış N,N'-di(pirazin-2-il)piridin-2,6-diamin və onun mis(II), nikel(II) kompleksləri əsasında hazırlanmış reagentlərin korroziya törədici bakteriyalar (sulfat reduksiyaedici bakteriyalar - SRB, Tion bakteriyaları - TB, karbohidrogen oksidləşdirici bakteriyalar - KOB) əleyhinə yüksək biosid xassələrinə və həmçinin korroziyadan mühafizə effektinə malik olması müəyyən edilmişdir.
- N-(piridin-2-il)pirazin-2-aminin və onun üçnüvəli nikel(II) stringləri əsasında hazırlanmış reagentlərin korroziya törədici bakteriyalar (SRB, TB, KOB) əleyhinə yüksək biosid xassələrinə və həmçinin korroziyadan mühafizə effektinə malik olması müəyyən edilmişdir.
- Üçnüvəli nikel-stringlərin - $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-ppza})_4\text{X}_2]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{NCS}$) mikrokristallarını Qliserin-Su məhluluna (baza mayesi) əlavə etməklə yüksək istilik keçiriciliyinə malik olan mikromayelər hazırlanmışdır. “ $\text{Ni}_3(\mu_3\text{-ppza})_4(\text{NCS})_2\text{-qliserin-su}$ ” sisteminin “isti tel” üsulu ilə təyin olunan istilik keçiriciliyinin baza mayesi ilə müqayisədə 80% yüksəlməsi müəyyən edilmişdir;

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti.

- Pirazinlə modullaşdırılmış oliqo- α -piridilamin birləşmələri əsasında alınmış defekt səkkiznüvəli komplekslər, nikel-stringlərdə maqnit qarşılıqlı təsirin mexanizmini başa düşmək üçün çox mühümdür və işin nəzəri əhəmiyyətini göstərir. Tədqiqatın praktiki əhəmiyyətinə gəldikdə isə aşağıdakıları qeyd etmək olar:
- üçnüvəli nikel-string $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-ppza})_4\text{Cl}_2]$ mikrokristalları əsasında hazırlanmış, yüksək istilik keçiriciliyinə malik olan mikromayelərin istilik soyutma sistemlərində (qradirni qurğularında, mühərrik sistemlərinin soyudulmasında) istifadəsi geniş perspektivə malikdir;

- N,N'-di(pirazin-2-il)piridin-2,6-diamin, onun dördnövəli mis(II) və beşnövəli nikel-strinqi əsasında hazırlanmış reagentlər korroziya ilə mübarizədə yüksək effektivlikli biosidlər və korroziyadan yüksək mühafizə effektinə malik olan inhibitorlar kimi istifadə oluna bilərlər.

Aprobasiyası və tətbiqi.

Dissertasiya işinin nəticələri 10 elmi əsərdə, o cümlədən respublika və beynəlxalq miqyaslı jurnallarda 6 məqalə və 4 tezisdə nəşr edilmişdir.

Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıda qeyd edilmiş beynəlxalq və respublika elmi konfranslarında məruzə edilmişdir: 1st International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies (1st ITWCCST), 27 october – 1 november 2015, Sarajevo Bosnia-Herzegovina; Book of Abstracts, V.1, OR-58; 2nd International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies (2nd ITWCCT), 26-30 October 2016, Skopje, Macedonia; Book of Abstracts, V.2 (PO-93, p. 244; PO-147, p. 298); The International Scientific Conference “Chemistry of Coordination Compounds: actual problems of analytical chemistry” dedicated to the 85th anniversary of the Academician Rafiqa Alirza gizi Aliyeva (16-17 November 2017, Baku).

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı.

Dissertasiya işi Azərbaycan Respublikası Dövlət Neft Şirkətinin «Neftqazəlmütədqiqatlayihə» İnstitutunun «Analitik tədqiqatlar» laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Müəllifin şəxsi iştirakı.

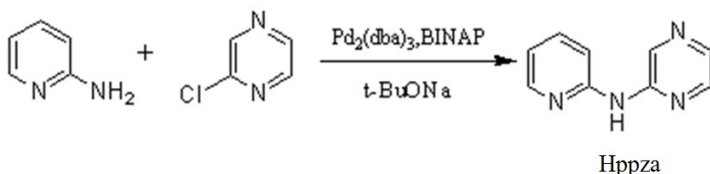
Dissertasiyada əksini tapmış bütün nəticələr müəllifin özü tərəfindən alınmışdır. Məsələnin qoyuluşu və sınaqların aparılması, nəticələrin sistemləşdirilməsi, interpretasiyası və ümumiləşdirilməsi müəllifin bilavasitə iştirakı ilə yerinə yetirilmişdir.

İşin həcmi və quruluşu. Dissertasiya işi giriş, 4 fəsil, 36 şəkil, 20 sxem, 17 cədvəl, nəticələr və 202 ədəbiyyat istinadından, cədvəlsiz, şəkilsiz, sxemsiz və ədəbiyyat siyahısız, Giriş hissəsindən 10722, 1-ci fəsil 47209, 2-ci fəsil 38839, 3-cü fəsil 46156, 4-cü fəsil 28775, Nəticələr 3094, ümumilikdə 174795 işarədən ibarətdir və 166 səhifədə çap edilmişdir.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

N-(piridin-2-il)pirazin-2-amin birləşməsi və onun kompleksləri.

Qeyri-simmetrik N-(piridin-2-il)pirazin-2-amin (Hppza) 1 birləşməsi, palladium katalitik sistemin $[Pd_2(dba)_3, BINAP, Bu'ONa]$ iştirakı ilə inert mühitdə, qaynayan toluolda 2-aminopiridinlə xlorpirazinlə qarşılıqlı təsirdən alınmışdır (Sxem 1).



Sxem 1. N-(piridin-2-il)pirazin-2-aminin sintezi.

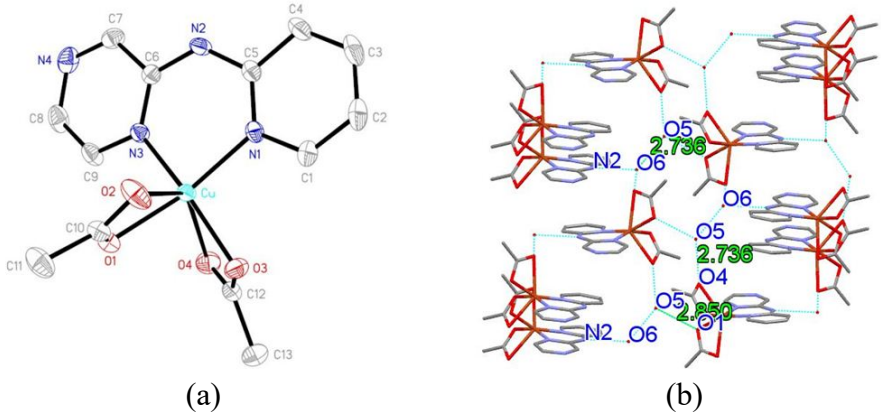
$[Cu(Hppza)_2(CH_3COO)_2](H_2O)_2(2)$ və

$[Cu(Hppza)_2(CH_3COO)_2]_n(CH_3OH)_n$ (3) kompleksləri Hppza

liqandı ilə $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ otaq temperaturunda metanolunda birbaşa qarşılıqlı təsirdən sintez edilmişdir. Reaksiya şəraitindən və liqandın metal düzünə nisbətindən asılı olaraq mis(II)-in birnövəli kompleksi 2 və ya koordinasiya polimeri 3 alınmışdır. 2 kompleksi P2(1)/n fəza qrupu ilə monoklinik sistemdə kristallaşır. Rentgenstruktur analizindən alınan nəticələrə görə kompleksdə Hppza Cu(II) ionuna bidentat liqand kimi, tərkibindəki pirazin və piridin azot atomları vasitəsi ilə koordinasiya olunur. Bu zaman Hppza *anti-anti* tip konformasiyanı qəbul edir. Liqandın amin qrupunun azot atomu isə metal atomu ilə koordinasiyada iştirak etmir. Bu kompleksdə, Cu(II) ionu uzadılmış oktaedrik ətrafda yerləşir. Hppza liqandının iki azot atomu, $Cu-N(1) = 1.9911(16)$ və $Cu-N(3) = 1.9689(16)$ Å rabitələri ilə və həmçinin iki karboksilat qrupunun iki oksigen atomu ekvatorial müstəvini əmələ gətirir. Karboksilat anionlarının qalan iki oksigen (O(2) və O(4)) atomu isə mis(II) ionu ilə zəif koordinasiya edərək aksial vəziyyəti tuturlar. Bu zaman Cu-O məsafəsinin orta qiyməti 2.4455 Å təşkil edir (şəkil 1(a)).

$Cu-N_{orta} = 1.980(16)$ Å məsafələri 2 kompleksində xelat liqandla metal ionu arasında güclü rabitələrin olduğunu, Cu-N və Cu-

O məsafələrinin isə əvvəllər pirazinlə modullaşdırılmış oliqo- α -piridilaminlərin Cu(II) kompleksləri üçün müşahidə edilmiş məsafələrlə uyğunluğu müəyyən edilmişdir.

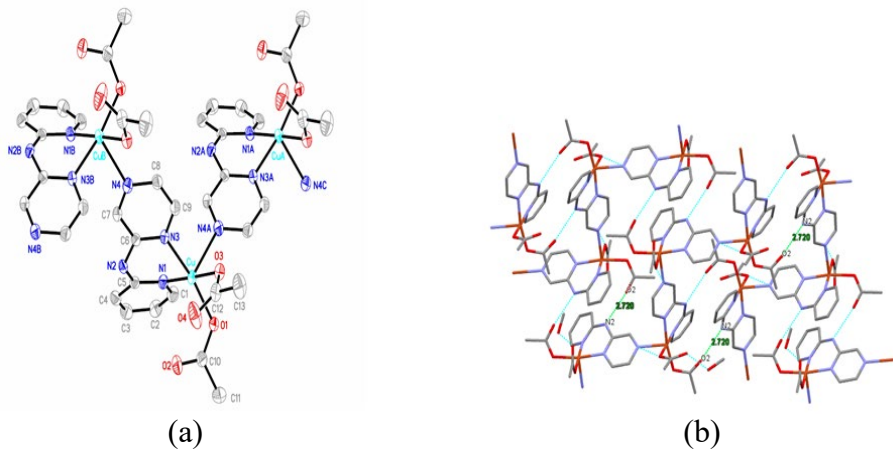


Şəkil 1. (a) 2 kompleksində $[Cu(Hppza)(CH_3COO)_2]$ kristal quruluşu. İstilik ellipsoidlərinin ehtimalı 50% səviyyəsindədir və aydınlıq üçün hidrogen atomları göstərilməyib; (b) 2 kompleksinin hidrogen rabitələri vasitəsi ilə əmələ gətirdiyi 3D strukturu. Hidrogen rabitələri yaşıl xətlərlə göstərilmişdir

2 kompleksində molekullarası hidrogen rabitələrinin əmələ gəlməsi müşahidə edilmişdir. Üstəlik, liqandın koordinasiya olunmamış NH qrupu, karboksilat anionlarının oksigen atomları və su molekulları arasında əmələ gələn N (2) \cdots O (6) (2.770 Å), O (1) \cdots O (5) (2.850 Å), O (4) \cdots O (5) (2.736 Å) və O (2) \cdots O (6) (2.790 Å) molekullarası hidrogen rabitələri bu kompleks üçün üçölçülü quruluşun (3D) meydana gəlməsinə səbəb olur (şəkil 1(b)).

Kompleksin otaq temperaturunda (300 K) effektiv maqnit momentinin qiyməti (μ_{eff}), qarşılıqlı təsirdə olmayan Cu(II) ionu üçün gözlənilən yalnız-spin qiymətindən (1.73 B.M.) bir qədər yüksəkdir (1.80 B.M.) və oxşar birləşmələr üçün müşahidə olunandır.

3 kompleksi birölçülü ziqzaqvari quruluşa malik polimer zəncirdən ibarətdir (şəkil 2).

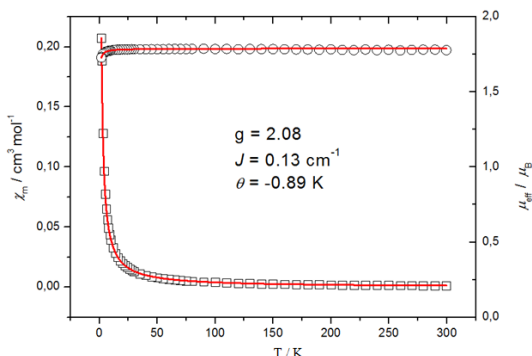


Şəkil 2. (a) $[\text{Cu}(\text{Hppza})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2](\text{CH}_3\text{OH})_n$ kompleksində ziq-zaq tipli zəncirvari quruluşun ORTEP təsviri, (b) 3 kompleksində hidrogen rabitələri. Aydınlıq üçün hidrogen atomları göstərilməyib və istilik ellipsoidlərinin ehtimalı 50 % tərtibindədir

Bu kompleksdə Cu(II) atomu beşli-koordinasiya olunub və tetraqonal-piramidal həndəsi ətrafda yerləşir. Cu(II) ionu ikisi eyni Hppza liqand molekuluna (N(1) və N(3)) aid olan azot atomu və iki karboksilat anionunun iki oksigen atomu ilə (O(1) və O(3)) koordinasiya edərək ekvatorial müstəvini əmələ gətirir. Metal mərkəzlə koordinasiya olunmuş hər iki karboksilat molekulunu sis-vəziyyətindədir. Başqa bir liqanddan olan N(4) azot atomu isə Cu(II) ilə zəif koordinasiya edir, bu səbəbdən də uzun Cu-N məsafəsi (Cu - N (4) = 2.307 (2) Å) ilə xarakterizə olunur və kompleksdə aksial vəziyyəti tutur. Kompleksdə Hppza molekulunu Cu(II) ionuna tridentat liqand kimi koordinasiya olunur və körpü rolunu oynayan pirazin həlqələri vasitəsi ilə koordinasiya olunmuş vahidləri sonsuz 1D ziqzaqvari zəncirinə birləşdirir. Qonşu liqandlar ziqzaqvari zəncirdə demək olar ki, bir-birinə perpendikulyar vəziyyətdə yerləşmişdir (Cu-Cu-Cu = 99,56°).

3 kompleksinin maqnit nüfuzluluğu (χ_M) 2-300 K temperatur intervalında ölçülmüşdür. Effektiv maqnit momentinin (μ_{eff}) otaq temperaturunda təyin edilmiş qiyməti təmiz spin maqnetizmi üçün ($\mu_{\text{eff}} = 1.73 \text{ B.M.}$) hesablanmış qiymətdən bir az yüksəkdir və 1.78

B.M. bərabərdir. Kompleksin effektiv maqnit momenti temperatur azaldıqca tədricən artır, 100 K temperaturda özünün maksimum qiymətini alır və sonradan azalaraq 2K temperaturda 1.73 B.M. bərabər qiymət alır. Bu hal Cu(II) kompleksi üçün maqnit mərkəzləri arasında ferromaqnit qarşılıqlı təsirin olduğunu sübut edir. Təyin edilmişdir ki, **3** koordinasyon polimerinin maqnetizmi iki tip maqnit qarşılıqlı təsirin səbəbindən, daha doğrusu, molekul daxili zəif ferromaqnit- və zəncirlərarası kiçik antiferromaqnit qarşılıqlı təsirlərindən baş verir (şəkil 3).

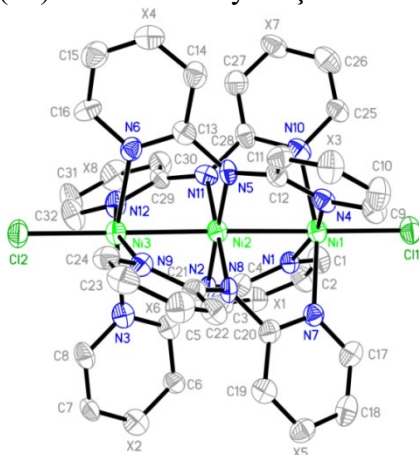


Şəkil 3. $[\text{Cu}(\text{Hppza})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2](\text{CH}_3\text{OH})_n$ (**3**) kompleksində effektiv maqnit momentinin μ_{eff} (\circ , sağ ordinat) və maqnit nüfuzluluğunun χ_M (\square , sol ordinat) temperatur asılılığı. Bütöv xətt 1 D sistemləri üçün tətbiq edilən ferromaqnit modeldən istifadə etməklə təcrübi nəticələrin ən kiçik kvadratlar metodu ilə işlənməsindən alınmışdır

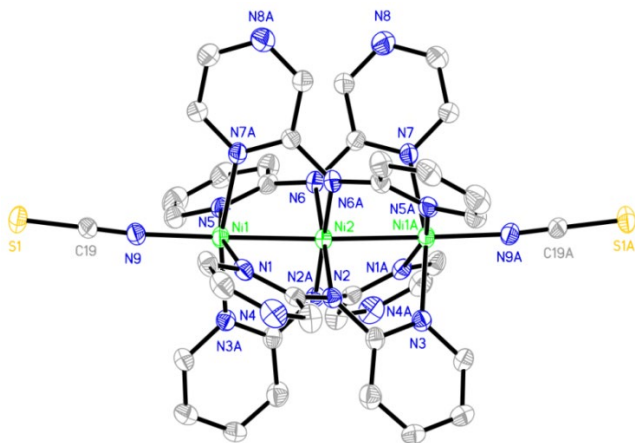
$[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-ppza})_4\text{Cl}_2]$ (**4**) kompleksi susuz NiCl_2 ilə Hppza liqandının yüksək temperaturda (200-215°C) reaksiyasından sintez edilmişdir. Bu zaman həlledici kimi naftalindən və amin qruplarını deprotonlaşdırmaq üçün $\text{Bu}'\text{OK}$ əsasında istifadə edilmişdir. $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-ppza})_4(\text{NCS})_2]$ (**5**) kompleksi isə **4** kompleksindən aksial liqand əvəzlənməsindən alınmışdır.

4 və **5** üçnövəli nikel-strinqlərin kristal quruluşları uyğun olaraq Şəkil 4 və 5-də göstərilmişdir. Oliqo- α -piridilamin liqandlarının digər metal-strinqlərinə oxşar olaraq, bu nikel-strinqlərində də üçnikel xətti metal zənciri dörd deprotonlanmış tridentat ppza^- liqandı ilə spiral şəklində sarılmışdır. Bu zaman ppza^- liqand

anionları *sin-sin* tip konformasiyanı alırlar. Bütün nikel(II) ionları və aksial liqandlar təxminən kollineardır və Ni–Ni–Ni bucağı 177.99(7)–178.93(10)° intervalında yerləşir.



Şəkil 4. $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-ppza})_4\text{Cl}_2]$ (4) nikel-stringin kristal quruluşu. Aydınlıq üçün hidrogen atomları göstərilməyib və istilik ellipsoidlərinin ehtimalı 30% səviyyəsindədir. $X = \frac{1}{2} N + \frac{1}{2} C$

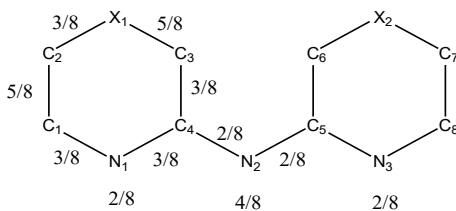


Şəkil 5. $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-ppza})_4(\text{NCS})_2]$ (5) kompleksinin kristal quruluşu. İstilik ellipsoidlərinin ehtimalı 30% səviyyəsindədir. $X = \frac{1}{2} N + \frac{1}{2} C$. (A) işarəsi A = $-x+1, y, -z+1/2$ simmetriya əməliyyatları vasitəsilə yaranır

4 və 5 komplekslərində daxili nikel atomunun koordinasiya

ətrafi müstəvi kvadratdır və bu hal Ni(II)-in aşağı spin vəziyyətində ($S=0$) olduğunu sübut edir. Bununla yanaşı, təxminən kvadrat piramidal konfigurasiyaya malik olan iki terminal nikel atomu, uzun Ni-N rabitə məsafəsi ilə ($\sim 2.10 \text{ \AA}$) xarakterizə olunur ki, bu da onların yüksək spin vəziyyətində ($S = 1$) yerləşdiyini göstərir. **4** və **5** komplekslərində Ni–Ni məsafələrinin orta qiyməti uyğun olaraq 2.437(2) və 2.411(7) Å bərabərdir.

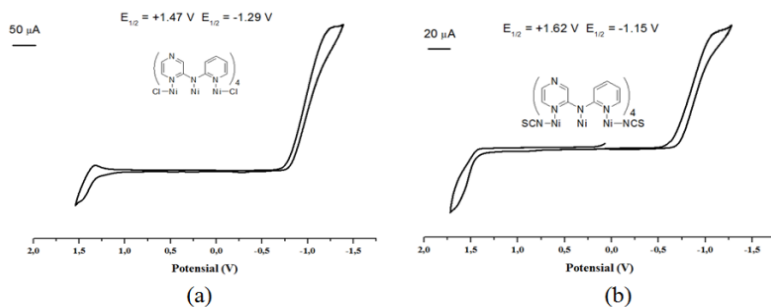
Bağlayıcı $ppza^-$ liqand anionunda mənfi yükün paylanması və π -rabitələrinin tərtibi rezonans quruluşlarının nəzəri təhlilinə əsasən hesablanmışdır (Sxem 2). Rabitə uzunluqları üçün rentgen struktur analizindən və nəzəri hesablamalardan alınan nəticələr arasında çox yaxşı uyğunluğun olduğu müəyyən edilmişdir. **4** və **5** nikel-stringlərin hər ikisində terminal azot atomunun ən az mənfi yük sıxlığına malik olması və uyğun olaraq, terminal Ni - N rabitə məsafəsinin ən uzun olduğu təyin edilmişdir. Aşkar edilmişdir ki, mənfi yükün N(2) amin azot atomu üzərində sıxlığının, aromatik azot atomları (N(1) və N(3)) üzərindəki mənfi yük sıxlıqlarına nisbətən çox olması Ni(2)-N(2) rabitəsinin Ni(1)-N(1) və Ni(3)-N(3) rabitələrinə nisbətən daha qısa olmasına gətirib çıxarır. Eyni tendensiya həmçinin C – C və C – N rabitələri üçün də müşahidə edilmişdir.



Sxem 2. $ppza^-$ liqand anionunda mənfi yükün paylanması və π -rabitələrinin tərtibi. **4** və **5** kompleksləri üçün hər bir aromatik həlqədə azot və karbon atomlarının olma ehtimalı 50% təşkil edir: $X = \frac{1}{2} N + \frac{1}{2} C$

4 və **5** komplekslərinin tərkibində 0.1 M TBAP olan CH_2Cl_2 məhlullarının $-1.25 - (+) 2.0 \text{ V}$ intervalındakı tsiklik voltammoqramları göstərdi ki, bu komplekslər elektrokimyəvi təbiətlərinə görə, əvəzolunmamış liqand Hdpa komplekslərindən $[Ni_3(\mu_3-dpa)_4X_2]$ ($X=Cl, NCS$) kəskin fərqlənirlər. Belə ki, $[Ni_3(\mu_3-$

dp_a)₄Cl₂] kompleksinin tsiklik voltammoqramında bir dönər oksidləşmə-reduksiya cütü ($E_{1/2} = +0.105$ V) təyin olunduğu halda, uyğun şəraitdə **4** kompleksi üçün, hər ikisi dönməz olmaqla, bir oksidləşmə ($E_{1/2} = +1.47$ V) və bir reduksiya ($E_{1/2} = -1.29$ V) yarımdalğası müşahidə olunmuşdur. Xlorid aksial liqandının NCS⁻ ilə əvəz olunması **5** kompleksində oksidləşmə ($E_{1/2} = +1.62$ V) və reduksiya ($E_{1/2} = -1.15$ V) yarımdalğalarının anod sürüşməsinə gətirib çıxarmışdır (şəkil 6).

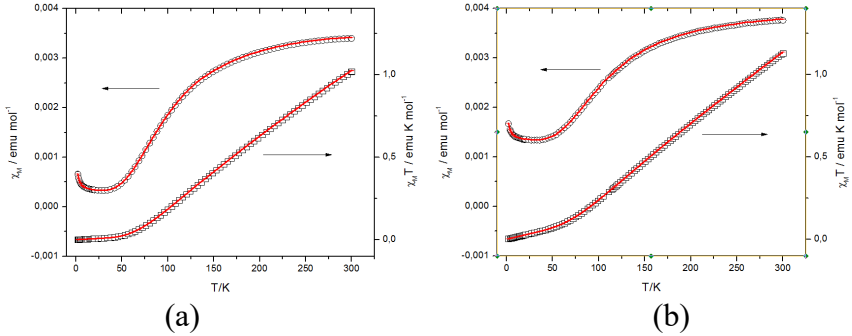


Şəkil 6. [Ni₃(μ₃-ppza)₄Cl₂] (a) və [Ni₃(μ₃-ppza)₄(NCS)₂] (b) komplekslərinin tərkibində 0.1M TBAP olan CH₂Cl₂ məhlulunda tsiklik voltammoqramları

Beləliklə, Hppza liqandında piridin tsiklinin pirazinlə əvəzlənməsi üçünəvəli nikel-strinqlərin oksidləşməyə qarşı daha davamlı olmasına gətirib çıxarır. Bu pirazinin piridinə nisbətən daha çox elektromənfisi olması ilə birbaşa əlaqədardır.

4 və **5** nikel-strinqləri üçün 2–300 K temperatur intervalında təyin edilmiş maqnit xassələrinin oxşar olduğu və hər iki kompleksin molyar maqnit nüfuzluluğunun (χ_M) maksimum qiymətini 300 K aldığı müəyyən edilmişdir. **4** və **5** nikel-strinqləri üçün χ_{MT} hasilini otaq temperaturunda uyğun olaraq 1.02 və 1.12 emu K mol⁻¹ (emu = sm³) bərabərdir və temperatur aşağı düşdükcə davamlı olaraq azalır ki, bu da maqnit mərkəzləri olan Ni(II) ionları arasında antiferromaqnit tip qarşılıqlı təsirin olduğunu göstərir (şəkil 7). Hər iki kompleks üçün maqnit ölçmələrindən və rentgen-quruluş analizindən alınan nəticələrin bir-biri ilə uyğunluğu aşkar edilmişdir: hesab edilir ki, iki antiferromaqnit qarşılıqlı təsirdə olan, yüksəkspinli, kvadrat piramidal həndəsi ətraflı paramaqnit Ni(II)

ionları metal zəncirin uclarında və bir aşağıspinli diamaqnit, kvadrat müstəvi həndəsi ətraflı Ni(II) ionu isə zəncirin mərkəzində yerləşir.



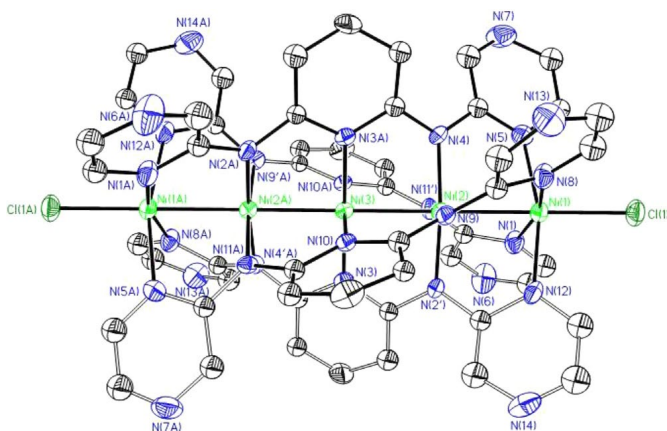
Şəkil 7. $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-ppza})_4\text{Cl}_2]$ (a) və $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-ppza})_4(\text{NCS})_2]$ (b) kompleksləri üçün χ_{MT} (\square , sağ ordinat) və molyar maqnit nüfuzluluğunun χ_{M} (\circ , sol ordinat) temperatur asılılığı. Bütöv qırmızı xətt nəticələrin ən kiçik kvadratlar metodundan istifadə etməklə işlənməsindən alınmışdır

χ_{MT} temperatur asılılığından təcrübi və nəzəri əyrilərin ən yaxşı üst-üstə düşməsi 4 kompleksi üçün $g = 2.21$, $J = -199.0 \text{ sm}^{-1}$ ($\text{TIP} = 4.06 \times 10^{-6} \text{ sm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), 5 üçün isə $g = 2.20$, $J = -178.0 \text{ sm}^{-1}$ ($\text{TIP} = 3.11 \times 10^{-3} \text{ sm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) qiymətlərində müşahidə edilmişdir. Bu yüksəkspinli terminal nikel atomları arasında güclü antiferromaqnit qarşılıqlı təsirin olduğunu sübut edir.

Hər iki kompleks üçün qarşılıqlı təsir sabitləri (J) və g -faktorları üçün alınmış qiymətlər, ilkin Hdpza və hər iki piridin həlqəsi pirazinlə əvəz olunmuş (Hdpza) liqandlarının uyğun üçnövəli nikel-strinqləri üçün alınmış qiymətlərlə ($[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-dpa})_4\text{Cl}_2]$ üçün: $g = 2.067$, $J = -218.2 \text{ sm}^{-1}$; $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-dpza})_4\text{Cl}_2]$ üçün: $g = 2.154$, $J = -200.5 \text{ sm}^{-1}$; $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-dpza})_4(\text{NCS})_2]$ üçün: $g = 2.188$, $J = -218.4 \text{ sm}^{-1}$) müqayisə olunandır. Beləliklə, müxtəlif elektron konfigurasiyasına malik liqandlar əsasında alınan üçnövəli nikel-strinqlərində qarşılıqlı təsir sabitlərinin (J) oxşar olması, bu birləşmələrdə maqnit mərkəzləri arasındakı qarşılıqlı təsirin mərkəzi metal atomu vasitəsi ilə baş verdiyini iddia edən mexanizmin doğru olduğunu bir daha sübut edir.

***N,N'*-di(pirazin-2-il)piridin-2,6-diaminin beşnövəli nikel-string və dördnövəli mis(II) kompleksləri.**

H₂dpzpdada liqandının susuz NiCl₂ ilə qaynayan naftalində qarşılıqlı təsirindən beşnövəli [Ni₅(μ₅-dpzpdada)₄Cl₂] (**6**) nikel-stringi sintez olunmuşdur. **6** kompleksinin quruluşu ilkin və modullaşdırılmış oliqo-α-piridilaminlər əsasında alınmış beşnövəli nikel-stringlərin quruluşu ilə oxşardır. Kompleksin ortorombik sistemdə kristallaşması və Pbc_a fəza qrupuna malik olması müəyyən edilmişdir. Həmçinin molekulun ikiqat simmetriyaya malik olması və dörd dpzpdada²⁻ liqand anionundan ibarət spiral dəst üçün 50% nizamsızlığın olduğu təyin edilmişdir (şəkil 8).



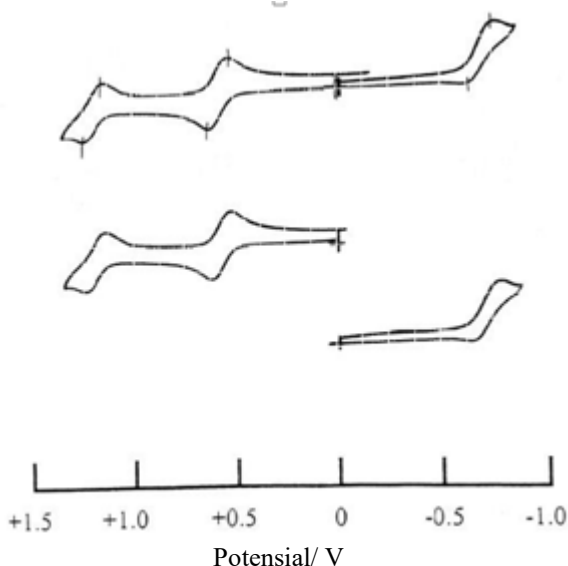
Şəkil 8. [Ni₅(μ₅-dpzpdada)₄Cl₂] (6**) kompleksinin kristal quruluşu.**

Aydınlıq üçün hidrogen atomları göstərilməyib və istilik ellipsoidlərinin ehtimalı 50% səviyyəsindədir

Oliqo-α-piridilamin liqandlarının başqa beşnövəli nikel-stringlərində olduğu kimi **6** kompleksi üçün də iki tip Ni-Ni məsafəsi müəyyən edilmişdir. Bu nikel-string üçün daxili Ni-Ni məsafələrinin uzunluğunun terminal Ni-Ni məsafələrindən təxminən 0.08 Å qısa olduğu təyin edilmişdir. **6** nikel-stringində 2.3209 (15) Å bərabər olan Ni-Cl rabitə uzunluğunun əvəzolunmamış liqand kompleksi [Ni₅(μ₅-tpda)₄Cl₂] üçün müşahidə olunan Ni-Cl = 2.364 (3) Å məsafəsinə nisbətən qısa olması tapılmış və bu halın tərkibində iki pirazin saxlayan H₂dpzpdada liqandının daha güclü liqand sahəsi

yaratmasının nəticəsi olduğu ehtimal edilmişdir. Həmçinin 6 kompleksində iki tip Ni-N məsafəsinin olduğu müəyyən edilmişdir: terminal Ni(1) atomu kvadrat- piramidal həndəsi ətrafda yerləşir, daha uzun Ni-N_{orta} rabitəsinə (2.097(5)Å) malikdir və yüksək spin (S = 1) vəziyyətində yerləşir; üç daxili nikel atomu isə müstəvi-kvadrat ətrafda yerləşir, qısa Ni-N_{orta} məsafələri (1,892 (9) –1,902 (4) Å) ilə xarakterizə olunurlar və bu səbədən də aşağı spin (S = 0) vəziyyətindədirlər.

6 strinqinin elektrokimyəvi xassələrinin tədqiqi dixlorometan məhlulunda -1.0 – (+)1.5 V intervalında TBAP elektrolitinin iştirakı ilə aparılmışdır. Bu kompleksin tsiklik voltammoqramında iki dönər oksidləşmə-reduksiya cütünün olduğu müəyyən edilmişdir. Bunlardan biri $E_{1/2} = +1.206$ V dönər oksidləşmə yarımdalğasına, o biri isə $E_{1/2} = -0.680$ V dönər reduksiya yarımdalğasına aid edilmişdir (şəkil 9).



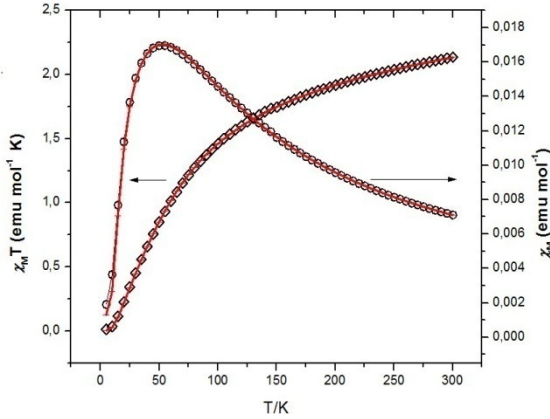
Şəkil 9. $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-dpzpda})_4\text{Cl}_2]$ (6) kompleksinin tərkibində 0.1 M TBAP saxlayan CH_2Cl_2 məhlulunda tsiklik voltammoqramı: altıda: 0 – (-1.0) V intervalında; ortada: 0 – (+ 1.5 V) intervalında; üstədə: -1.0 – (+1.5 V) intervalında

Lakin, uyğun şəraitdə məlum, ilkin liqand kompleksinin

[Ni₅(μ₅-tpda)₄Cl₂] tsiklik voltamogramında ancaq bir E_{1/2} = +0.65 V oksidləşmə piki təyin edilmişdir. Beləliklə, ilkin H₂tpda liqandının terminal piridin həlqələrinin elektronoakseptor pirazin həlqələri ilə əvəz olunması bu liqand əsasında alınan nikel-strinqin [Ni₅(μ₅-dpzpd)₄Cl₂] oksidləşməsini 500 mV tərtibində çətinləşdirir. Yəni alınan yeni nikel-strinq oksidləşməyə qarşı daha davamlı olur.

Aparılan müqayisəli elektrokimyəvi tədqiqatlara görə yeni sintez olunmuş 6 nikel-strinqi ilkin və modullaşdırılmış oliqo-α-aminopiridin liqandları əsasında alınmış bütün beşnövəli nikel stringləri arasında oksidləşməyə qarşı ən davamlı birləşmədir.

Polikristallik 6 nikel-strinqi üçün maqnit nüfuzluluğu (χ_M) ölçmələri 5-300 K temperatur intervalında həyata keçirilmişdir (şəkil 10). Bu kompleks üçün otaq temperaturunda müşahidə olunan effektiv maqnit momenti (μ_{eff}) 4.12 B.M. bərabərdir ki, bu da ikinövəli yüksəkspinli nikel(II) komplekslərinin maqnit momentləri üçün xarakterikdir (təmiz spin maqnetizmi üçün μ_{eff} = 4.0 B.M.).

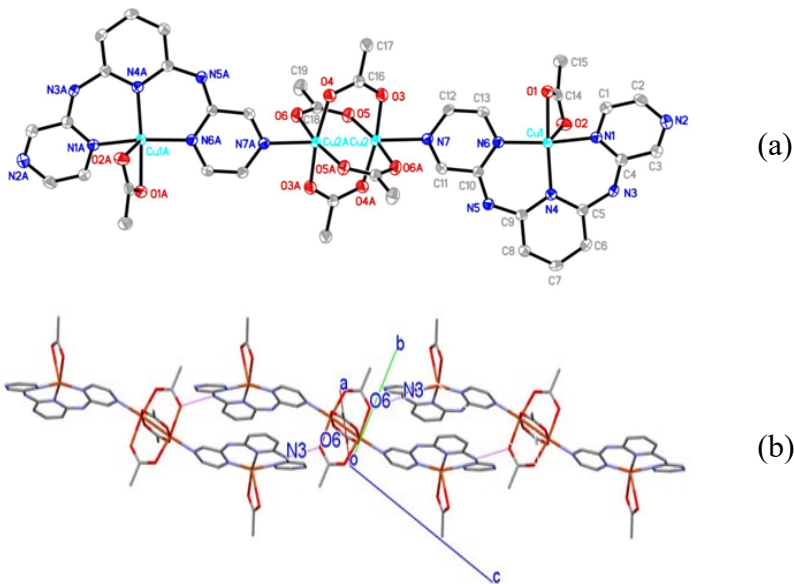


Şəkil 10. [Ni₅(μ₅-dpzpd)₄Cl₂] kompleksi üçün χ_MT (□, sol ordinat) və molyar maqnit nüfuzluluğunun χ_M (○, sağ ordinat) temperatur asılılığı. Bütöv qırmızı xətt nəticələrin ən kiçik kvadratlar metodundan istifadə etməklə işlənməsindən alınıb

6 stringi üçün χ_MT hasilinin temperatur azaldıqca tədricən azalması spin mərkəzləri (S=1) arasında antiferromaqnit qarşılıqlı təsirin olduğunu sübut edir. χ_MT-nin temperatur asılılığından təcrübi

məlumatlarla nəzəri əyrilərin ən yaxşı üst-üstə düşməsi $g=2.12$, $J = -51.0 \text{ sm}^{-1}$ ($TIP = 8.16 \times 10^{-4} \text{ sm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) qiymətlərində baş verir ki, bu da iki yüksəkspinli terminal nikel atomları arasında nisbətən güclü antiferromaqnit qarşılıqlı təsirin olduğunu göstərir. Bu kompleks üçün tapılmış qarşılıqlı təsir sabitinin (J) və g -faktorun qiyməti fərqli elektron konfigurasiyasına malik olan liqandlar əsasında sintez edilmiş $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-tpda})_4\text{Cl}_2]$ ($J = -33.5 \text{ sm}^{-1}$, $g = 2.17$), $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-dmpdda})_4(\text{NCS})_2]$ ($J = -30.8 \text{ sm}^{-1}$, $g = 2.08$) və $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-pppmda})_4\text{Cl}_2]$ ($J = -51.6 \text{ sm}^{-1}$, $g = 2.07$) beşnüvəli nikel-strinqləri üçün təyin edilmiş həmin parametrlərlə təxminən eyni tərtibdədir. Bu isə bir daha sübut edir ki, oliqonikel-strinqlərdə maqnit qarşılıqlı təsiri ekvatorial liqandlarla deyil metal zənciri boyu baş verir.

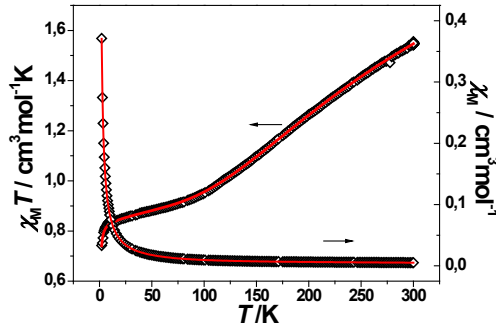
H_2dpzpd liqandı ilə $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ metanolda qarşılıqlı təsirdən mis(II)-in dördnüvəli xətti kompleksi $[\text{Cu}_4(\text{Hdpzpd})_2(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ (7) sintez edilmişdir (şəkil 11).



Şəkil 11. (a) $[\text{Cu}_4(\text{Hdpzpd})_2(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ (7) kompleksinin molekulyar quruluşu. Aydınlıq üçün hidrogen atomları göstərilməyib və istilik ellipsoidlərinin ehtimalı 50% səviyyəsindədir; (b) 7 kompleksinin hidrogen rabitələri vasitəsi ilə əmələ gətirdiyi 1D strukturu

Tünd yaşıl rəngli bu kompleksin kristal qəfəsində həlledici molekullarını saxlamadığı və molekulunun mərkəzində asetat dimeri yerləşən dörd mis atomunun xətti zəncirindən ibarət olduğu müəyyən edilmişdir. Kompleksdə 1.936–1.979 Å intervalında təyin edilmiş Cu-N məsafələri ($\text{Cu-N}_{\text{orta}} = 1.958 \text{ \AA}$) mis(II)-in azot donor liqandlarla əmələ gətirdiyi komplekslər üçün xarakterikdir. Molekullarası hidrogen rabitəsi kompleksin 1D strukturun yaranmasına gətirib çıxarır (şəkil 11(b)). Həmçinin birləşmənin 1D supramolekulyar quruluşunda piridin və pirazin həlqələri arasında güclü π - π qarışılıqlı təsirin (3.19 \AA) olduğu təyin edilmişdir.

7 kompleksi üçün maqnit nüfuzluluğu (χ_M) 2-300 K temperatur intervalında ölçülmüşdür. Kompleks üçün 300 K temperaturda təyin olunan $\chi_M T = 1.55 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ qiyməti, dörd yüksəkspinli izotropik Cu(II) ($S=1/2$, $g=2.0$) üçün xarakterik olan $\chi_M T = 1.50 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ qiymətinə çox yaxındır. $\chi_M T$ qiyməti sistem 300 K temperaturdan 80 K qədər soyudulduqda tədricən, sonradan isə 10 K qədər yavaş-yavaş azalır. Bu hal maqnit mərkəzləri arasında antiferromaqnit qarşılıqlı təsirin olduğunu göstərir (şəkil 12).



Şəkil 12. $[\text{Cu}_4(\text{Hdpzpd})_2(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ kompleksi üçün $\chi_M T$ (sol ordinat) və molyar maqnit nüfuzluluğunun χ_M (sağ ordinat) temperatur asılılığı. Bütöv qırmızı xətt nəticələrin ən kiçik kvadratlar metodundan istifadə etməklə işlənməsindən alınıb

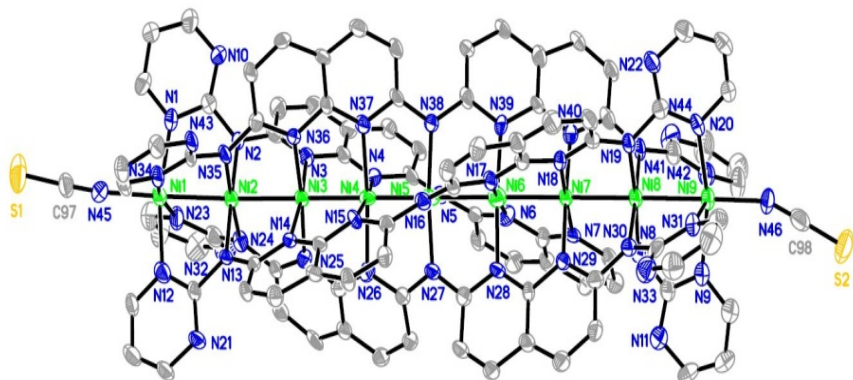
7 üçün $\chi_M T$ temperaturdan təcrübi və nəzəri asılılıqlarını müqayisə edərkən, təcrübi nəticələrə əsaslanan əyrinin, nəzəri əyri ilə ən yaxşı üst-üstə düşməsi $J_1 = 10.64 \text{ sm}^{-1}$, $J_2 = -175.36 \text{ sm}^{-1}$ (asetat

dimerinin mis(II) atomları arasında güclü antiferromaqnit qarşılıqlı təsir) və $g = 2.11$ ($TIP = 9.7 \times 10^{-4} \text{ sm}^3 \text{ mol}^{-1}$) qiymətlərində tapılmışdır. Temperaturdan asılı olmayan paramaqnetizm (TIP) düzəlişi PHI proqramından istifadə etməklə təyin edilmişdir.

Dördnövəli Cu(II) kompleksi modullaşdırılmış N,N-bis(α -piridil)-2,6-diaminopiridin liqandlarının mis(II) ilə əmələ gətirdiyi ilk bu tip kompleksdir.

N^2 -(pirimidin-2-il)- N^7 -(2-(pirimidin-2-ilamino)-1,8-naftiridin-7-il)-1,8- naftiridin -2,7-diamin (H_3N_9 -2pm) liqandının defekt nikel-string kompleksini

$[Ni_{8.33}(N_9\text{-}2pm)_4(NCS)_2](PF_6)_2$ nikel-stringi (**8**) susuz $NiCl_2$ ilə H_3N_9 -2pm liqandının qarşılıqlı təsirindən sintez edilmişdir (şəkil 13).



Şəkil 13. $[Ni_{8.33}(N_9\text{-}2pm)_4(NCS)_2](PF_6)_2$ dikation kompleksinin kristal quruluşu. Ni(4) atomunun yerləşmə ehtimalı 0.33 bərabərdir. İstilik ellipsoidlərinin ehtimalı 50% səviyyəsindədir

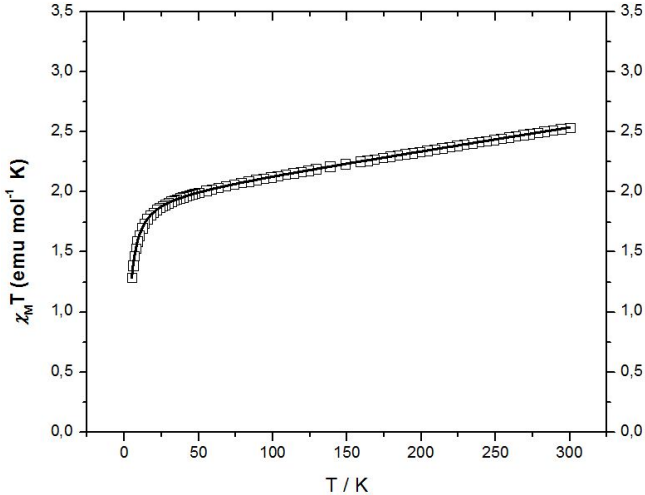
8 dikation tipli kompleksdir, öz molekulunda əks ion kimi iki PF_6^- anionunu saxlayır; Ni-Ni-Ni bucaqları $177.39\text{-}179.90^\circ$ intervalında yerləşir; dörd ekvatorial liqand, metal zəncirin ətrafına trianion spiral kimi *sin-sin* formada dolanır; tiosionat aksial liqandların azot atomları $Ni_{8.33}$ oxu ilə kollienardırlar; nikel(II) zəncirinin ümumi uzunluğu isə 18.27 \AA təşkil edir.

8 stringində Ni-Ni məsafələri $2.045(4) \text{ -} 2.3996(15) \text{ \AA}$ arasında dəyişir. Terminal Ni(1) – Ni(2) məsafəsinin ən uzun olduğu təyin edilmişdir. Ni(3)-Ni(4) ($2.195(4) \text{ \AA}$) və Ni(4)-Ni(5) ($2.045(4) \text{ \AA}$) məsafələri bu tip komplekslər üçün xarakterik deyil və

birleşmənin defekt təbiəti ilə izah olunur. Terminal nikel(II) ionları kvadrat-piramidal NiN_4N ətrafda yerləşirlər, uzun $Ni - N$ ($Ni(1) - N_{orta} = 2.071$ (8) və $Ni(9) - N_{orta} = 2.072$ (8) Å) məsafələrinə malikdir və yüksəkspindirlər ($S=1$); 1.900 (7) – 2.002 (8) Å intervalında yerləşən daha qısa $Ni-N$ məsafələri isə daxili nikel(II) ionlarının aşağıspin vəziyyətində ($S=0$) olduğunu sübut edir.

8 kompleksinin molyar maqnit nüfuzluluğu (χ_M) 5-300 K temperatur intervalında və 2000 Q maqnit sahəsi altında ölçülmüşdür (şəkil 14).

Bu kompleks üçün $\chi_M T$ qiyməti otaq temperaturunda 2.56 emu K mol⁻¹ bərabərdir. Alınan qiymət, hər iki terminal nikel atomu yüksək spin ($S=1$), başqa nikel atomları isə aşağı spin ($S=0$) vəziyyətində yerləşən oxşar defekt xətti sistemlərin maqnit nüfuzluluğu üçün məlum nəticələrlə eyni tərtibdədir. Sistem soyudulduqda $\chi_M T$ qiymətinin tədricən azalması (15 K temperaturda 1.80 emu K mol⁻¹) maqnit mərkəzləri arasında zəif antiferromaqnit qarşılıqlı təsirin olduğunu sübut edir (şəkil 14).



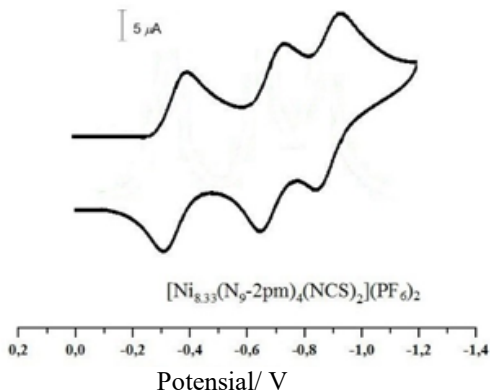
Şəkil 14. $[Ni_{8.33}(N_9-2pm)_4(NCS)_2](PF_6)_2$ kompleksi üçün $\chi_M T$ temperatur asılılığı. Bütöv xətt nəticələrin ən kiçik kvadratlar metodundan istifadə etməklə işlənməsindən alınmışdır

Ekspərimental məlumatlarla nəzəri əyrilərin ən yaxşı üst-üstə

düşməsi $g = 2.003$ və $J = - 2.90 \text{ sm}^{-1}$ (TIP düzəlişi = $8.8 \times 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$) qiymətlərində müşahidə edilmişdir. Qarşılıqlı təsir sabitinin (J) kiçik mənfi qiyməti iki terminal nikel(II) ionu arasında zəif maqnit qarşılıqlı təsirin olduğunu göstərir. Bu kompleks üçün müşahidə olunan J qiyməti, $\text{H}_3\text{N}_9\text{-2pm}$ liqandı əsasında əvvəllər sintez edilmiş digər defekt nikel(II) stringi üçün təyin edilmiş qarşılıqlı təsir sabitinin qiyməti ($J = - 1.66 \text{ sm}^{-1}$) ilə çox yaxındır. Maqnit ölçmələrindən alınan nəticə mühüm əhəmiyyət kəsb edir və metal-stringlərdə maqnit mərkəzləri arasındakı qarşılıqlı təsirin birləşdirici liqandlarla deyil, metal zənciri boyunca baş verdiyininin birbaşa sübutudur.

8 kompleksinin tsiklik voltamogramı 0.1 M TBAP elektrolitinin iştirakı ilə -1.4 V – (+) 0.2 V intervalında ölçülmüşdür.

Tsiklik voltamogramda $E_{1/2} = - 0.35, - 0.69$ və $- 0.88 \text{ V}$ (Ag/AgCl ilə müqayisədə) üç dönər reduksiya yarımdalğası müşahidə edilir (Şəkil 15).

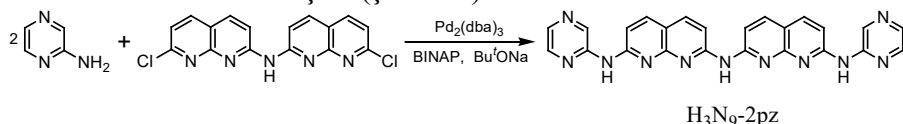


Şəkil 15. $[\text{Ni}_{8.33}(\text{N}_9\text{-2pm})_4(\text{NCS})_2](\text{PF}_6)_2$ kompleksinin tərkibində 0.1 M TBAP olan CH_2Cl_2 məhlulunda, 0.2 – (-1.4) V intervalında tsiklik voltamogramı

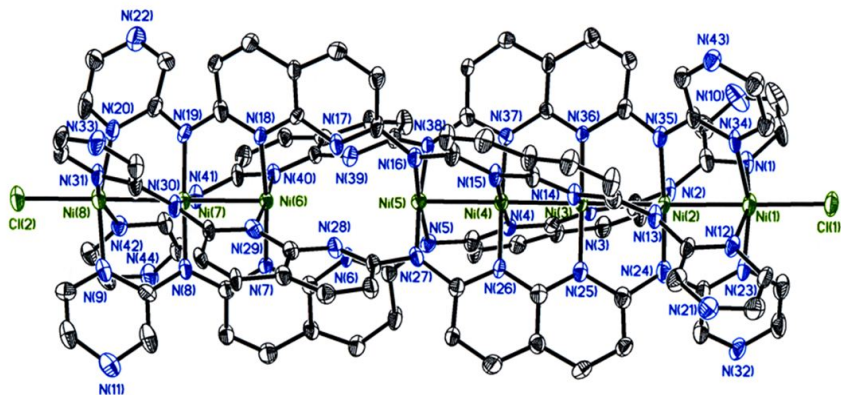
Alınan nəticələr **8** kompleksi üçün reduksiyanın asan, oksidləşmənin isə çətin olduğunu göstərir. Hesab edilir ki, pirazin və pirimidinlə modulyasiya edilmiş oliqo- α -piridilamin liqand komplekslərinin göstərilən xüsusiyyətləri pirazin və pirimidinin elektronoakseptor xassələri ilə birbaşa əlaqədardır.

N²-(pirazin-2-il)-N⁷-(2-(pirazin-2-ilamino)-1,8-naftiridin-7-il)-1,8-naftiridin-2,7-diamin(H₃N₉-2pz) liqandının səkkiz nüvəli nikel-string kompleksi

Yeni H₃N₉-2pz (9) liqandı bis(2-xlor-1,8-naftiridin-7-il)aminlə 2-aminopirazinin palladium katalizatorunun iştirakı ilə, təzə distillə olunmuş susuz toluolda qarşılıqlı təsirdən alınmışdır və ¹H NMR, İQ- və Kütlə-spektroskopiya (FAB) metodları ilə xarakterizə edilmişdir. Oktanikel [Ni₈(μ₈-N₉-2pz)₄Cl₂](PF₆)₂ (10) stringi isə H₃N₉-2pz liqandının susuz NiCl₂ ilə arqon atmosferində, qarşılıqlı təsirdən sintez edilmişdir (şəkil 16).



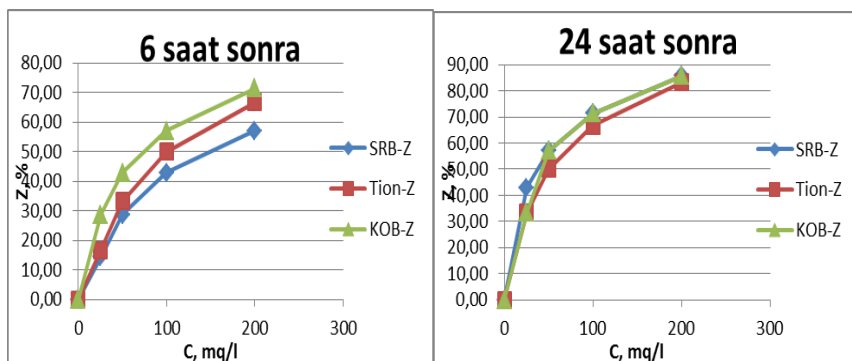
10 kompleksi metal zəncirinin naftiridinlə birləşən hissəsində bir metal atomu itmiş metal-stringlərin tipik nümayəndəsidir.

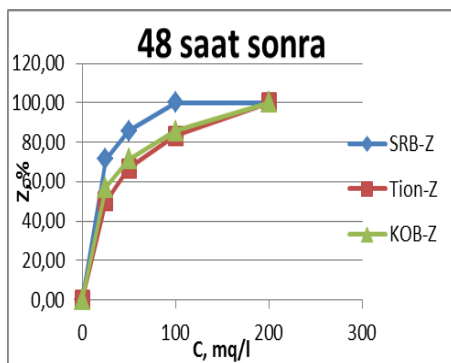


Şəkil 16. [Ni₈(μ₈-N₉-2pz)₄Cl₂](PF₆)₂ dikation kompleksinin molekulyar strukturu. Termal ellipsoidlər 20% ehtimalla çəkilmişdir. Strukturun daha aydın görünməsi üçün hidrogen atomları göstərilməmişdir

N,N'-di(pirazin-2-il)piridin-2,6-diamin, N-(piridin-2-il)pirazin-2-amin birləşmələri və onların metal kompleksləri əsasında hazırlanmış reagentlərin inhibitor və bakterisid xassələri

Komplekslərin plankton bakteriyalara qarşı biosid xassələrinin qiymətləndirilməsi onların saf maddəyə hesablanmış 25, 50, 100 və 200 mq/dm³ qatılıqlı məhlullarına əsasən aparılmışdır. Ardıcıl durulaşma metodundan istifadə edərək sulfat reduksiyaedici bakteriyalar (SRB) üçün 15 gün, digər bakteriyalar üçün isə 30 gün inkubasiya dövrü seçilməklə yaşayan bakteriyaların miqdarı təyin edilmişdir. Alınan nəticələrdən [Ni₅(μ₅-dpzpd_a)₄Cl₂] reagentinin [Cu₄(Hdpzpd_a)₂(CH₃COO)₆] nisbətən daha yüksək bakterisid xassəsinə malik olması müəyyən edilmişdir. Belə ki, [Cu₄(Hdpzpd_a)₂(CH₃COO)₆] reagentinin sulfat reduksiyaedici bakteriyaları eyni zaman fasiləsində 100% məhv etmə dərəcəsi onun 50 mq/l qatılığında müşahidə edildiyi halda, [Ni₅(μ₅-dpzpd_a)₄Cl₂] reagenti üçün bu nəticənin iki dəfə aşağı qatılıqda, yəni 25 mq/l-də baş verdiyi aşkar edilmişdir (şəkil 17). Reagentlərin effektivliyin azalması sırasının Ni5 > Cu4 > N5 kimi olduğu müəyyən edilmişdir.





Şəkil 17. $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-dpzpd})_4\text{Cl}_2]$ reagentinin lay suyu nümunələrində müxtəlif zamanda müvafiq bakteriyalar üzrə məhv etmə dərəcələrinin qatılıqdan asılılığı

Nikel-strinq kompleksinin H_2dpzpd birləşməsinə nisbətən daha yüksək təsir effekti onun daha yüksək lipofilliyi (hidrofobluğu) ilə izah olunur. Özünün yüksək lipofilliyi sayəsində $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-dpzpd})_4\text{Cl}_2]$ kompleksi lipid membranını asanlıqla keçə və mikroorqanizmlərin fermentlərinin metal birləşdirən sahələrini bloklaya bilər. Ehtimal olunur ki, başqa metal komplekslər kimi, $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-dpzpd})_4\text{Cl}_2]$ strinqi də hüceyrənin tənəffüs prosesinə təsir edir, proteinlərin sintezinə mane olur və hüceyrədə gedən normal prosesləri ləngidərək orqanizmin sonrakı inkişafının qarşısını alır.

Analoji nəticələr N-(piridin-2-il)pirazin-2-amin və onun nikel-strinqləri əsasında hazırlanmış reagentlərində də müşahidə olunmuşdur. Belə ki, Hppza və $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-ppza})_4\text{Cl}_2]$ reagentlərinin sulfat reduksiyaedici bakteriyaları eyni zaman fasiləsində 100% məhv etmə dərəcəsi Hppza üçün onun 100 mq/l qatılığında müşahidə edildiyi halda, $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-ppza})_4\text{Cl}_2]$ reagenti üçün iki dəfə aşağı qatılıqda, yəni 50 mq/l-də baş verdiyi aşkar edilmişdir. Tion və Karbon oksidləşdirici bakteriyalardan (KOB) 100% mühafizə effekti də $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-ppza})_4\text{Cl}_2]$ reagentinin daha aşağı qatılığında müəyyən edilmişdir.

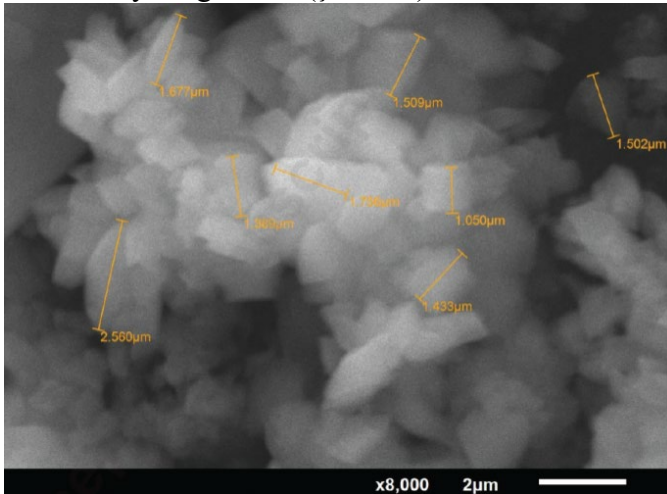
Tədqiq olunan birləşmələrin korroziyadan mühafizə effektlərinin müqayisəli təhlili onların saf maddəyə hesablanmış 30, 60, 120, 250, 500 mq/l qatılıqlarında aparılmış təcrübələrə əsasən həyata keçirilmişdir. Birləşmələrin model su məhlulunda hidrogen-

sulfidin 500 mq/l və 1000 mq/l qatılıqlarında St20 polad nümunələri üzərində korroziyadan mühafizə effektlərinin (Z,%) təyini, $[Ni_5(\mu_5-dpzd)_4Cl_2]$ reagentinin $[Cu_4(Hdpzd)_2(CH_3COO)_6]$ reagentinə nəzərən daha yüksək mühafizə effektinə malik olması müəyyən edilmişdir.

Pirazinlə modullaşdırılmış üçnövəli nikel-string kompleksləri əsasında hazırlanmış mikromayelərin termofiziki xüsusiyyətləri.

Yeni sintez edilmiş üçnövəli $Ni_3(\mu_3-ppza)_4Cl_2$ və $Ni_3(\mu_3-ppza)_4(NCS)_2$ stringləri əsasında hazırlanmış, “ $Ni_3(\mu_3-ppza)_4Cl_2$ – su – qliserin” və “ $Ni_3(\mu_3-ppza)_4(NCS)_2$ – su – qliserin” mikromayelərinin “İsti məftil üsulu”ndan istifadə etməklə, stabilliyi, istilik keçiriciliyi, reologiyası, səthi gərilməsi və donma temperaturu hərtərəfli tədqiq edilmişdir. Bu mikromayelərin ölçülən bir sıra parametrləri (stabilliyi, istilik keçiriciliyi, sıxlığı və s.) əvvəllər Cu, Al, Ni nanohissəcikləri və beşnövəli $Ni_5(\mu_5-ppmda)_4Cl_2$ stringinin mikrohissəcikləri əsasında hazırlanmış uyğun nano- və mikromayelərin xassələri ilə müqayisə olunmuşdur.

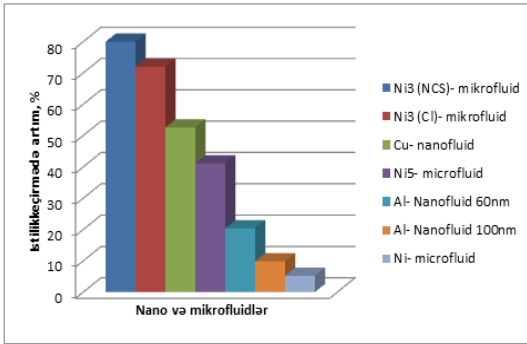
$Ni_3(\mu_3-ppza)_4Cl_2$ nikel-string hissəciklərinin baza mayesində ölçüləri üzmə şəraiti ilə təyin olunan klasterlərinin əmələ gəlməsi SEM təsvirindən aydın görünür (şəkil 18).



Şəkil 18. $Ni_3(\mu_3-ppza)_4Cl_2$ nikel-string hissəciklərinin baza mayesində SEM şəkli

SEM tədqiqatlarına əsaslanan hesablamalardan $\text{Ni}_3(\mu_3\text{-ppza})_4\text{Cl}_2$ mikrohissəcikləri üçün təyin edilmiş sıxlıq ($\rho_m = 1.638 \text{ q/sm}^3$) bu kompleksin məlum sıxlığı ilə ($\rho_m = 1.644 \text{ q/sm}^3$) üst-üstə düşür.

Baza mayesi ilə müqayisədə tərkibində 5 həcm hissə mikrohissəcik/nanohissəcik " $\text{Ni}_3(\mu_3\text{-ppza})_4(\text{NCS})_2$ – su – qliserin" sistemi üçün istilik keçiriciliyində artımın 80%, " $\text{Ni}_3(\mu_3\text{-ppza})_4\text{Cl}_2$ – su – qliserin" sistemi üçün 72%, "Cu – su – qliserin" sistemi üçün 53% və " $\text{Ni}_5(\mu_5\text{-pppmda})_4\text{Cl}_2$ – su – qliserin" sistemi üçün isə 47% müəyyən edilmişdir. Alüminium nanohissəcikləri (50-70 nm) və polikristal nikel mikrohissəcikləri əsasında hazırlanmış oxşar sistemlərin istilik keçiriciliyində artım isə nisbətən azdır və uyğun olaraq 20% və 5% tərtibindədir (şəkil 19). $\text{Ni}_3(\mu_3\text{-ppza})_4\text{X}_2$ mikrohissəciklərinə əsaslanan mikromayenin istilik keçiriciliyindəki yüksək artım, mikrohissəciklərin baza mayesindəki yüksək dayanıqlığı ilə izah olunur. Bu dayanıqlıq isə Ni_3 -mikrohissəciklərinin az sıxlığı, su molekulları ilə hidrogen rabitələri əmələ gətirmə qabiliyyəti ilə birbaşa əlaqədardır.

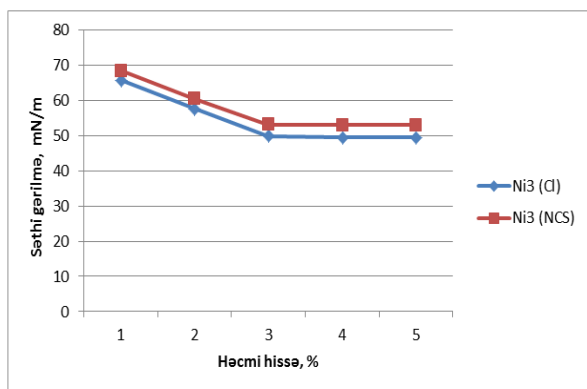


Nano və mikrofluidlər	Ni3 (NCS)	Ni3 (Cl)	Cu	Ni5	Al (60nm)	Al (100nm)	Ni
İstilik keçiriciliyində artım, %	80	72	52.6	41.11	20.36	9.8	5.23

Şəkil 19. Hissəciklərinin həcmə miqdarı 5% olan müxtəlif nano- və mikromayelər üçün istilik keçiriciliyində artım

Müəyyən edilmişdir ki, baza mayesi Nyuton olduğu halda, $\text{Ni}_3(\mu_3\text{-ppza})_4\text{Cl}_2$ mikrohissəciklərinin əlavə edilməsi onun reoloji davranışını psevdoplastikaya dəyişdirir.

Səthi gərilməyə gəldikdə isə onun qiyməti $\text{Ni}_3(\mu_3\text{-ppza})_4\text{X}_2$ metal-string hissəciklərinin sistemdə qatılığı artdıqca zəif azalır və 3% qatılıqdan başlayaraq artıq sabit qalır (şəkil 20).



Mikrofluidlər	1%	2%	3%	4%	5%
Ni3(Cl)	65.8 mN/m	57.6 mN/m	49.9 mN/m	49.6 mN/m	49.6 mN/m
Ni3(NCS)	68.4 mN/m	60.4 mN/m	53.2 mN/m	53 mN/m	53 mN/m

Şəkil 20. “ $\text{Ni}_3(\mu_3\text{-ppza})_4\text{X}_2$ – su – qliserin” mikromaye sistemləri üçün səthi gərilmənin (γ_l) mikrohissəciklərin həcmi qatılığından asılılığı

Tərkibində mikrohissəciklərin miqdarının həcm ilə 5% olduğu “ $\text{Ni}_3(\mu_3\text{-ppza})_4\text{Cl}_2$ – su – qliserin” və “ $\text{Ni}_3(\mu_3\text{-ppza})_4(\text{NCS})_2$ – su – qliserin” mikromaye sistemləri üçün ən aşağı donma temperaturu, uyğun olaraq -41°C və -46°C təyin edilmişdir ki, bu da həmin sistemlərin həcmcə çox da böyük olmayan mühərrik sistemlərində soyuducu agent kimi potensial tətbiq imkanına malik olduğunu sübut edir.

NƏTİCƏLƏR

1. İlk dəfə olaraq di(2-piridin)aminin (Hdpa) pirazinlə modullaşdırılmış qeyri-simmetrik analoqu olan N-(piridin-2-il)pirazin-2-amin (Hppza) və onun mis(II) ilə birnövəli kompleksi, birölcülü ziqzaqvari quruluşa malik koordinasiya polimeri və nikel(II) ilə ücnövəli string kompleksləri sintez edilmişdir. Rentgen-struktur analizi ilə komplekslərin quruluşu müəyyən edilmişdir.

Elektrokimyəvi tədqiqatlar alınmış üçnövəli nikel-strinqlərin $[Ni_3(\mu_3\text{-ppza})_4Cl_2]$ və $[Ni_3(\mu_3\text{-ppza})_4(NCS)_2]$ oksidləşməyə qarşı uyğun ilkin liqand komplekslərinə nisbətən daha davamlı olduğunu sübut etmişdir. [5,8,10]

2. Terminal piridin həlqələri pirazinlə əvəz olunmuş N,N'-di(pirazin-2-il)piridin-2,6-diamin (H_2dpzpd) liqandı əsasında ilk dəfə olaraq nikel(II)-in beşnövəli string və mis(II)-in xətti dördnövəli kompleksləri sintez edilmişdir. Hər iki kompleksin rentgen-struktur analizi ilə quruluşu təyin edilmiş, elektrokimyəvi və maqnit xassələri hərtərəfli öyrənilmişdir. Cu(II) kompleksinin pirazin, pirimidin və pikolinlə modullaşdırılmış simmetrik və qeyri-simmetrik quruluşlu N,N-bis(α -piridil)-2,6-diaminopiridinlərin (PMN5) mis(II) ilə əmələ gətirdiyi ilk bu tip kompleks olduğu müəyyən edilmişdir. Elektrokimyəvi tədqiqatlarla sintez edilmiş nikel-stringin $[Ni_5(\mu_5\text{-dpzpd})_4Cl_2]$ oliqo- α -aminopiridin liqandları əsasında alınmış bütün beşnövəli nikel-stringləri arasında oksidləşməyə qarşı ən davamlı kompleks olduğu sübut edilmişdir. [1,7]

3. Pentapiridiltetraaminin pirimidin- və naftiridinlə modullaşdırılmış $H_3N_9\text{-}2pm$ və pirazin- və naftiridinlə modullaşdırılmış $H_3N_9\text{-}2pz$ analogları sintez edilmiş və onların əsasında stabil, metal zəncirində bir nikel atomu itmiş $[Ni_8(\mu_8\text{-}N_9\text{-}2pz)_4Cl_2](PF_6)_2$ və $[Ni_{8.33}(\mu_8\text{-}N_9\text{-}2pm)_4(NCS)_2](PF_6)_2$ səkkiznövəli nikel-stringləri alınmışdır. Rentgen-struktur analizi ilə komplekslərin quruluşu müəyyən edilmişdir. Bu komplekslər üçün maqnit ölçmələrindən alınan nəticələr nikel-stringlərdə maqnit qarşılıqlı təsirin zəncir boyu düzölmüş metal atomları vasitəsi ilə baş verdiyini iddia edən mexanizmin düzgün olduğunu təsdiq etmişdir. [3,6,9]

4. Modullaşdırılmış N,N'-di(pirazin-2-il)piridin-2,6-diamin (H_2dpzpd), N-(piridin-2-il)pirazin-2-amin ($Hppza$) birləşmələri və onların metal kompleksləri əsasında hazırlanmış reagentlərin korroziya törədici bakteriyalar (sulfat reduksiyaedici-, tion- və karbohidrogen oksidləşdirici bakteriyalar) əleyhinə yüksək biosid xassələrinə və həmçinin korroziyadan mühafizə effektivinə malik olması müəyyən edilmişdir. [4]

5. Yeni sintez edilmiş $[Ni_3(\mu_3\text{-ppza})_4X_2]$ ($X = Cl, NCS$) nikel-stringlərin mikrokristallarını baza mayesinə (qliserin-su) əlavə

etməklə yüksək istilik keçiriciliyinə malik olan “Ni₃(μ₃-ppza)₄Cl₂ – su – qliserin” və “Ni₃(μ₃-ppza)₄(NCS)₂ – su – qliserin” mikromayeləri hazırlanmışdır. Mikromayelərin tərkibində [Ni₃(μ₃-ppza)₄X₂] mikrohissəciklərinin miqdarı həcm ilə 5% olduqda onların “isti tel” üsulu ilə təyin olunan istilik keçiriciliklərinin baza mayesi ilə müqayisədə, “Ni₃(μ₃-ppza)₄Cl₂ – su – qliserin” və “Ni₃(μ₃-ppza)₄(NCS)₂ – su – qliserin” sistemləri üçün uyğun olaraq 72 və 80% yüksək olması təyin edilmişdir. Hər iki mikromayenin baza mayesinə görə aşağı donma temperaturuna (-41°C və -46°C) və səthi gərilməyə (50 mN/m - 53 mN/m) malik olduğu müəyyən edilmişdir. “Ni₃(μ₃-ppza)₄X₂-qliserin-su” mikromayelərinin yüksək istilik keçiriciliyinə səbəb kimi nikel-string mikrohissəciklərinin hidrogen rabitələrinin hesabına, əsas mayədə metal nanomayelərlə müqayisədə daha dayanıqlı olması göstərilmişdir. [6]

DİSSERTASIYA MATERIALLARI ÜZRƏ AŞAĞIDAKI ELMİ ƏSƏRLƏR ÇAP EDİLMİŞDİR:

1. Ismayilov, R. Linear pentanuclear nickel(II) and tetranuclear copper(II) complexes with pyrazine-modulated tripyridyldiamine ligand: Synthesis, structure and properties / R.H.Ismayilov, F.F.Valiyev, D.B.Tagiyev, You.Song, N.V.Israfilov, W.Z.Wang, G.H.Lee, S.M.Peng, B.A.Suleimanov// Inorg. Chim. Acta, -2018, v.483, -p.386–391, <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.08.045>
2. Suleimanov, B. Thermal-conductivity enhancement of microfluids with Ni₃(μ₃-ppza)₄Cl₂ metal string complex particles / B.A.Suleimanov, H.F.Abbasov, F.F.Valiyev, R.H.Ismayilov, S.M.Peng // Journal of Heat Transfer., January -2019, Vol.141/ 012404-1 – 012404-6
3. Ismayilov, R. Long chain metal string complex with one missed nickel atom: synthesis, crystal structure and properties / R.H.Ismayilov, F.F.Valiyev, N.V.Israfilov, W.Z.Wang, G.H.Lee, S.M.Peng, B.A.Suleimanov// Chemical Problems, -2019, v.17, -p.185-192
4. Vəliyev, F. N,N'-di(pirazin-2-il)piridin-2,6-diamin liqandı və onun metal kompleksləri əsasında hazırlanmış reagentlərin

- inhibitor və bakterisid xassələrinin tədqiqi // -Bakı: Neft təsərrüfatı jurnalı, - 2020. №8, - s.46-52.
5. Valiyev, F. Synthesis, crystal structure, spectral and magnetic properties of mononuclear copper(II) complex with pyrazine-modulated 2,2'-dipyridylamine // Azerbaijan Chemical Journal, -2020, 2, -p.78-82
 6. Ismayilov, R. . Long chain defective metal string complex with modulated oligo- α -pyridylamino ligand: Synthesis, crystal structure and properties / R.H.Ismayilov, F.F.Valiyev, N.V.Israfilov, W.Z.Wang, G.H.Lee, S.M.Peng, B.A.Suleimanov // J. Mol. Struct. -2020, v.1200, -p.126998 <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.126998>
 7. Ismayilov, R., Valiyev, F., Wang, W., Lee, G.H., Peng, S.M. Linear pentanuclear nickel(II) complex with pyrazine-modulated tripyridyldiamine ligand//1st International Turkic World Conference on chemical Sciences and Technologies// Sarajevo, -Oct. -2015,-p.58
 8. Ismayilov, R., Valiyev, F., Wang, W., Lee, G.H., Peng, S.M. Linear trinuclear nickel (II) complexes and 1D zigzag chain copper (II) coordination polymer with pyrazine-modulated unsymmetrical N-(pyridin-2-yl)pyrazin-2-amine ligand //2nd International Turkic World Conference on chemical Sciences and Technologies, -Skopje, Macedonia, -26-30th October, -2016, -p.244
 9. Ismayilov, R., Valiyev, F., Wang, W., Lee, G.H., Peng, S.M., Suleimanov, B.A. Linear octanuclear nickel complex with pyrazine and naphthyridine modulated N² (pyrazin-2-yl)-N⁷-(2-(pyrazin-2-ylamino)-1,8-naphthyridin-7-yl)-1,8-naphthyridine-2,7-diamine ligand // 2nd International Turkic World Conference on chemical Sciences and Technologies, -Skopje, Macedonia, -26-30th October, -2016, -p.298
 10. Ismayilov, R., Valiyev, F., Israfilov, N., Wang, W., Lee, G.H., Peng, S.M., Suleimanov, B.A. 1-D zigzag chain copper(II) coordination polymer and mononuclear copper(II) complex with N-(pyridine-2-yl)pyrazin-2-amine ligand // Chemistry of coordination compounds: Actual problems of analytical

chemistry. Materials of the Internationals Scientific Conference
Dedicated to the 85th Anniversary of the Academician
RAFIGA ALIRZA GIZI ALIYEVA, -Baku, -16-17
November,- 2017, -p.49-51

Dissertasiyanın müdafiəsi 20 dekabr 2022-ci il tarixində saat 10⁰⁰-da Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən **ED 1.16** Dissertasiya şurasının bazasında qeydiyyat nömrəsi **BFD 1.16** olan Birdəfəlik Dissertasiya şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: AZ 1025, Bakı ş., Xocalı pr., 30

Dissertasiya ilə Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyaları Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun rəsmi internet saytında yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat 17 noyabr 2022-ci il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 16.11.2022
Kağızın formatı: 60×90 1/16
Həcm: 39943
Tiraj: 100