

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

*Əlyazması hüququnda*

**BƏZİ *d*- VƏ *f*-KEÇİD ELEMENTLƏRİNİN 2,6-DİTİOLFENOL, ONUN TÖRƏMƏLƏRİ VƏ HİDROFOB AMİNLƏRLƏ MÜXTƏLİFLİQANDLI KOMPLEKSLƏRİ, ONLARIN AĞIR METALLARIN EKSTRAKSİYASINDA VƏ FOTOMETRİK ANALİZDƏ TƏTBİQİ**

Ixtisas: 2301.01-Analitik kimya

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Quliyev Kərim Əvəz oğlu**

Elmlər doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün təqdim edilmiş  
dissertasiyanın

**AVTOREFERATI**

**Bakı-2021**

Dissertasiya işi Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universitetinin  
“Analitik və üzvi kimya” kafedrasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi məsləhətçilər: Kimya elmləri doktoru, professor,  
AMEA-nın həqiqi üzvü  
**Məhərrəmov Abel Məmmədəli oğlu**  
Kimya elmləri doktoru, professor  
**Verdizadə Nailə Allahverdi qızı**

Rəsmi opponentlər: Kimya elmləri doktoru, baş elmi işçi  
**Əliyeva Mahizər Nəcəf qızı**  
Kimya elmləri doktoru, professor,  
AMEA-nın müxbir üzvü  
**Cəfərov Valeh Cabbar oğlu**  
Kimya elmləri doktoru, professor  
**Ağahüseynova Minirə Məmmədəli qızı**  
Kimya elmləri doktoru, Kuban Dövlət  
Universitetinin professoru  
**Burilin Mixail Yuryeviç**

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya  
Komissiyasının Bakı Dövlət Universitetində fəaliyyət göstərən ED  
2.16-dissertasiya şurası

Dissertasiya şurasının sədri: Kimya elmləri doktoru, professor  
**Valeh Mehralı oğlu İsmayilov**

imzaları təsdiq edilmişdir  
Dissertasiya şurasının elmi katibi: Kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent  
**Farid Nadir oğlu Nağıyev**

Elmi seminarın sədri: 05 20 Kimya elmləri doktoru, professor  
**Xəlil Camal oğlu Nağıyev**

## İşin ümumi xarakteristikası

**Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi.** Canlı orqanizmlərdə genetik kənarçıxımların əsas səbəblərindən biri texnogen və antropogen faktorların ətraf mühitə artan təsiridir. Bu da bir çox hallarda biosferin tərkibində dönməyən dəyişikliklərə gətirib çıxarır. Ona görə də texnogen çirkləndiricilərə və ətraf mühitdə zəhərli maddələrin miqراسiyasına daim monitorinq aparılması, toksik xassələrə malik olan ağır metalların miqdarına operativ və etibarlı nəzarətin həyata keçirilməsi vacibdir.

Analitik kimyanın aktual vəzifələrindən biri qida maddələrinin keyfiyyət göstəriciləri və təhlükəsizliyinə nəzarət etməyə imkan verən ekspress, həm də metroloji xarakteristikaları yaxşı olan analiz metodlarının yaradılmasıdır. Nəcib və nadir metalların təyini üçün çoxlu sayda kimyəvi, fiziki və fiziki-kimyəvi təyin metodları mövcuddur. Onların çoxunun həssaslığı və seçiciliyi azdır, bahalı cihazlardan istifadəni, habelə toksik üzvi ekstragentlərin tətbiqini tələb edir. Bu metodlar içərisində üzvi reagentlərin tətbiqi ilə spektrofotometriya xüsusi yer tutur. Bu metod analizin yüksək həssaslığını, dəqiqliyini və ekspresliyini təmin edir, təyin olunan qatılığın geniş intervalını əhatə edir və universallığı, qənaətli olması, habelə cihazların asan əldə olunması ilə xeyli fərqlənir. Eksperimentin sadəliyi və təyin nəticələrinin kifayət qədər dəqiqliyi spektrofotometrik metodu analitik kimyada çox tələb olunan və iqtisadi cəhətdən əlverişli metodlardan biri edir. Spektrofotometriyanın aktual vəzifələrindən biri geniş qatılıq intervalında və müxtəlif oksidləşmə dərəcələrində metalların təyininin seçiciliyini artırmağı təmin edən yeni reagentlərin axtarışıdır.

Müxtəlif metal ionlarına qarşı yüksək kompleksmələgətirmə qabiliyyətinə malik olan üzvi reagentlər həmişə tədqiqatçıların diqqət mərkəzində olmuşdur. Onlar kompleksmələgəlmə zamanı kəskin rəngdəyişmə xassəsinə malik olur və spektrofotometrik analiz metodlarında istifadə olunur.

Fotometrik analizə aid çoxlu sayda tədqiqatların olmasına baxmayaraq, onun bir çox sahələri kifayət qədər işlənməmişdir. Müxtəlifliqandlı komplekslərin (MLK) əmələ gəlməsi reaksiyalarından isti-

fadə belə istiqamətlərdən biridir. Xarici sferalı komplekslər əmələ gələn zaman, yaxud hidrofob amin daxili sferaya daxil edildikdə komplekslərin təkcə spektrofotometrik xarakteristikası deyil, həm də termodinamik xarakteristikası dəyişir. Öz növbəsində Cu, Hg, Ti, V, Nb, Ta, Mo, W, U, Mn, Fe, Co və Ni kimya, radioelektron, toxuculuq sənayesində və s. getdikcə daha çox tətbiq olunur. Bir çox elementlərin ekspress təyini və qatılaştırılmasında, yüksək təmiz materialların tərkibində qarışıqların miqdarının təyində ekstraksiya mühüm rol oynayır. O yüksək qatılaştırma effektini və sürətli analizi təmin edir. Üzvi həlledicilərlə ekstraksiya kənar ionların maneçilik təsirinin aradan qaldırılmasında və fotometrik reaksiyaların həssaslığının yüksəldilməsində geniş tətbiq olunur. Reaksiyaların seçiciliyinin və kontrastlığının yüksəldilməsi, habelə ekstraksiya və başqa xassələrinin yaxşılaşdırılması MLK-in tətbiqi ilə mümkün olur. MLK-in əmələ gəlməsi zamanı hidrofob aminlərdən istifadə müsbət analitik effekt verir: kompleksin davamlılığı artır, suda həllolması azalır və eyniliqanlı kompleksin (ELK) mənfi yükü kompensasiya olunur. Bu birləşmələrin suda az, üzvi həlledicilərdə yaxşı həll olması onların ekstraksiyalı-fotometrik analizdə tətbiqinə imkan verir. Reagentlərin müxtəlif kombinasiyaları mümkün olduğundan, metalların fotometrik təyininin həssaslığını və seçiciliyini artırmaq üçün MLK tətbiq olunur.

Son vaxtlar qarışıq koordinasiya sferalı MLK daha çox marağa səbəb olur, ki, bu da onların ELK-in malik olmadığı və ya çox nadir hallarda malik olduğu xüsusiyyətlərlə və spesifik xassələrlə əlaqədardır. Bununla əlaqədar olaraq MLK analitik kimyada və kimya texnologiyasında geniş tətbiq olunur.

Elementlərin təyini üçün çoxlu sayda fotometrik reagentlərin mövcud olmasına baxmayaraq, müxtəlif funksional qruplara malik olan fotometrik reagentlərin axtarışı və öyrənilməsi sahəsində işlər davam etdirilir. Bu baxımdan molekulunda bir hidrosil və iki sulfhidril qrupu olan reagentlər - 2,6-ditiolfenol və onun törəmələri çox perspektivlidir. Bu reagentlər birnövəli polifenolların kükürlü analogları olub, iki oksigen atomu kükürd atomları ilə əvəz olunmuşdur. Belə reagentlər yeni xassələrə malik olur - onların metal ionları ilə qarşılıqlı təsir spektri dəyişir və onlara qarşı həssaslığı artır, metal-

larla kompleksləri daha geniş dalğa uzunluğu intervalında işıq udur, lakin seçicilik azalır. İki müxtəlif donor atomun-kükürd və oksigenin olması metal ionları ilə davamlı komplekslər əmələ gətirməyə şərait yaradır. Ona görə də 2,6-ditiolfenolun və onun törəmələrinin sistematik öyrənilməsi, onların analitik imkanlarının aşkar edilməsi, metallarla qarşılıqlı təsirinin tədqiqi və yeni effektiv metodikaların yaradılması analitik kimyanın aktual vəzifələrindən biridir.

Dissertasiya işi Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universitetinin “Analitik və üzvi kimya” kafedrasında yerinə yetirilmişdir (qeyd. № 0309Az 1515).

**Tədqiqatın məqsədi və vəzifələri.** İşdə məqsəd Cu(II), Hg(II), Ti(IV), V(II,IV), Nb(V), Ta(V), Mo(V), W(V), U(VI), Mn(II), Fe(II), Co(II) və Ni(II)-in fotometrik təyini üçün yeni effektiv və asan əldə olunan fotometrik reagentlərin axtarışı, ditiolfenolların (DF) sintezi və identifikasiyası, onların fiziki-kimyəvi, ekstraksiya və analitik xassələrinin öyrənilməsi, DF və hidrofob aminlərlə (Am) MLK-in tədqiqi, göstərilən elementlərin müxtəlif mürəkkəb təbii obyektlərdə və sənaye materiallarında seçici ekstraksiyalı-spektrofotometrik təyin metodikalarının işlənib hazırlanması olmuşdur.

Qoyulmuş məqsədə çatmaq üçün aşağıdakı məsələlər həll edilmişdir:

- azot və kükürdtərkibli üzvi reagentlərin sintezi və onların fiziki-kimyəvi, ekstraksiya və analitik xassələrinin öyrənilməsi;

- Cu(II), Hg(II), Ti(IV), V(II,IV), Nb(V), Ta(V), Mo(V), W(V), U(VI), Mn(II), Fe(II), Co(II) və Ni(II)-in DF və Am ilə MLK-nin əmələgəlmə və ekstraksiya şəraitinin öyrənilməsi;

-MLK-in tərkibinin təyini və kompleksəmələgəlmənin mexanizminin öyrənilməsi;

-MLK-in fiziki-kimyəvi və analitik xarakteristikasının təyini;

-fərdi ayrılmış MLK-in quruluşunun İQ- və elektron spektroskopiyası, habelə rentgenquruluş və termoqravimetrik analiz metodları ilə müəyyən edilməsi;

- MLK-in əmələ gəlməsinə hidrofob aminlərin təbiətinin təsirinin öyrənilməsi;

- MLK-in əmələ gəlməsində liqand-liqand qarşılıqlı təsirinin rolunun öyrənilməsi;

-bir sıra elementlərin valent halının EPR metodu ilə təyini;

-kompleksəmələgətirən reagentlərin turşu xassələri ilə MLK-in analitik xarakteristikaları arasında mümkün korrelyasiya asılılıqlarının müəyyən edilməsi;

-kənar ionların və pərdələyici maddələrin MLK-in əmələ gəlməsinə təsirinin öyrənilməsi;

- Cu(II), Hg(II), Ti(IV), V(II,IV), Nb(V), Ta(V), Mo(V), W(V), U(VI), Mn(II), Fe(II), Co(II) və Ni(II)-in təyini üçün metroloji xassələri yüksək olan effektiv ekstraksiyalı-spektrofotometrik metodikaların işlənilib hazırlanması və onların müxtəlif obyektlərə tətbiqi.

**Tədqiqat metodları.** Kompleksəmələgətirən reagentlərin identifikasiyası və kompleks birləşmələrin tərkib və xassələrinin öyrənilməsi üçün bir sıra kimyəvi və fiziki-kimyəvi analiz metodlarından (spektrofotometriya, İQ- və NMR spektroskopiya, termoqravimetriya və s.) istifadə olunmuşdur.

**Müdafiyyə çıxarılan əsas müddəalar.** Müdafiyyə aşağıdakılar çıxarılır:

1.İQ- və NMR spektroskopiya metodları ilə DF-ın identifikasiyası və onların fiziki-kimyəvi xarakteristikasının tədqiqi;

2.pH-dan asılı olaraq DF-ın məhlulda mövcudluq formalarının müəyyən edilməsi;

3.Cu(II), Hg(II), Ti(IV), V(II,IV), Nb(V), Ta(V), Mo(V), W(V), U(VI), Mn(II), Fe(II), Co(II) və Ni(II)-in DF və Am ilə müxtəlifliqandlı komplekslərinin fiziki-kimyəvi və analitik xassələrinin tədqiqi;

4.Vanadium, molibden, volfram, dəmir və kobaltın MLK-lərdə oksidləşmə dərəcələrinin təyini;

5.Liqand-liqand qarşılıqlı təsirinin öyrənilməsi;

6.Element analizi, İQ-spektroskopiya, maqnetokimya, RSA və termiki analiz metodları ilə alınmış birləşmələrin tərkibinin, quruluşunun və xassələrinin öyrənilməsi;

7.Kimyəvi xassələri oxşar olan elementlərin (Nb və Ta; Mo və W; Co və Ni) fotometrik təyini;

8.Cu(II), Hg(II), Ti(IV), V(II,IV), Nb(V), Ta(V), Mo(V), W(V), U(VI), Mn(II), Fe(II), Co(II) və Ni(II)-in DF və Am ilə yeni effektiv,

ekspres, yüksək seçici, metroloji xassələri yüksək olan ekstraksiyalı-fotometrik təyin metodikalarının hazırlanması;

**9.** Hazırlanmış metodikaların mürəkkəb təbii və sənaye materiallarının analizinə tətbiq edilməsi.

**İşin elmi yenilikləri.** Bəzi *d*- və *f*- elementlərin selektiv ayrılması və təyini üçün ilk dəfə olaraq yeni fotometrik reagentlər - ditiolfenollar təklif edilmişdir.

Ditiolfenolların əsas miqdarı xarakteristikası-paylanma və ionlaşma sabitləri, həllolması, müxtəlif mühidə davamlığı ilk dəfə alınmışdır. Sintez edilmiş birləşmələr NMR- və İQ-spektroskopiya metodları ilə identifikasiya edilmişdir.

İlk dəfə olaraq Cu(II), Hg(II), Ti(IV), V(II,IV), Nb(V), Ta(V), Mo(V), W(V), U(VI), Mn(II), Fe(II), Co(II) və Ni(II) ionlarının hidrofob aminlərin (Am) iştirakı ilə 2,6-ditiolfenol (DTF) və onun törəmələri (2,6-ditiol-4-metilfenol (DTMF), 2,6-ditiol-4-etilfenol (DTEF), 2,6-ditiol-4-propilfenol (DTPF) və 2,6-ditiol-4-tretbutilfenol (DTBF)) ilə müxtəlifliqandlı kompleksləri sistematik tədqiq edilmişdir. Hidrofob amin kimi aromatik (anilin (An), N-metilanilin (mAn), N,N-dimetilanilin (dAn), *p*-xloranilin (*p*-Cl-An), *p*-brom anilin (*p*-Br-An), difenilquanidin (DFQ), trifenilquanidin (TFQ), benzilamin (BA), tribenzilamin (TBA), *o*-, *m*- və *p*-fenilendiaminlər (*o*-, *m*- və *p*-FDA), heterotsiklik (fenantrolin (Fen), batofenantrolin (BFen), dipiridil (Dip), piridin (Py), *o*-, *m*-, *p*-aminopiridinlər (*o*-, *m*- və *p*-AmPy)) və hidrosiltərkibli aminlər (aminofenollar - 2(N,N-dimetilaminometil)-4-metilfenol (AF<sub>1</sub>), 2(N,N-dimetilaminometil)-4-xlorfenol (AF<sub>2</sub>), 2(N,N-dimetilaminometil)-4-bromfenol (AF<sub>3</sub>), 2,6-bis(N,N-dimetilaminometil)-4-metilfenol (AF<sub>4</sub>), 2,6-bis(N,N-dimetilaminometil)-4-xlorfenol (AF<sub>5</sub>), 2,6-bis(N,N-dimetilaminometil)-4-bromfenol (AF<sub>6</sub>), 2(N,N-dietilaminometil)-4-metilfenol (AF<sub>7</sub>), 2(N,N-dimetilaminometil)-4-etilfenol (AF<sub>8</sub>), 4-xlor-2-(N,N-dimetilaminometil)-6-tiofenilmetilfenol (AF<sub>9</sub>), 2(N,N-dietilaminometil)-4-bromfenol (AF<sub>10</sub>), 2-(N,N-dietilaminometil)-4-etilfenol (AF<sub>11</sub>), 2(N,N-dietilaminometil)-4-üçlübutilfenol (AF<sub>12</sub>)), habelə pirazon-5 törəmələri (antipirin (Ant), diantipirilmetan (DAM), diantipirilpropilmetan (DAPM), diantipirilheksilmetan (DAHM) və diantipirilfenilmetan (DAFM)) istifadə edilmişdir.

Qeyd olunur ki, ELK-dən fərqli olaraq mis, civə, titan, vanadium, niobium, tantal, molibden, volfram, uran, manqan, dəmir, kobalt və nikelin MLK-i az polyar üzvi həlledicilərlə ekstraksiya olunur və onların əmələ gəlmə reaksiyaları yüksək həssaslığa və seçiciliyə malikdir.

Müxtəlif fiziki-kimyəvi üsullarla müxtəlifliqandlı komplekslərin əmələ gəldiyi göstərilmiş və onların tərkibi təyin edilmişdir. Hg(II), Ti(IV), Nb(V), Ta(V), W(V), U(VI) ionları DF və Am ilə yalnız xarici sferalı MLK, Cu(II), V(II,IV), Mo(V), Mn(II), Fe(II), Co(II) və Ni(II) ionları isə həm xarici sferalı, həm də qarışıq sferalı komplekslər əmələ gətirir.

Metalların bir çox kənar elementlərdən ayrılması, ekstraksiya üsulu ilə qatılaşdırılması və təyini üçün yeni seçici, həssas və ekspress ekstraksiyalı-spektrofotometrik metodikalar təklif edilmişdir. İşlənmiş metodikalar müxtəlif təbii və sənaye obyektlərində metalların təyininə tətbiq edilmişdir. Kimyəvi xassələri yaxın olan elementlərin ayrılması metodları işlənilib hazırlanmışdır (molibden və volfram; niobium və tantal; kobalt və nikel).

**Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti.** Ditiolfenolların yüksək kompleksmələgətirmə qabiliyyəti Cu(II), Hg(II), Ti(IV), V(II,IV,V), Nb(V), Ta(V), Mo(VI), W(VI), U(VI), Mn(II), Fe(II), Co(II) və Ni(II)-in təyini üçün yeni seçici ekstraksiyalı-spektrofotometrik metodikalar işləyib hazırlamağa imkan verir. Bu elementlərin DF və hidrofob aminlərlə MLK şəklində təyini metodikaları yüksək həssaslığı və seçiciliyi ilə fərqlənir.

Tədqiqatların nəticələrinin praktik tətbiqi öz əksini Cu(II), Hg(II), Ti(IV), V(II,IV), Nb(V), Ta(V), Mo(V), W(V), U(VI), Mn(II), Fe(II), Co(II) və Ni(II)-in təyini üçün yeni ekspress və etibarlı ekstraksiyalı-spektrofotometrik metodikaların hazırlanmasında tapmışdır. Reagentlərin asan əldə olunan olması və işlənmiş metodikaların analitik üstünlükləri bu metalları torpaqda, ərintilərdə, müxtəlif markalı poladlarda, suda, bioloji materiallarda, farmasevtik nümunələlərdə, alunitdə, neftdə və onun emal məhsullarında təyin etməyə imkan verir.

Kompleks birləşmələrin İQ-spektroskopik, derivatoqrafik, rentgenoqrafik və EPR tədqiqatlarının nəticələri koordinasiya kimyası



üzrə mühazirələr oxunan zaman məlumat materialı kimi istifadə olunma bilər.

**Dərc edilmə.** Dissertasiya işinin nəticələri 86 işdə, o cümlədən, 50 məqalə, 36 konfrans materialı və tezisdə öz əksini tapmışdır.

**Aprobasiya.** Dissertasiya işinin əsas nəticələri akademik Yu.A. Zolotovun yubileyinə həsr olunmuş «Аналитика России» II Ümumrusiya konfransında (beynəlxalq iştirak) (Krasnodar, 2007), A.A. Verdizadənin 95 və 100 illik yubileyinə həsr olunmuş «Аналитик химияда üzvi reagentlər» respublika elmi konfranslarında (Bakı, 2009 və 2014), «Экстракция органических соединений. ЭОС-2010» (Voronej, 2010) IV beynəlxalq konfransda, VIII və IX Bakı beynəlxalq Məmmədəliyev konfranslarında (Bakı, 2012 və 2016), «Координация birləşmələr kimyası» V respublika elmi konfransında (Bakı, 2012), Ekologiya və həyat fəaliyyətinin mühafizəsi VII Beynəlxalq elmi konfransında (Sumqayıt, 2012), akademik M.Nağıyevin 100-illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi konfransında (Bakı, 2013), «Успехи синтеза и комплексообразования» III Ümumrusiya (beynəlxalq iştirak) və V Beynəlxalq elmi konfranslarda (Moskva, 2014 və 2019), XI-XVI «Спектроскопия координационных соединений» beynəlxalq konfranslarında (Tuapse, 2014-2019), BDU-nun Analitik kimya kafedrasının 80-illik yubileyinə həsr olunmuş «Координация birləşmələr kimyası» VI respublika elmi konfransında (Bakı, 2015), üzvi kimya üzrə IV Ümumrusiya konfransında (Moskva, 2015), A.N. Kostun 100-illiyinə həsr olunmuş heterotsiklik birləşmələr kimyası üzrə «Кост-2015» beynəlxalq konfransda (Moskva, 2015), üzvi kimya üzrə «OrgХим-2016» konfranslar klasterində (Sankt-Peterburq), «Chemical Sciences & Applications» (2016, Alex. Egypt. ICCSA 2016) beynəlxalq konfransda, gənc alimlərin-kimyacıların XIX Ümumrusiya konfransında (Nijniy Novqorod, 2016), ÇDU-nin 50 illiyinə həsr olunmuş «Современные проблемы химической науки и фармации» VI Ümumrusiya konfransında (beynəlxalq iştirak) (Çeboksarı, 2017), akademik R.A. Əliyevanın 85 illiyinə həsr olunmuş «Координация birləşmələr kimyası: analitik kimyanın aktual problemləri» beynəlxalq konfransında (Bakı, 2017) məruzə edilmişdir.

**İşinin strukturu və həcmi.** Dissertasiya girişdən, 8 fəsildən (ədəbiyyat icmalı daxil olmaqla), nəticədən, 542 adda istifadə olunmuş ədəbiyyat siyahısından ibarət olmaqla 394 kompyuter səhifəsindən (373003 işarə) ibarətdir. Dissertasiya işində 119 cədvəl və 76 şəkil var. Girişdə mövzunun aktuallığı əsaslandırılmış, işin məqsədi və vəzifələri göstərilmiş, müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar şərh olunmuşdur. Ədəbiyyat xülasəsində (77288 işarə) bir sıra *d*- və *f*-elementlərin - Cu(II), Ti(IV), Hg(II), V(II,IV), Nb(V), Ta(V), Mo(V), W(V), U(VI), Mn(II), Fe(II), Co(II) və Ni(II)-in fotometrik, ekstraksiyalı-fotometrik və digər təyin metodlarına baxılmışdır. Bir sıra *d*- və *f*-elementlərin təbii obyektlərdə, sənaye nümunələrində və qida məhsullarında təyininin çətinlikləri; fotometrik təyin metodlarının həssaslığının və seçiciliyinin artırılması yolları göstərilmişdir. İkinci fəsildə (26256 işarə) kompleksəmələgətirən reagentlərin bir sıra fiziki-kimyəvi xarakteristikası verilmişdir. Üçüncü fəsil (41971 işarə) Cu(II), Ti(IV) və Hg(II)-nin DF və Am ilə MLK-i tədqiqinə həsr olunmuşdur. Dördüncü fəsildə (37725 işarə) V(II,IV), Nb(V) və Ta(V)-in DF və Am ilə MLK-nin əmələ gəlməsinin optimal şəraiti, analitik və kimyəvi xassələri təqdim edilmişdir. Beşinci fəsil (27943 işarə) Mo(V), W(V), U(VI) və Mn(II)-nin ditiolfenollar və hidrofob aminlərlə MLK-lərinin əmələgəlmə şəraitinin, analitik və kimyəvi xassələrinin tədqiqinə həsr edilmişdir. Altıncı fəsildə (28823 işarə) Fe(II), Co(II) və Ni(II)-in DF və Am ilə MLK-inin spektrofotometriya, İQ-spektroskopiya, termoqravimetriya və kimyəvi analiz metodları ilə tədqiqi verilmişdir. Yeddinci fəsil (51687 işarə) bəzi *d*- və *f*-elementlərinin ekstraksiyalı-fotometrik təyini metodikalarının hazırlanmasına həsr edilmişdir. Səkkizinci fəsil (54863 işarə) bəzi *d*- və *f*-elementlərinin təyini üçün hazırlanmış ekstraksiyalı-fotometrik metodikaların analitik tətbiqinə həsr olunmuşdur.

**Müəllifin şəxsi payı.** Dissertasiyada əksini tapmış bütün eksperimental nəticələr müəllifin özü tərəfindən alınmışdır. Məsələlərin qoyuluşu, təcrübələrin və sınaqların aparılması, eksperimental nəticələrin sistemləşdirilməsi, interpretasiyası və ümumiləşdirilməsi, materialın dərc edilməyə hazırlanması və elmi konfranslarda təqdim edilməsi müəllifin özü və ya bilavasitə iştirakı ilə yerinə yetirilmişdir.

## İşin qısa məzmunu

DF məlum metodika ilə sintez olunmuş, element analizi, NMR- və İQ-spektroskopiya metodları ilə identifikasiya edilmişdir. Ditiolfenolların İQ-spektrində  $3600-3200 \text{ sm}^{-1}$  oblastında maksimumu  $3550 \text{ sm}^{-1}$  olan enli intensiv zolaq  $\nu_{\text{OH}}$  uyğun gəlir. Göstərilən oblast dimer və polimer molekulaların əmələ gəlməsi ilə molekularası rəbitələrlə, habelə molekul daxili hidrogen rəbitəsi ilə xarakterizə olunur.  $2600-2550 \text{ sm}^{-1}$  oblastında orta intensiv zolaq molekul daxili hidrogen rəbitəsi ilə həyəcanlanmış  $\nu_{\text{SH}}$  ilə əlaqədardır.

DF-ın suda həllolması  $3.5-4.0 \text{ q/l}$  təşkil edir. Əvəzedici kimi alkil qrupları liqandın və kompleksin suda həll olmasını azaldır, lakin su ilə qarışan həlledicilərdə həll olmasını artırır. Ona görə də onları belə qarışıqlarla ekstraksiya etmək olar. Su fazasının pH-ı artdıqca DF-ın həllolması artır.

Potensiometrik titrləmə metodu ilə sulfhidril və hidroksil qruplarının turşu kimi dissosiasiya sabitləri (pK) təyin edilmişdir. DF-ın ionlaşma sabitlərinin məhlulun ion qüvvəsindən asılılığı xəttidir və  $\mu=0-1$  intervalında aşağıdakı tənliklərlə ifadə olunur:

$$\begin{aligned} \text{DTF } pK_1 &= 6.55 - 0.78\sqrt{\mu}; pK_2 = 8.46 - 0.65\sqrt{\mu}, pK_3 = 10.96 - 0.62\sqrt{\mu}; \\ \text{DTMF } pK_1 &= 7.11 - 0.56\sqrt{\mu}; pK_2 = 8.89 - 0.43\sqrt{\mu}, pK_3 = 11.32 - 0.44\sqrt{\mu}; \\ \text{DTEF } pK_1 &= 7.05 - 0.65\sqrt{\mu}; pK_2 = 8.82 - 0.54\sqrt{\mu}, pK_3 = 11.27 - 0.49\sqrt{\mu}; \\ \text{DTPF } pK_1 &= 6.93 - 0.59\sqrt{\mu}; pK_2 = 8.73 - 0.39\sqrt{\mu}, pK_3 = 11.25 - 0.43\sqrt{\mu}; \\ \text{DTBF } pK_1 &= 7.21 - 0.678\sqrt{\mu}; pK_2 = 8.98 - 0.62\sqrt{\mu}, pK_3 = 11.47 - 0.59\sqrt{\mu}. \end{aligned}$$

İon qüvvəsinin artması ilə ditiolfenolların dissosiasiya sabiti artır. 2,6-ditiolfenol və onun alkil törəmələrində dissosiasiya edə bilən üç turşu qrupu vardır. Kükürd atomunun elektromənfililiyinin oksigen atomuna nisbətən az olmasına baxmayaraq, həlledicinin təsirləndən birinci növbədə -SH qrupunun hidrogen ionunun ayrılacağı gözlənilir. Bu görünür, mənfi yükün daha yaxşı delokallaşması nəticəsində tiolyat-ionlarının alkoksid-ionlarla müqayisədə daha davamlı olması ilə əlaqədardır.

DTF ilə müqayisədə onun alkil törəmələri daha zəif turşulardır. Ditiolfenolların turşu xassələri DTF-DTPF-DTEF-DTMF-DTBF sırasında azalır.  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$  və digər əvəzedicilər yalnız müsbət induksiya effektinə malik olub, praktiki olaraq spektrin görünüşünü dəyişmirlər.

**Cu(II), Ti(IV) və Hg(II)-nin DF və Am ilə MLK-inin tədqiqi.** Spektrofotometrik metodlarla Cu(II), Hg(II) və Ti(IV) ditiolfenollar (DTF, DTMF, DTEF, DTPF və DTBF) və hidrofob aminlərlə kompleksləri tədqiq edilmişdir. Hidrofob aminlərdən An, mAn, dAn, *p*-Cl-An, *p*-Br-An, DFQ, *o*-, *m*- və *p*-AmPy, Fen, BFen, Dip, BA, Py, TFQ, DAM, DAPM, DAFM, AF<sub>1</sub>-AF<sub>6</sub>, AF<sub>10</sub> və AF<sub>12</sub> istifadə edilmişdir.

Su fazasının turşuluğu 1M KOH və NaOH məhlullarından, habelə asetat bufer məhlulundan (pH 1.8-8.0) istifadə etməklə yaradılmışdır. Tarazlıq pH-ı kimi ekstraksiyadan sonra su fazasının pH-ı qəbul edilmişdir. Əvvəlcə turşuluğun artması ilə göstərilən elementlərin ekstraksiyası artır, sonrakı artım zamanı isə - tədricən azalır. Görünür, bu DF-ın ionlaşmış formalarının miqdarının azalması ilə əlaqədardır. pH-ın yüksək qiymətlərində metal ionunun hidrolizi ilə kompleksmələgəlmə mürəkkəbləşir. Cu(II) ionunun DF və Am ilə qarşılıqlı təsiri və onun üzvi fazaya keçməsi, mineral turşuların təbiətindən asılı olmayaraq pH 1.5-9.4 intervalında baş verir (pH<sub>opt</sub> 4.3-8.5). pH ≥ 9.4 olduqda komplekslər praktiki olaraq ekstraksiya olunmurlar, bu da görünür aminin protonlaşma dərəcəsinin azalması ilə əlaqədardır. Digər tərəfdən suda məhlulda ekstraksiya olunmayan [Cu(DF)<sub>2</sub>]<sup>4-</sup> və [Cu(DF)<sub>3</sub>]<sup>7-</sup> komplekslərinin qatılığı artır, belə ki, DF ikinci -SH qrupu üzrə dissosiasiyası (pK<sub>2</sub> = 8.25-8.78 ) artmaqda davam edir. Məhlulda pH ≥ 4.8 olduqda Hg(II) komplekslərin ekstraksiyası praktiki olaraq baş vermir ki, bu da görünür cıvə(II) ionlarının hidrolizi ilə əlaqədardır (pH<sub>opt</sub> 2.0-4.5). Ti(IV) MLK-inin əmələ gəlməsi və ekstraksiyası üçün pH<sub>opt</sub> 3.1-5.9. Göstərilən pH intervalında optik sıxlığın bir maksimumunun olması bir kompleks birləşmənin əmələ gəlməsini təsdiq edir. Cu(II), Hg(II) və Ti(IV)-ın DF və AF ilə MLK-i pH-ın daha yüksək qiymətlərində əmələ gəlir. Görünür, bu onunla əlaqədardır ki, aminofenollar daha qüvvətli əsaslardır.

Əgər ekstraksiya üçün dielektrik nüfuzluğu böyük olan həlledici istifadə olunarsa, tərkibində həlledici molekulu olan komplekslər əmələ gələ bilər. [MX<sub>n</sub>]<sup>m-</sup> - amin tipli MLK-in ekstraksiyası üçün Hal-C-H tipli həlledicilər daha əlverişli olub, bu birləşmələr üçün ən yaxşı həlledicilər hesab olunur. Cu(II), Hg(II) və Ti(IV) MLK şəklində maksimal dərəcədə ayrılması və tarazlığın tez yaran-

ması baxımından ən effektiv həlledici xloroform olmuşdur. MLK şəklində xloroformla bir dəfə ekstraksiya etdikdə müvafiq olaraq 98.2-99.5% Cu(II), 98.3-99.4% Hg(II) və 97.5-98.9 % Ti(IV) MLK şəklində üzvi fazaya keçir. Misin(II) DF və Am ilə kompleksmələgətirməsi zamanı maksimal analitik siqnal 470-650 nm-də müşahidə olunur. DF 272-280 nm-də maksimal işıq udurlar. Kompleksmələgəlmə zamanı işıqudma maksimumununun 195-205 nm batoxrom sürüşməsi baş verir. Misin(II) DF ilə An, mAn, dAn, Py, Fen, BFen və Dip iştirakı ilə MLK-nin işıqudması ELK-dən kəskin fərqlənir. Bu qarışıq koordinasiya sferalı MLK əmələ gəldiyini göstərir. Hg(II)-DF-Am MLK-inin xloroform ekstraktları 458-475 nm-də ( $\Delta\lambda = 188-195$  nm) maksimum işıq udurlar. Titanın(IV) DF və Am ilə kompleksmələgətirməsi zamanı maksimal analitik siqnal 428-480 nm-də müşahidə olunur. Batoxrom sürüşmə 150-200 nm təşkil edir. DAM və onun analoqları olduqda isə 472-480 nm-də maksimum işıq udan MLK əmələ gəlir. Birləşmələrin əmələ gəlməsi və ekstraksiyası üçün DF-nin optimal qatılığı  $(0.72-1.08)\times 10^{-3}$  mol/l-dir. Anion komplekslərin MLK-ə keçirilməsi üçün  $(0.56-1.08)\times 10^{-3}$  mol/l Am tələb olunur.  $V_B/V_0$  nisbətinin Cu(II), Hg(II) və Ti(IV) MLK şəklində ayrılmasına təsirinin öyrənilməsi göstərdi ki, aminlərin təbiətindən və əsaslığından asılı olmayaraq optimal  $V_{su}/V_{üzvi} = 5/5-80/5$ . Bu fakt Cu(II), Hg(II), Ti(IV)-in DF və AM ilə MLK-inin ekstraksiyon qatılaşdırmada tətbiqinə imkan verir.

MLK suda və üzvi həlledicilərdə davamlıdır. Cu(II) və Ti(IV)-in DF və Am kompleksləri üç sutka, ekstraksiyadan sonra isə bir aydan çox müddətdə parçalanmırlar. Civənin(II) MLK-i 48 saat, ekstraksiyadan sonra isə bir aydan çox müddətdə parçalanmırlar.

Tədqiq edilən MLK-də stexiometriya tarazlığın yerdəyişməsi, düz xətt və nisbi çıxım metodları ilə müəyyən edilmişdir. Mis(II) DF və Am ilə 1:2:2 nisbətdə qarşılıqlı təsirdə olur ( $AF_4$ ,  $AF_5$  və  $AF_6$  olduqda - 1:2:1). Heterotsiklik aminlər olduqda hər üç komponent (Cu(II), DF və Am) MLK-in tərkibinə 1:1:1 nisbətində daxil olur. An, mAn və dAn olduqda Cu(II):DF:Am=1:2:4 tərkibli komplekslər əmələ gəlir. Hg(II)-nin DF və Am ilə qarşılıqlı təsirdən Hg(II) : DF : Am = 1:2:2 tərkibli komplekslər əmələ gəlir. Titanın MLK-nin tərkibində bir metal ionuna iki mol DF və iki mol Am uyğun gəlir ( $AF_4$ ,

AF<sub>5</sub> və AF<sub>6</sub> olduqda -1:2:1). DAM və onun ana-loqlarının iştirakı ilə Ti(IV):DF:Am=1:1:1 tərkibli MLK əmələ gəlir.

MLK-də rabitələrin mexanizmini aydınlaşdırmaq üçün ayrılmış Cu(II)-DTMF-AH (I), Cu(II)-DTEF-Fen (II), Hg(II)-DTEF-An (III), Ti(IV)-DTBF-DFQ (IV) və Ti(IV)-DTBF-DAM (V) komplekslərinin İQ-spektrləri öyrənilmişdir. Komplekslərin İQ-spektrlərində 960-950 sm<sup>-1</sup> oblastında meydana çıxan intensiv udma zolağı metal-liqand rabitəsinin valent rəqsi ilə əlaqədardır. DF-nin spektrində 2580 sm<sup>-1</sup>-də müşahidə olunan intensiv zolağın intensivliyinin azalması və komplekslərin İQ-spektrlərində biri kiçik tezlikli oblasta tərəf sürüşən iki zolağın yaranması göstərir ki, -SH qruplarından biri metalla rabitənin əmələ gəlməsində iştirak edir. Maksimumu 3460 sm<sup>-1</sup> olan 3600-3200 sm<sup>-1</sup> oblastında udma zolağının itməsi sərbəst -OH qrupunun olmamasını göstərir. I kompleksin İQ-spektrində 2360 sm<sup>-1</sup> də müşahidə olunan zolaq protonlaşmış, 1365 sm<sup>-1</sup> də müşahidə olunan zolaq koordinasiya olunmuş anilin olduğunu göstərir. II kompleksin İQ-spektrində 1370 sm<sup>-1</sup>-də aydın ifadə olunan udma zolağı, koordinasiya olunmuş fenantrolinin olduğunu göstərir. Beləliklə, An və Fen iştirakı ilə Cu(II)-in DF ilə qarşılıqlı təsirindən qarışıq koordinasiya sferalı MLK əmələ gəlir. III kompleksin İQ-spektrində 2270 sm<sup>-1</sup>-də müşahidə olunan udma zolağı An-nin protonlaşmış halda olduğunu göstərir. IV kompleksin İQ-spektrində 810-780 sm<sup>-1</sup> oblastında Ti(OH)<sub>2</sub><sup>2+</sup> ionunun valent rəqsi ilə əlaqədar olan intensiv udma zolağı müşahidə olunur. V kompleksin İQ-spektrində 1660 cm<sup>-1</sup>-də karbonil qrupu üçün xarakter olan udma zolağı itir.

Rentgenstruktur analiz metodu ilə misin DTMF və Fen ilə kompleksinin monokristalı öyrənilmişdir. RSA nəticələrinə görə kompleks monomerdir, mərkəzi atom 5 donor atomla koordinasiya olunur. Tədqiq edilən kompleksdə misin donor əhatəsi 2 azot atomu, 2 oksigen atomu və 1 kükürd atomundan əmələ gəlmişdir (CuN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S). Mərkəzi atomun-misin koordinasion poliedri təhrif olunmuş kvadrat piramidadır. Bazis müstəvi (ekvatorial müstəvi) Fen-in azot atomu, liqandın (DTMF) oksigen və kükürd, su molekulunun oksigen atomu ilə yaranır. Aksial vəziyyətdə Fen-in ikinci azot atomu (N<sub>2</sub>) yerləşir. Beləliklə, mis ionunun kompleksdə koordinasiya

ədədi beşdir, Misin koordinasiya poliedri - kvadrat piramidadır. Piramidanın təpəsini Fen-in ikinci azot atomu təşkil edir.

Cu-DTMF-Fen və Cu-DTEF-Fen komplekslərinin termogravimetric tədqiqi göstərdi ki, onların termik parçalanması üç mərhələdə baş verir. Komplekslərin dehidratlaşmasını DTA ayrılarkində endotermik effektlə müşahidə olunan dehidratlaşma temperaturu (110 °C - 130 °C) sübut edir (kütlə itkisi - 4.035-4.16 %). Tam dehidratlaşmadan sonra Cu(DF)(Fen) tərkibli susuz komplekslər əmələ gəlir. 425-500 °C intervalında kütlə itkisinin maksimal sürəti müşahidə olunur ki, bu da Fen-in ayrılması ilə əlaqədardır (kütlə itkisi 40.36-41.66%). Maddə kütləsinin sonrakı itkisi DTMF-in yanması ilə əlaqədardır. 500-540 °C-də kütlə itkisi 39.35-41.25% təşkil edir. Komplekslərin termolizinin son məhsulu - CuO.

Ti(IV)-DTMF-DFQ kompleksinin termolizi zamanı əsas kütlə itkisi 300 °C-dən yuxarı temperaturda başlayır. Bu tədqiq olunan nümunənin kifayət qədər yüksək termiki davamlı olduğunu göstərir. Kompleksin termik parçalanması üç mərhələdə baş verir. 60-80 °C-də su ayrılır (kütlə itkisi- 4.07 %). Görünür kompleksin kristalhidratlarında iki su molekulu xarici sferada yerləşir. Bunu dehidratlaşma temperaturunun çox yüksək olmaması da sübut edir. 320-510 °C temperatur intervalında kütlə itkisi 48.2 % təşkil edir. Ehtimal olunur ki, ekzotermik effektlə müşayiət olunan bu proses koordinasiya birləşmədə rabitələrin qırılması və kompleksin tərkibində olan DFQ molekulinin və onun yanma məhsullarının ayrılması ilə əlaqədardır. 520-590 °C temperatur intervalında parçalanmanın son mərhələsi intensiv ekzotermik effektlərlə əlaqədardır (kütlə itkisi 38.46 % - DTMF parçalanır). Kompleksin termolizinin son məhsulu - TiO<sub>2</sub>.

Müəyyən edilmişdir ki, mis(II), cıvə(II) və titanın(IV) kompleksmələgətirən forması müvafiq olaraq Cu<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup> və Ti(OH)<sub>2</sub><sup>2+</sup> ionlarıdır. Bir DF molekulundan sıxışdırılıb çıxarılan protonların sayı 1-ə bərabərdir.

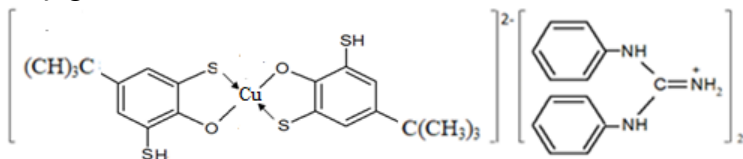
İkinci liqandın təbiəti metal və xələtmələgətirici liqand arasında rabitənin xarakterini dəyişə bilər. *dsp*<sup>2</sup> hibrid orbitalına malik olan Cu(II) müstəvi kvadrat komplekslər əmələ gətirir. Belə komplekslər üçün əlavə liqandın birləşməsi az xarakterikdir. Lakin, Cu(II)-nin bir tək elektronu olan müstəvi kvadrat kompleksləri əlavə liqandlar bir-

ləşdirə bilir. Əlavə birləşdirilən liqandlar mərkəzi atomdan daha uzaq məsafədə yerləşirlər. Bu zaman oktaedrik komplekslər əmələ gəlir (4+2). Bir sıra hallarda  $\text{Cu}^{2+}$  ionu bir əlavə liqand birləşdirir (koordinasiya ədədi  $\text{Cu}^{2+} - 5 (4+1)$ ).

MLK-in tərkibini  $[\text{Cu}(\text{HR})_2](\text{AmH})_2$  kimi göstərmək olar. Heterotsiklik diaminlərin iştirakı ilə  $[\text{Cu}(\text{DF})\text{Am}]$  tərkibli MLK əmələ gəlir. Əks dativ  $\pi$ -rabitənin əmələ gəlməsi ilə mərkəzi ionda effektiv yük artır və ikinci liqandın kompleksə girmiş metala birləşməsi liqandın hidratlaşmış metal ionuna birləşməsinə nisbətən energetik cəhətdən daha əlverişli olur.  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Hg}(\text{II})$  və  $\text{Ti}(\text{IV})$  ionlarının DF və Am ilə MLK-i üzvi fazada polimerləşmərlər və monomer formada olurlar ( $\gamma=1.05-1.12$ ). 98.3-99.2 % reekstraksiya üçün üzvi fazanı 0.5M HCl və perhidrol məhlullarının 1:1 nisbətdə qarışığının eyni həcmi ilə qarışdırmaq lazımdır. 0.5M  $\text{NH}_4\text{OH}$  istifadə etdikdə reekstraksiya dərəcəsi 99 % təşkil edir. Qarışıq koordinasiya sferalı MLK  $\text{pH} > 9$  olduqda parçalandığından, misin reekstraksiyası üçün  $\text{NaHCO}_3$  və  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  məhlullarının 10:1 qarışığından ( $\text{pH} 9.0$ ) istifadə olunur.

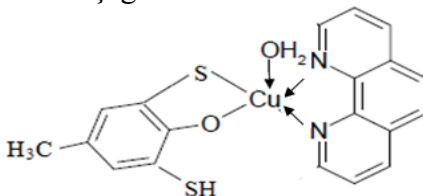
$[\text{Cu}(\text{DTF})_2(\text{An})_2](\text{AnH})_2$ ,  $[\text{Cu}(\text{DTF})_2(\text{mAn})_2](\text{mAnH})_2$ ,  $[\text{Cu}(\text{DTMF})_2(\text{An})_2](\text{AnH})_2$ ,  $[\text{Cu}(\text{DTMF})_2(\text{mAn})_2](\text{mAnH})_2$ ,  $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{DTBF})_2](\text{DFQH})_2$ ,  $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{DTBF})_2](\text{TFQH})_2$ , və  $\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{DTBF})_2(\text{AnH})_2$  kompleksləri fərdi halda ayrılmış və metalın, S, C və H-nin miqdarına görə analiz aparılmışdır. Element analizi komplekslərin spektrofotometrik metodlarla tapılmış tərkibini təsdiqləyir.

Qarşılıqlı təsirdə olan komponentlərin nisbətini, misin(II) ion formasını, əmələ gələn komplekslərin üzvi fazada vəziyyətini, çıxarılan hidrogen atomlarının sayını, İQ-spektroskopik və termogravimetrik tədqiqatları, habelə ədəbiyyat məlumatlarını nəzərə alaraq ekstraksiya olunan komplekslərin tərkibini  $[\text{Cu}(\text{DTMF})_2(\text{DFQH})_2]$  misalında aşağıdakı kimi təsəvvür etmək olar:

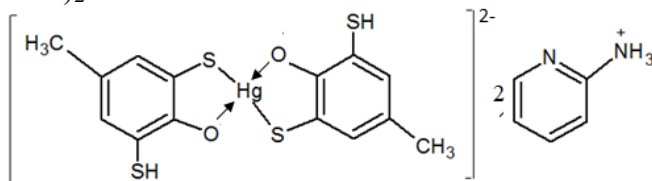




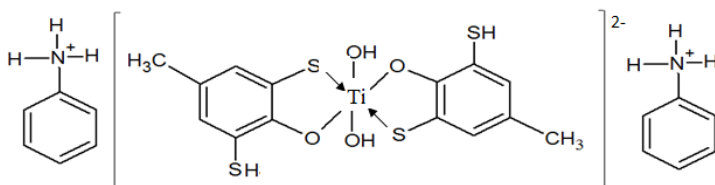
Cu(Fen)(DTMF) misalında misin(II) DF və heterotsiklik diaminlərlə MLK-in tərkibini aşağıdakı kimi təsəvvür etmək olar:



Neytral liqandın xelata birləşməsi metalın üzvi fazaya ekstraksiya dərəcəsini artırır. Əks  $\pi$ -rabitəli komplekslərin əmələ gəlməsi zamanı həlledici əhəmiyyətli rol oynayır. Həlledicinin polyarlığının azalması  $\pi(M \rightarrow R)$  rabitəsi boyu elektron sıxlığının ötürülməsini artırır. Hg(II)-nin ekstraksiya olunan komplekslərinin tərkibi:  $[Hg(HR)_2](AmH)_2$ .



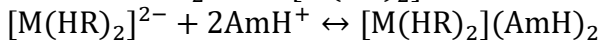
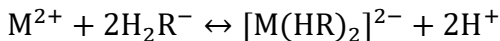
Beləliklə, Hg(II) DF və aminlərlə ion assosiatlar və ya xarici sferalı MLK əmələ gətirir. Fərz edilir ki,  $Hg^{2+}$  komplekslərdə -OH qrupunun oksigeni ilə koordinasiya, -SH qrupunun kükürd atomu ilə valent rabitəsi ilə birləşmişdir. Ti(IV) DF və Am ilə ion assosiatlar və ya xarici sferalı MLK əmələ gətirir. Ti(IV)-DTMF-An misalında MLK-in tərkibini belə təsəvvür etmək olar:



Titanın digər DF və Am ilə MLK-i də oxşar struktura malikdir. Yalnız DAM və onun analoqlarının iştirakı ilə qarışıq sferalı MLK əmələ gəlir. Misin, civənin və titanın MLK-inin molyar işıqudma əmsalları müvafiq olaraq  $(2.92-4.92) \times 10^4$ ,  $(2.68-3.88) \times 10^4$  və

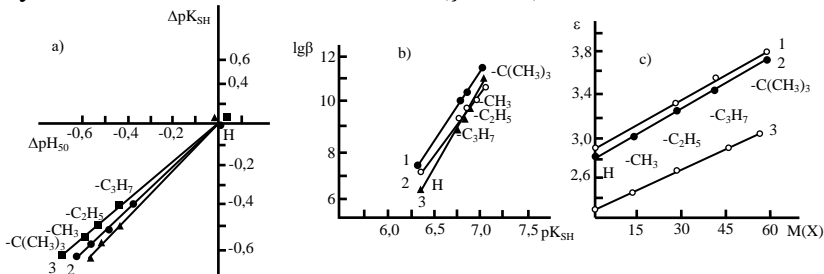
$(2.12-3.54) \times 10^4$ ) bərabərdir. Komplekslərin davamlılıq sabitləri əyri-lərin kəsişməsi üsulu ilə hesablanmışdır.

Hesab edilir ki, kompleksmələgəlmə zamanı aşağıdakı proses-lər baş verir:



Burada  $M-Cu^{2+}$ ,  $Ti(OH)_2^{2+}$  и  $Hg^{2+}$

$Cu(II)$ ,  $Hg(II)$  və  $Ti(IV)$ -in MLK-inin əsas spektrofotometrik xarakteristikası cədvəl 1-də verilmişdir. Reagentin turşuluq xassələ-rinin azalması ( $\Delta pK_1$ ) kompleksmələgəlmə pH-nı ( $\Delta pH_{50}$ ) daha zəif turş mühitə tərəf dəyişir. Reagentin turşuluq xassələrinin azalması ilə onların metallarla komplekslərinin davamlılığı artır. Əvəzedicinin molyar kütləsinin artması ilə  $\epsilon_K$  artır (şəkil 1).



**Şəkil 1.**  $Cu(II)$ -DF-An(1),  $Hg(II)$ -DF-An (2) və  $Ti(IV)$ -DF-An (3) komp-lexləri üçün ( $\Delta pK_{SH}$ ) və  $\Delta pH_{50}$  (a),  $lg\beta$  və  $pK_{SH}$  (b), əvəzedicinin molyar kütləsi ( $M(X)$ ) və molyar işıqudma əmsalı (c) arasında korrelyasiyalar

**V(II,IV), Nb(V) və Ta(V)-in DF və Am ilə MLK-nin əmələ gəlməsinin optimal şəraiti, analitik və kimyəvi xassələrinin tədqiqi.** V(V) ditiolfenollarla qarşılıqlı təsirdə olduqda dördvalentli hala qədər reduksiya olunur. Spektrofotometrik metodların nəticələri və EPR spektri tətqiq olunan sistemlərdə qarşılıqlı təsirin mexanizmini təsvir etməyə imkan verir. V(V) əvvəlcə DF ilə V(IV)-ə reduksiya olunur, sonuncu isə DF və Am ilə kompleksmələgəlmə reaksiyasına daxil olur. V(V)-in tək elektronu yoxdur və diamagnitdir. V(IV) bir d-elektrona malikdir və elektron paramagnit udma qabiliyyəti var. Nüvə spininin  $J = 7/2$  qiymətinə müvafiq olaraq V(IV) komplekslə-rinin EPR spektrləri tək elektronun maqnit momentinin  $^{51}V$

( $g=1.961$ ,  $A(^5V)=110.5$  Hs) nüvənin maqnit momenti ilə qarşılıqlı təsiri ilə əlaqədar çox zərif strukturlu səkkiz xətdən ibarət olur. DF ilə qarşılıqlı təsirdə olduqda V(II)-nin oksidləşmə dərəcəsi dəyişmir.

### Cədvəl 1

Mis(II), civə(II) və titanın(IV) DF və Am ilə MLK-inin əmələgəlmə şəraiti və bir sıra fiziki-kimyəvi və optik xarakteristikası

| Birləşmə                                                                    | pH <sub>opt</sub> | R    | λ, nm | Δλ, nm | ε×10 <sup>-4</sup> | lgβ   | lgK <sub>t</sub> | lgK <sub>ek</sub> |
|-----------------------------------------------------------------------------|-------------------|------|-------|--------|--------------------|-------|------------------|-------------------|
| [Cu(DTMF)(BFen)]                                                            | 6.6-8.1           | 98.6 | 635   | 361    | 4.37               | 11.94 | 6.79             | 10.32             |
| [Cu(DTMF) <sub>2</sub> ](AF <sub>2</sub> H) <sub>2</sub>                    | 5.2-6.3           | 98.7 | 475   | 201    | 3.85               | 10.53 | 7.64             | 12.17             |
| [Cu(DTMF) <sub>2</sub> ](AF <sub>4</sub> H <sub>2</sub> )                   | 5.5-6.9           | 98.6 | 480   | 206    | 3.75               | 9.84  | 5.85             | 10,24             |
| [Cu(DTMF) <sub>2</sub> ](AF <sub>6</sub> H <sub>2</sub> )                   | 5.7-6.8           | 98.8 | 470   | 196    | 3.88               | 9.58  | 5.72             | 10.29             |
| [Cu(DTEF) <sub>2</sub> ](An) <sub>2</sub> ](AnH) <sub>2</sub>               | 4.5-5.5           | 98.3 | 538   | 262    | 3,33               | 11.92 | 6,71             | 10,85             |
| [Cu(DTEF)BFen]                                                              | 6.4-7.7           | 98.5 | 640   | 364    | 4.82               | 10.96 | 6.81             | 10.47             |
| [Cu(DTBF)Fen]                                                               | 6.9-8.2           | 98.8 | 644   | 364    | 3.91               | 11.95 | 6.75             | 11,04             |
| [Cu(DTBF)BFen]                                                              | 7.1-8.5           | 98.9 | 650   | 370    | 4.92               | 12.26 | 6.84             | 11.18             |
| [Cu(DTBF) <sub>2</sub> ](AF <sub>2</sub> H) <sub>2</sub>                    | 5.9-7.0           | 99.4 | 485   | 205    | 3.95               | 10.95 | 7.79             | 12.82             |
| [Cu(DTBF) <sub>2</sub> ](AF <sub>4</sub> H <sub>2</sub> )                   | 5.9-7.3           | 99.3 | 485   | 205    | 3.85               | 10,18 | 5.90             | 10.09             |
| [Cu(DTBF) <sub>2</sub> ](AF <sub>6</sub> H <sub>2</sub> )                   | 6.2-7.4           | 99.5 | 480   | 200    | 3.96               | 9.95  | 5.77             | 10.12             |
| [Hg(DTF) <sub>2</sub> ](mAnH) <sub>2</sub>                                  | 2.9-3.9           | 98.4 | 462   | 192    | 3.05               | 6.98  | 5.09             | 9.53              |
| [Hg(DTF) <sub>2</sub> ](dAnH) <sub>2</sub>                                  | 3.0-4.0           | 98.4 | 465   | 195    | 3.20               | 7.05  | 5.28             | 9.61              |
| [Hg(DTMF) <sub>2</sub> ](AnH) <sub>2</sub>                                  | 3.1-4.1           | 98.6 | 460   | 186    | 3,05               | 10,10 | 6.06             | 12,55             |
| [Hg(DTMF) <sub>2</sub> ](mAnH) <sub>2</sub>                                 | 3.2-4.2           | 98.7 | 464   | 190    | 3,20               | 10,21 | 6.19             | 12.69             |
| [Hg(DTEF) <sub>2</sub> ](mAnH) <sub>2</sub>                                 | 3.3-4.1           | 98.6 | 465   | 189    | 3.24               | 9.75  | 5.95             | 12.20             |
| [Hg(DTEF) <sub>2</sub> ](dAnH) <sub>2</sub>                                 | 3.4-4.2           | 98.7 | 470   | 194    | 3.50               | 9.80  | 6.12             | 12.28             |
| [Hg(DTPF) <sub>2</sub> ](o-AmPyH) <sub>2</sub>                              | 3.6-4.4           | 98.6 | 465   | 187    | 3.40               | 9.34  | 5.25             | 11.79             |
| [Hg(DTPF) <sub>2</sub> ](m-AmPyH) <sub>2</sub>                              | 3.3-4.3           | 98.4 | 468   | 190    | 3.28               | 9.28  | 5.16             | 11.76             |
| [Hg(DTBF) <sub>2</sub> ](dAnH) <sub>2</sub>                                 | 3.4-4.4           | 99.2 | 470   | 190    | 3.80               | 10.64 | 6.32             | 13.34             |
| [Hg(DTBF) <sub>2</sub> ](o-AmPyH) <sub>2</sub>                              | 3.4-4.5           | 99.3 | 470   | 190    | 3.38               | 10.85 | 6.18             | 13.60             |
| [Ti(OH) <sub>2</sub> (DTF) <sub>2</sub> ](mAnH) <sub>2</sub>                | 3.2-4.3           | 97.5 | 430   | 160    | 2.38               | 6.32  | 5.63             | 8.44              |
| [Ti(OH) <sub>2</sub> (DTMF) <sub>2</sub> ](mAnH) <sub>2</sub>               | 3.3-4.9           | 97.7 | 432   | 158    | 2.41               | 10.36 | 5.65             | 2.59              |
| [Ti(OH) <sub>2</sub> (DTMF) <sub>2</sub> ](AF <sub>2</sub> H) <sub>2</sub>  | 3.7-5.2           | 98.5 | 430   | 156    | 2.62               | 9.53  | 6.35             | 1.76              |
| [Ti(OH) <sub>2</sub> (DTMF) <sub>2</sub> ](AF <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>  | 3.7-5.3           | 98.5 | 435   | 161    | 2.74               | 9.45  | 6.25             | 1.68              |
| [Ti(OH) <sub>2</sub> (DTEF) <sub>2</sub> ](AnH) <sub>2</sub>                | 3.3-4.5           | 97.7 | 438   | 162    | 2.50               | 9.75  | 5.38             | 1.85              |
| [Ti(OH) <sub>2</sub> (DTEF) <sub>2</sub> ](dAnH) <sub>2</sub>               | 3.4-4.6           | 97.9 | 446   | 170    | 2.65               | 9.95  | 5.49             | 1.97              |
| [Ti(OH) <sub>2</sub> (DTEF) <sub>2</sub> ](AF <sub>4</sub> H) <sub>2</sub>  | 3.6-5.1           | 98.0 | 435   | 159    | 2.55               | 8.52  | 5.12             | 0.65              |
| [Ti(OH) <sub>2</sub> (DTBF) <sub>2</sub> ](dAnH) <sub>2</sub>               | 3.5-5.2           | 98.2 | 440   | 160    | 3.15               | 10.63 | 5.79             | 3.16              |
| [Ti(OH) <sub>2</sub> (DTBF) <sub>2</sub> ](AF <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>  | 3.2-5.5           | 98.8 | 460   | 180    | 3.32               | 10.27 | 6.25             | 2.25              |
| [Ti(OH) <sub>2</sub> (DTBF) <sub>2</sub> ](AF <sub>10</sub> H) <sub>2</sub> | 3.2-5.7           | 98.5 | 480   | 200    | 3.54               | 10.28 | 5.23             | 1.55              |
| [Ti(OH) <sub>2</sub> (DTBF) <sub>2</sub> ](AF <sub>12</sub> H) <sub>2</sub> | 3.2-5.6           | 98.8 | 465   | 185    | 3.42               | 10.15 | 5.27             | 1.48              |

Spektrofotometrik metodlarla V(II,IV), Nb(V) və Ta(V) DF (DTF, DTMF, DTEF, DTPF və DTBF) və Am ilə kompleksləri təd-

qiq edilmişdir. Hidrofob aminlərdən An, mAn, dAn, *o*-tol, *m*-tol, *p*-tol, *o*-AmPy, DFQ, TFQ, Ant, DAM, DAPM, DAHM, DAFM, Fen, BFen, Dip, BA, TBA, AF<sub>1</sub>-AF<sub>5</sub>, AF<sub>7</sub>-AF<sub>9</sub>, və AF<sub>12</sub> istifadə olunmuşdur.

Komplekslərin ekstraksiyası üçün CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl, CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, metilzobutylketon, habelə üzvi həlledicilər qarışığının tətbiq edilmişdir. Alifatik və aromatik karbohidrogenlərin halogenli törəmələrindən istifadə etdikdə ekstraksiya xeyli artır. Ən yaxşı ekstragent kimi CHCl<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub> və C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl müəyyən edilmişdir. Xloroformla birdəfəlik ekstraksiya zamanı V(II,IV), Nb(V) və Ta(V) 97.5-98.9% MLK şəklində üzvi fazaya keçir.

Ditiokfenollar polifenollarla müqayisədə qüvvətli turşular olduğundan məhlulda H<sub>3</sub>R, H<sub>2</sub>R<sup>-</sup>, HR<sup>2-</sup> və R<sup>3-</sup> formasında mövcud olurlar. Ona görə də Cu(II), Hg(II) və Ti(IV) ionlarının DF ilə qarşılıqlı təsiri məhlulun turşuluğundan çox asılıdır. V(II)-nin DF və Am ilə komplekslərinin optik sıxlığının maksimal və sabit olduğu turşuluq intervalı pH<sub>opt</sub> 2.4-7.2. V(IV) MLK-inin əmələ gəlməsi və ekstraksiyası üçün optimal pH 3.2-7.8.

Nb(V) və Ta(V)-in DF və Am ilə qarşılıqlı təsiri zamanı analitik signal Nb(V) və Ta(V) müvafiq olaraq pH 2.9-5.6 və pH 2.5-6.0-da maksimuma çatır. Hidrofob aminlərin turşu-əsas xassələri, komplekslərin əmələ gəlməsi və ekstraksiyasına çox az təsir göstərir. dAn – mAn-*p*-Cl-An- *p*-Br-An sırasında reaksiyanın pH<sub>50</sub> azalır. pK<sub>NH+</sub> artması ilə əmələ gəlməsi və ekstraksiyası üçün optimal pH daha zəif turş mühitə tərəf yerini dəyişir. pH ≥ 8 qiymətlərində V(II,IV), Nb(V) və Ta(V)-in MLK-inin ekstraksiyası praktik olaraq müşahidə olunmur. Bu, görünür, amin molekulunun protonlaşma dərəcəsinin azalması və sərbəst amin molekullarının miqdarının artması ilə əlaqədardır.

V(II,IV) komplekslərinin maksimal işıqudması λ = 582-650 nm müşahidə olunur. Nb(V) və Ta(V) komplekslərinin udma spektrlərində maksimum 430-460 nm oblastında yerləşir. Ditiolfenolyat-amin komplekslərinin (metalsız) rəngli xloroform ekstraktları 325-

335 nm-də maksimum işıq udurlar. Optimal  $V_{su} / V_{üzvi}$  nisbətinə 5/5-80/5 uyğun gəlir.

MLK-in optik sıxlığı 2 sutka ərzində, ekstraksiyadan sonra isə bir ay dəyişməz qalır. Vanadiumun DF və DAM ilə kompleksinin rəngi bütün komponentlər qarışığını beş dəqiqə qarışdırdıqdan sonra 30 dəqiqə ərzində maksimuma çatır. Nb(V) və Ta(V) MLK-i suda və üzvi həlledicilərdə davamlıdır, 72 saat ərzində, ekstraksiyadan sonra isə 15 sutka müddətində parçalanmır. V(II,IV), Nb(V) və Ta(V) birləşmələrinin əmələ gəlməsi və ekstraksiyası üçün optimal şərait:  $(0.88-1.20) \times 10^{-3}$  mol/l DF və  $(0.60-0.88) \times 10^{-3}$  mol/l Am.

ELK-dən MLK-ə keçid zamanı reaksiyanın həssaslığı artır, başqa sızlə, kompleksin molyar işıqudma əmsalı artır və V(IV) daha az miqdarını təyin etmək olur. Görünür bu zaman yeni modifikasiya olunmuş reagent, başqa molekulyar orbitallara malik birləşmiş liqand formalaşır. Sonuncu isə sonra metal ionu ilə qarşılıqlı təsirdə olur. Mərkəzi ionun təbiətindən və oksidləşmə dərəcəsiindən asılı olaraq liqandlar bir funksional atom vasitəsi ilə koordinasiya rabitə əmələ gətirir, digər funksional atom isə sərbəst qalaraq liqand-liqand rabitəsinin yaranmasında iştirak edə bilər.  $\pi$ -Akseptor liqandlar metalın orbitallarının enerjisini azaldır və onun effektiv yükünü artırır. Bununla da başqa liqandlarla rabitə yaranmasını asanlaşdırır. Əksər hallarda ELK ilə müqayisədə MLK daha davamlıdır. Bu isə kompleksəmələgətiricinin koordinasiya sferasında müxtəlif növ liqandların qarşılıqlı təsiri ilə əlaqədardır. Əmələ gələn komplekslərdə M:DF:Am = 1:2:2 ( $AF_4$ ,  $AF_5$  və  $AF_6$  olduqda M:DF:Am = 1:2:1). o-AMPy, Fen, BFen və Dip iştirakı ilə V(II) 1:1:2 tərkibli MLK əmələ gətirir. DAM və onun analoqları, habelə heterotsiklik aminlər iştirakı ilə V(IV) VO:DF:Am = 1:1:1, Ant iştirakı ilə - VO:DF:Am = 1:1:2 tərkibli komplekslər əmələ gətirir.

DTMF-in İQ-spektrində  $2580 \text{ cm}^{-1}$ -də aydın ifadə olunan zolağın itməsi və V(II)-DTMF-An, Nb(V)-DTEF-An və Ta(V)-DTEF-An komplekslərinin spektrində biri daha az tezlikdə olan iki udma zolağının meydana çıxması göstərir ki, SH-gruplarından biri kompleksin əmələ gəlməsində iştirak edir.  $3460-3440 \text{ cm}^{-1}$ -də udma zolağının itməsi -OH qrupunun mərkəzi atomla rabitə əmələ gəlməsində iştirakını göstərir.  $2385-2375 \text{ cm}^{-1}$  müşahidə olunan udma zolağı

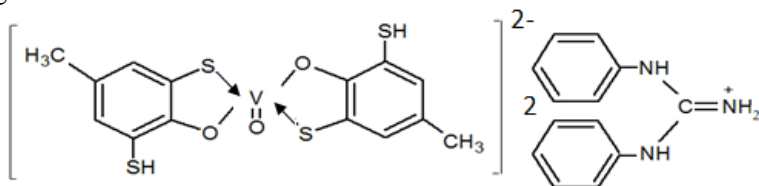
protonlaşmış An olduğunu göstərir. V(IV)-DTMF-Fen kompleksinin İQ-spektrində  $1385 \text{ sm}^{-1}$  dəki udma zolağı koordinasiya olunmuş Fen uyğun gəlir.  $980 \text{ sm}^{-1}$  -də intensiv udma zolağı  $\text{VO}^{2+}$  qrupunun valent rəqsi ilə əlaqədardır.

DAM ilə kompleksəmələgəlmə prosesində reaksiya mərkəzi karbonil qrupunun bölünməmiş elektron cütünə malik oksigeni atomudur. Bunu DAM-nın spektrində  $1670 \text{ sm}^{-1}$  oblastında C=O rabitəsi üçün xarakter olan zolağın itməsi və onun əvəzinə reagentin metal kationu ilə elektron akseptoru kimi qarşılıqlı təsiri nəticəsində daxilolma kompleksinin əmələ gəlməsi hesabına  $1580 \text{ sm}^{-1}$  yeni zolağın meydana çıxması sübut edir. Nb(V)-DTEF-An və Ta(V)-DTEF-An komplekslərinin İQ-spektrlərində  $870\text{-}920 \text{ sm}^{-1}$  oblastında müşahidə olunan intensiv udma zolağı M-OH rabitəsinin valent rəqsi ilə əlaqədardır. İQ-spektroskopik tədqiqatlar göstərir ki, V(II,IV), Nb(IV) və Ta(V) DF və Am ilə qarşılıqlı təsirdə olduqda xarici sferalı MLK və ya ion-assosiatlar əmələ gəlir. Heterotsiklik Am, DAM və onun analoqlarının iştirakı ilə qarışıq koordinasiya sferalı MLK əmələ gəlir. V(II) və V(IV) komplekslərinin əmələ gəlməsi zamanı kompleksəmələgətirici ion müvafiq olaraq  $\text{V}^{2+}$  və  $\text{VO}^{2+}$  ionlarıdır. Nb(IV) və Ta(V) MLK-də  $n=1$   $\text{M}(\text{OH})_3^{2+}$  ionu üçün alınır. Bir DF molekulundan sıxışdırılıb çıxarılan hidrogen ionlarının sayı birə bərabərdir. MLK üzvi fazada polimerləşmələr və monomer formada olurlar ( $\gamma=1.05\text{-}1.19$ ).

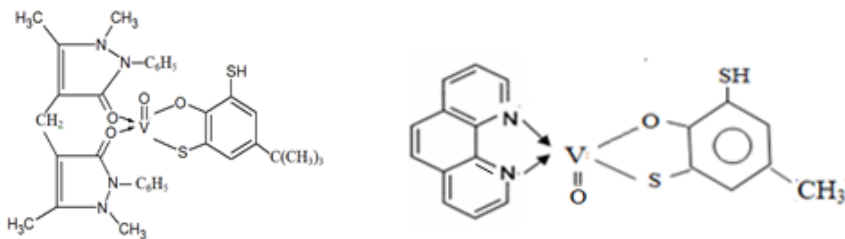
$^1\text{H}$  NMR spektroskopiya metodu ilə VO-Fen-DTMF kompleksi tədqiq edilmişdir. DTMF-in spektrində 5.48 m.h.-də müşahidə olunan fenol qrupuna aid sinqlet itir. Bu -OH qrupunun metalla koordinasiyaya girdiyini göstərir. 3.28 m.h.-də müşahidə olunan tiol qrupuna aid siqnalın intensivliyi iki dəfə azalır və bir qədər daha zəif sahəyə sürüşür (3.41 m.h.). Bu tiol qruplarından birinin kompleksəmələgəlmədə iştirak etdiyini təsdiq edir.

V(IV)-DTEF-Fen kompleksinin termoqravimetrik tədqiqi göstərir ki, kompleksin sürətli parçalanması  $360\text{-}460 \text{ }^\circ\text{C}$  -də başlayır. Bu zaman kütlə itkisi 49.1% (hesablanmışdır: 49.7%) təşkil edir. Bu fenantrolinin ayrılmasına uyğun gəlir.  $510\text{-}650 \text{ }^\circ\text{C}$ -də kütlə itkisi 39.1% (hesablanmışdır: 39.8%) təşkil edir. DTEF ayrılır. Kompleksin termilizinin son məhsulu  $\text{V}_2\text{O}_5$ -dir.

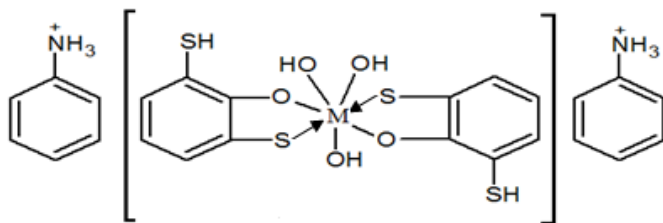
V(IV), Nb(V) və Ta(V) reekstraksiyası üçün əsasən 0.5 M NH<sub>4</sub>OH istifadə olunmuşdur (reekstraksiya dərəcəsi - 98.0-99.1 %). 1 M HCl və H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> turşularından istifadə etdikdə reekstraksiya dərəcəsi 97.3-98.1 təşkil edir. Əmələ gələn komplekslərdə komponentlərin nisbətini, reaksiya zamanı sıxışdırılıb çıxarılan protonların sayını, V(IV) və reagentlərin ion formasını nəzərə alaraq, V(IV)-DTMF-DFQ misalında MLK-in ən çox ehtimal olunan quruluşunu aşağıdakı kimi göstərmək olar:



Qarışıq koordinasiya sferalı MLK tərkibini VO(Fen)(DTBF) və VO(DAM)(DTBF) misalında aşağıdakı kimi təsəvvür etmək olar:



İkinci liqandın mərkəzi atomla koordinasiyası MLK-də yük keçidi ilə əlaqədar olan yeni udma zolağının meydana çıxmasına gətirib çıxarır. MLK udma zolaqları ELK udma zolaqları ilə müqayisədə spektrin daha uzundalğalı hissəsində yerləşir. Əmələ gələn komplekslərdə komponentlərin nisbətini, sıxışdırılıb çıxarılan protonların sayını ( $2n=2$ ) və niobium və tantalın ion formasını nəzərə alaraq  $M(OH)_3^{2+}$ , kompleksin ehtimal olunan quruluşunu belə təsəvvür etmək olar:



V(II,IV), Nb(V) və Ta(V) kompleksləri üçün molyar işıqudma əmsalları müvafiq olaraq  $(2.1-3.9) \times 10^4$ ,  $(2.1-3.9) \times 10^4$  və  $(1.88-3.41) \times 10^4$  təşkil edir. Alkil əvəzedicilərin -OH qrupuna nəzərən *p*-vəziyyətə daxil edilməsi xelatların davamlığını artırır, həssaslığa çox az təsir göstərir. Fen, BFen və Dip tipik xelatəmələgətirən reagent olub, Cu, Co, Ni, Hg, Mn, Fe kationları ilə davamlı koordinasiya-Doymuş komplekslər əmələ gətirir. Sistemdə aromatik halqaların toplanması baş verir və qoşulmuş zəncirdə elektron sıxlığının delokallaşması üçün böyük ehtimal yaranır. Bu isə öz növbəsində udma zolağının batoxrom sürüşməsinə və komplekslərin davamlılığının artmasına gətirib çıxarır. Kompleks əmələ gətirən reagentin təbiətindən asılı olaraq komplekslərin davamlılığı DTBF > DTMF > DTEF > DTPF > DTF sırasında azalır. V(II,IV), Nb(V) və Ta(V) MLK-nin spektrofotometrik xarakteristikası 2-ci və 3-cü cədvəllərdə verilmişdir.

Reagentin turşu xassələrinin azalması ( $\Delta pK_1$ ) ilə kompleksəmələgəlmə pH ( $\Delta pH_{50}$ ) daha zəif turşu oblasta tərəf dəyişir (şəkil 2). Aşağıdakı korrelyasiya asılılıqları alınmışdır:

vanadium kompleksləri üçün:

$$\Delta pH_{50} = 0.658 \times \Delta pK_1 - 0.095 \quad \text{və ya} \quad \Delta pK_1 = \frac{\Delta pH_{50} + 0.095}{0.658}$$

niobium kompleksləri üçün:

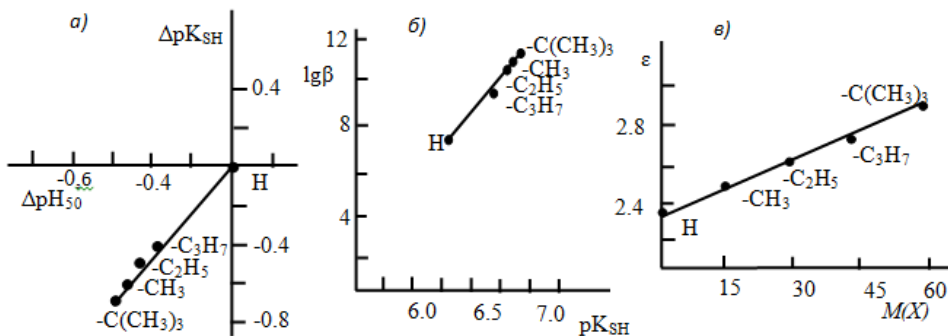
$$\Delta pH_{50} = 0.675 \times \Delta pK_1 - 0.125 \quad \text{və ya} \quad \Delta pK_1 = \frac{\Delta pH_{50} + 0.125}{0.675}$$

tantal kompleksləri üçün:

$$\Delta pH_{50} = 0.803 \times \Delta pK_1 - 0.08 \quad \text{və ya} \quad \Delta pK_1 = \frac{\Delta pH_{50} + 0.08}{0.803}$$

Elektrodonor əvəzedicilərin təsiri ilə reagentin FAQ-in turşu xassələri azalır, komplekslərin davamlılığı artır,  $pH_{opt}$  və  $pH_{50}$  isə daha zəif turşu oblasta tərəf dəyişir (şəkil 2).





**Şəkil 2.** V(IV)-DF-An kompleksləri üçün  $\Delta pK_{SH}$  və  $\Delta pH_{50}$  (a),  $lg\beta$  və  $(pK_{SH})$  (b) əvəzedicinin molyar kütləsi ( $M(X)$ ) və molyar işıqudma əmsalı (c) arasında korrelyasiyalar

**Cədvəl 2**

Vanadiumun(II,IV) 2,6-ditiolfenol, onun alkil törəmələri və hidrofob aminlərlə MLK-in bəzi kimyəvi-analitik xassələri

| Birləşmə                                                  | pH <sub>Opt</sub> | R    | $\lambda$ , nm | $\Delta\lambda$ , nm | $\epsilon \cdot 10^{-4}$ | $lgK_t$ | $lg\beta$ | $lgK_{ek}$ |
|-----------------------------------------------------------|-------------------|------|----------------|----------------------|--------------------------|---------|-----------|------------|
| [V(DTMF) <sub>2</sub> ](AF <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>   | 4,8-5,8           | 99,2 | 582            | 308                  | 2,86                     | 6,67    | 6,75      | 9,44       |
| [V(DTMF) <sub>2</sub> ](AF <sub>4</sub> H) <sub>2</sub>   | 4,4-5,3           | 99,0 | 586            | 312                  | 2,73                     | 5,89    | 6,21      | 8,82       |
| [V(DTBF)(BFen) <sub>2</sub> ]                             | 4,5-7,2           | 99,5 | 650            | 370                  | 2,66                     | 5,58    | 7,95      | 10,85      |
| [V(DTBF) <sub>2</sub> ](AnH) <sub>2</sub>                 | 2,8-4,4           | 99,8 | 625            | 345                  | 2,94                     | 5,53    | 7,02      | 10,01      |
| [VO(DTF) <sub>2</sub> ](p-tolH) <sub>2</sub>              | 3,9-4,9           | 98,7 | 620            | 350                  | 3,05                     | 5,96    | 7,71      | 10,19      |
| [VO(DTF) <sub>2</sub> ](AnH) <sub>2</sub>                 | 3,3-4,2           | 98,5 | 628            | 358                  | 2,39                     | 5,21    | 7,45      | 9,86       |
| [VO(DTMF) <sub>2</sub> ](AF <sub>4</sub> H) <sub>2</sub>  | 4,3-5,2           | 99,5 | 630            | 356                  | 4,15                     | 5,39    | 9,23      | 12,13      |
| [VO(DTMF) <sub>2</sub> ](AF <sub>10</sub> H) <sub>2</sub> | 3,8-4,9           | 99,6 | 620            | 346                  | 3,79                     | 5,65    | 8,67      | 11,21      |
| [VO(DTEF) <sub>2</sub> ](AnH) <sub>2</sub>                | 3,2-4,4           | 98,7 | 638            | 362                  | 2,64                     | 5,75    | 10,44     | 12,46      |
| [VO(DTEF)(BFen)]                                          | 7,0-7,5           | 99,2 | 615            | 339                  | 3,84                     | 5,62    | 10,73     | 13,42      |
| [VO(DTEF)(o-AmPy)]                                        | 5,0-6,6           | 98,7 | 620            | 344                  | 3,05                     | 5,35    | 10,04     | 12,59      |
| [VO(DTPF) <sub>2</sub> ](AnH) <sub>2</sub>                | 3,3-4,3           | 98,6 | 630            | 352                  | 2,75                     | 5,88    | 9,70      | 12,15      |
| [VO(DTPF) <sub>2</sub> ](mAnH) <sub>2</sub>               | 3,5-4,5           | 98,7 | 634            | 356                  | 2,85                     | 5,94    | 9,65      | 12,29      |
| [VO(DTBF) <sub>2</sub> ](BAH) <sub>2</sub>                | 3,5-5,0           | 99,6 | 590            | 310                  | 3,21                     | 5,98    | 11,45     | 13,56      |
| [VO(DTBF) <sub>2</sub> ](DFQH) <sub>2</sub>               | 3,6-4,8           | 99,4 | 645            | 365                  | 2,74                     | 6,23    | 11,42     | 13,43      |
| [VO(DTBF) <sub>2</sub> ](mAnH) <sub>2</sub>               | 3,5-4,7           | 99,3 | 642            | 362                  | 2,98                     | 6,12    | 11,25     | 13,95      |
| [VO(DTBF) <sub>2</sub> ](dAnH) <sub>2</sub>               | 3,6-4,8           | 99,5 | 645            | 365                  | 2,95                     | 6,15    | 11,20     | 13,98      |
| [VO(DTBF) <sub>2</sub> ](AF <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>  | 4,5-5,9           | 99,8 | 615            | 345                  | 4,30                     | 6,12    | 11,36     | 14,55      |

**Mo(V), W(V), U(VI) və Mn(II)-nın ditiolfenollar və hidrofob aminlərlə MLK-lərinin tədqiqi.** Mo(VI) və W(VI) ditiolfenollarla qarşılıqlı təsirdə olduqda M(V) qədər reduksiya olunur və hər iki halda M(V) birləşməsi əmələ gəlir. EPR tədqiqatları ilə sübut edil-

mişdir ki, M(VI) əvvəlcə DF ilə M(V) reduksiya olunur, sonuncu isə kompleksməhləgəlmə reaksiyasına daxil olur.

Fiziki-kimyəvi metodlarla Mo(V)-nin DF (DTF, DTMF, DTEF, DTPF, DTBF) və Am kompleksləri tədqiq edilmişdir. Hidrofob aminlərdən *p*-Cl-An, An, mAn, dAn, *o*-, *m*- və *p*-tol, *o*-, *m*- və *p*-FDA, BA, AmPy, DFQ, AF<sub>1</sub>, AF<sub>4</sub> və AF<sub>8</sub> istifadə edilmişdir. W(V)-in hidrofob aminlərin (*p*-AmPy, An, mAn, DFQ, AF<sub>1</sub>, AF<sub>2</sub> və AF<sub>3</sub>) iştirakı ilə DTF, DTMF, DTEF, DTPF və DTBF ilə MLK öyrənilmişdir. Fiziki-kimyəvi analiz metodları ilə U(VI)-in DF (DTF, DTMF, DTEF, DTPF, DTBF) və hidrofob aminlərlə MLK-i tədqiq edilmişdir. Hidrofob aminlərdən An, mAn, dAn, Fen, Dip, DFQ, TFQ, BA, AF<sub>1</sub> və AF<sub>3</sub>. Mn(II)-nin DF (DTF, DTMF, DTEF və DTPF) və Am (Fen, BFen, Dip və AF<sub>1</sub>- AF<sub>6</sub>) ilə MLK-i tədqiq edilmişdir.

### Cədvəl 3

Niobium(V) və tantalın(V) 2,6-ditiolfenol, onun alkil törəmələri və hidrofob aminlərlə MLK-in bir sıra kimyəvi-analitik xassələri

| Birləşmə                                                                   | pH <sub>opt</sub> | R    | λ, nm | Δλ, nm | ε · 10 <sup>-4</sup> | lgK <sub>t</sub> | lgβ   | lgK <sub>ek</sub> |
|----------------------------------------------------------------------------|-------------------|------|-------|--------|----------------------|------------------|-------|-------------------|
| [Nb(OH) <sub>3</sub> (DTF) <sub>2</sub> ](dAnH) <sub>2</sub>               | 3.3-4.3           | 98.0 | 440   | 170    | 2.4                  | 5.55             | 7.25  | 9.46              |
| [Nb(OH) <sub>3</sub> (DTF) <sub>2</sub> ](AF <sub>1</sub> H) <sub>2</sub>  | 3.8-5.0           | 97.9 | 440   | 170    | 2.9                  | 5.82             | 8.40  | 10.67             |
| [Nb(OH) <sub>3</sub> (DTMF) <sub>2</sub> ](mAnH) <sub>2</sub>              | 3.3-4.6           | 97.9 | 445   | 171    | 2.6                  | 5.75             | 10.82 | 13.08             |
| [Nb(OH) <sub>3</sub> (DTMF) <sub>2</sub> ](dAnH) <sub>2</sub>              | 3.5-4.7           | 98.1 | 448   | 174    | 2.7                  | 5.83             | 10.93 | 13.22             |
| [Nb(OH) <sub>3</sub> (DTMF) <sub>2</sub> ](AF <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> | 3.6-5.4           | 98.4 | 445   | 171    | 3.8                  | 5.88             | 10.95 | 10.33             |
| [Nb(OH) <sub>3</sub> (DTEF) <sub>2</sub> ](dAnH) <sub>2</sub>              | 3.3-4.5           | 98.2 | 450   | 174    | 2.9                  | 5.92             | 10.50 | 12.81             |
| [Nb(OH) <sub>3</sub> (DTEF) <sub>2</sub> ](AF <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> | 3.6-5.0           | 98.6 | 448   | 172    | 3.9                  | 5.95             | 10.50 | 12.73             |
| [Nb(OH) <sub>3</sub> (DTPF) <sub>2</sub> ](AnH) <sub>2</sub>               | 3.1-4.0           | 98.0 | 445   | 167    | 3.0                  | 5.65             | 9.26  | 11.08             |
| [Nb(OH) <sub>3</sub> (DTPF) <sub>2</sub> ](mAnH) <sub>2</sub>              | 3.3-4.2           | 98.0 | 448   | 170    | 3.2                  | 5.72             | 9.41  | 11.26             |
| [Nb(OH) <sub>3</sub> (DTBF) <sub>2</sub> ](dAnH) <sub>2</sub>              | 3.6-4.9           | 98.5 | 450   | 170    | 3.6                  | 5.92             | 11.22 | 13.64             |
| [Nb(OH) <sub>3</sub> (DTBF) <sub>2</sub> ]( <i>o</i> -AmPyH) <sub>2</sub>  | 4.0-5.1           | 98.2 | 460   | 180    | 3.5                  | 5.87             | 11.25 | 13.59             |
| [Ta(OH) <sub>3</sub> (DTF) <sub>2</sub> ](mAnH) <sub>2</sub>               | 2.7-3.8           | 97.5 | 435   | 165    | 2.21                 | 5.22             | 6.52  | 8.71              |
| [Ta(OH) <sub>3</sub> (DTF) <sub>2</sub> ](dAnH) <sub>2</sub>               | 3.0-4.0           | 98.0 | 438   | 168    | 2.25                 | 5.35             | 6.78  | 9.07              |
| [Ta(OH) <sub>3</sub> (DTMF) <sub>2</sub> ](dAnH) <sub>2</sub>              | 3.5-4.7           | 98.1 | 440   | 166    | 2.33                 | 5.83             | 9.73  | 12.04             |
| [Ta(OH) <sub>3</sub> (DTMF) <sub>2</sub> ](DFQH) <sub>2</sub>              | 4.3-5.3           | 98.9 | 445   | 171    | 3.12                 | 5.82             | 8.40  | 10.96             |
| [Ta(OH) <sub>3</sub> (DTEF) <sub>2</sub> ](mAnH) <sub>2</sub>              | 3.0-4.4           | 98.4 | 450   | 174    | 2.35                 | 5.65             | 9.26  | 11.66             |
| [Ta(OH) <sub>3</sub> (DTEF) <sub>2</sub> ](DFQH) <sub>2</sub>              | 4.1-5.6           | 98.2 | 448   | 172    | 3.29                 | 5.86             | 7.95  | 10.32             |
| [Ta(OH) <sub>3</sub> (DTEF) <sub>2</sub> ](DipH) <sub>2</sub>              | 3.3-4.5           | 98.0 | 450   | 174    | 2.43                 | 5.92             | 7.50  | 9.95              |
| [Ta(OH) <sub>3</sub> (DTPF) <sub>2</sub> ](mAnH) <sub>2</sub>              | 2.8-3.9           | 98.5 | 454   | 176    | 2.64                 | 5.55             | 8.60  | 11.05             |
| [Ta(OH) <sub>3</sub> (DTPF) <sub>2</sub> ](DFQH) <sub>2</sub>              | 4.9-6.0           | 98.0 | 460   | 182    | 3.41                 | 5.65             | 7.46  | 9.75              |
| [Ta(OH) <sub>3</sub> (DTBF) <sub>2</sub> ](mAnH) <sub>2</sub>              | 3.5-4.8           | 98.5 | 455   | 175    | 2.76                 | 5.82             | 9.93  | 12.35             |
| [Ta(OH) <sub>3</sub> (DTBF) <sub>2</sub> ](dAnH) <sub>2</sub>              | 3.6-4.9           | 98.5 | 455   | 175    | 2.97                 | 5.86             | 10.15 | 12.57             |
| [Ta(OH) <sub>3</sub> (DTBF) <sub>2</sub> ]( <i>o</i> -AmPyH) <sub>2</sub>  | 4.0-5.1           | 98.2 | 460   | 180    | 2.84                 | 5.87             | 9.79  | 12.13             |

M(V)-DF-Am MLK-nin üzvi fazaya tam keçməsi Mo(V) və W(V) müvafiq olaraq pH 2.8-6.5 və 2.9-7.1 uyğun gəlir. U(VI) və Mn(II)-in MLK-i üçün optimal əmələ gəlmə və ekstraksiya müvafiq olaraq pH 3.6-7.0 və 5.3-7.5. Mo(V), W(V), U(VI) və Mn(II) üçün ən yaxşı həlledici  $\text{CHCl}_3$ , Praktiki olaraq tam ayrılma (97.2-99.8%) birdəfəlik ekstraksiya zamanı baş verir ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  və  $\text{CCl}_4$  olduqda ayrılma 96.2-97.3% təşkil edir).

Mo(V) və W(V)-in DF və Am ilə kompleks əmələ gətirməsi zamanı maksimal analitik siqnal müvafiq olaraq 520-546 və 465-490 nm-də müşahidə olunur. Batoxrom sürüşmə 200-266 nm təşkil edir. U(VI)-in DF və Am ilə kompleksəmələgəlmə zamanı analitik siqnal 430-478 nm-də ( $\Delta\lambda = 150-298$  nm) müşahidə olunur. Mn(II)-DF-Am MLK-i  $\lambda = 420-480$  nm-də maksimum işıq udur. Mo(V), W(V), U(VI) və Mn(II) birləşmələrinin əmələ gəlmə və ekstraksiyası üçün optimal şərait  $(0.60-1.12) \times 10^{-3}$  mol/l DF və  $(0.64-0.96) \times 10^{-3}$  mol/l Am. MLK su və üzvi həlledicilərdə 3 sutka ərzində, ekstaksiyadan sonra isə bir aydan çox müddətdə davamlıdır. Maksimal optik sıxlıq reagentlərin əlavə edilməsindən 5-10 dəq. sonra müşahidə olunur. Aminlərin təbiətindən asılı olmayaraq komplekslərin rənginin intensivləşməsi eynidir. Temperaturun 10-70 °C intervalında dəyişməsi komplekslərin rənginə təsir etmir.

Aminlərin əsaslığından və təbiətindən asılı olmayaraq optimal  $V_{\text{su}} / V_{\text{üzvi}} = 5/5-80/5$ . Bu fakt göstərilən elementlərin DF və Am ilə MLK-ni onların qatılma dərəcəsi üçün istifadə etməyə imkan verir. MLK-də qarşılıqlı təsirdə olan komponentlərin nisbəti M: DF: Am = 1:2:2 ( $\text{AF}_4$ ,  $\text{AF}_5$  və  $\text{AF}_6$  olduqda 1:2:1). Bu AF kompleksin tərkibinə iki dəfə proton-laşmış halda daxil olurlar. Dip və Fen iştirakı ilə Mo(V) üçün 1:1:1, Mn(II) üçün 1:1:2 tərkibli qarışıq sferal MLK əmələ gəlir.

Mo-DTMF-An və W-DTMF-An komplekslərinin İQ-spektrlərində  $950-930 \text{ cm}^{-1}$  oblastında M=O rabitəsinə uyğun zolaqla yanaşı,  $1090 \text{ cm}^{-1}$ -də intensiv udma zolağının meydana çıxması M-OH qrupunun olduğunu göstərir. U(VI)-DTMF-An kompleksinin İQ-spektrində  $820-795 \text{ cm}^{-1}$  oblastında müşahidə olunan udma zolağı  $\text{UO}_2^{2+}$  qrupunun valent rəqsinə uyğun gəlir. DTMF spektrində  $2580 \text{ cm}^{-1}$ -də müşahidə olunan aydın seçilən zolağın itməsi və kompleks-

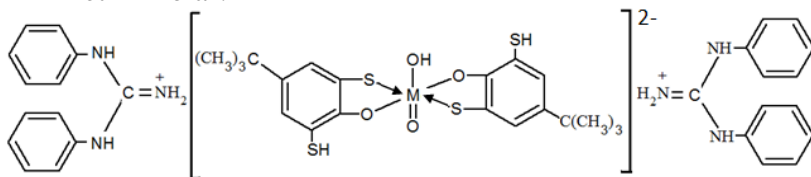
lərin spektrində biri nisbətən aşağı tezliyə tərəf sürüşmüş iki udma zolağının meydana çıxması göstərir ki, -SH qruplarından biri kompleksmələgəlmədə iştirak edir. 3600-3200  $\text{sm}^{-1}$  oblastında zolağın itməsi göstərir ki, -OH qrupu kompleksmələgətirici ilə rabitə əmələgəlməsində iştirak edir. 2380-2260  $\text{sm}^{-1}$  udma zolağı protonlaşmış Am mövcudluğunu göstərir. Bir DF molekulundan çıxarılan protonların sayı Nazarenko metodu ilə  $A=f(\text{pH})$  asılılığı əsasında müəyyən edilmişdir. Molibden və volframın MLK əmələgəlməsi zamanı koordinasiya edən ion forması  $\text{MO}(\text{OH})^{2+}$ . Uranın və manqanın kompleksmələgətirici ion forması müvafiq olaraq  $\text{UO}_2^{2+}$  və  $\text{Mn}^{2+}$  ionlarıdır. Kompleksmələgəlmə hər DF molekulundan bir protonun sıxışdırılıb çıxarılması ilə gedir. DF kifayət qədər güclü reduksiyaedicilərdir. Ona görə də Mn(II) oksidləşməsi mümkün deyildir.

Mo(V)-DTMF-Dip kompleksi bərk halda ayrılmış və RSA metodu ilə tədqiq edilmişdir. Monokristalın rentgenquruluş analizi metodu ilə tədqiqi göstərir ki, kompleks monomerdir və mərkəzi atom altı donor atomla koordinasiya etmişdir. Molibdenin koordinasiya əhatəsi təhrif olunmuş tetraedr olub, dipiridilin iki azot atomu, DTMF-in bir oksigen və bir kükürd atomu və  $\text{MoO}(\text{OH})^{2+}$  qrupunun iki oksigen atomundan əmələgəlmişdir ( $\text{MoO}_3\text{SN}_2$ ). Bu rəqsi və elektron spektroskopiyaya nəticələri ilə üst-üstə düşür. Kristal quruluş diskret birnövəli molekulardan ibarətdir.  $\text{MoO}(\text{OH})^{2+}$  qruplaşmasında -OH qrupunun oksigeni (O2) və dipiridilin azot atomlarından biri (N1) aksial vəziyyətdə yerləşir. DTMF-in bir oksigen (O1) və bir kükürd atomu (S1),  $\text{MoO}(\text{OH})^{2+}$  qruplaşmasındakı ikinci oksigen atomu (O3) və dipiridilin ikinci azot atomu (N2) ekvatorial vəziyyətdə yerləşir.

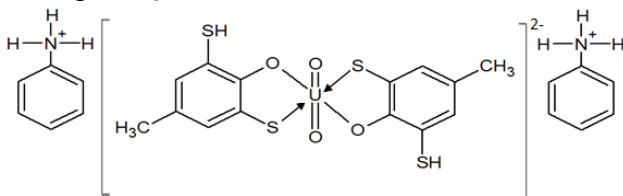
0.3-0.4M  $\text{NH}_4\text{OH}$  (və ya pH 7.2-8.0) istifadə etdikdə Mo(V) reekstraksiya dərəcəsi 99% çatır. Üzvi fazadan volfram duru  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1:3) və ya  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4) turşuları ilə reekstraksiya edilmişdir. Təcrübələr göstərdi ki, 98-99 % reekstraksiya üçün üzvi fazanı 0.2M HCl məhlulu və perhidrolun 1:1 nisbətində qarışığı ilə çalxalamaq lazımdır. Mo(V), W(V) və Mn(II)-in DF və Am ilə kompleksləri fərdi halda ayrılmış metalın, S, H və C miqdarı analiz edilmişdir.

Alınan komplekslərdə komponentlərin nisbəti, çıxarılan protonların sayını, metalın və reagentin ion formasını nəzərə alaraq

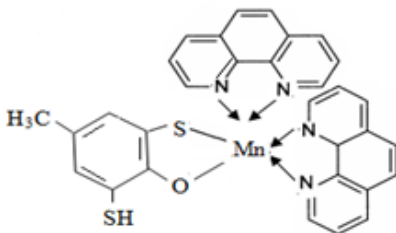
Mo(V) və W(V) ekstraksiya edilən komplekslərinin ehtimal olunan strukturunu  $[MO(OH)(DTBF)_2](DFQH)_2$  misalında aşağıdakı kimi təsəvvür etmək olar:



MLK-in əmələ gəlmə mexanizmini aşağıdakı kimi təsəvvür etmək olar. Uranil ionları iki DF molekulu ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq anion kompleksi əmələ gətirir. Anion komplekslər isə protonlaşmış iki Am molekulu ilə ekstraksiya olunur. Əmələ gələn komplekslərdə komponentlərin nisbəti, çıxarılan protonların sayı və metalın ion forması əsasında  $UO_2$ -DTMF-An kompleksi misalında komplekslərin ehtimal olunan quruluşunu belə təsəvvür etmək olar:



$Mn(DTMF)(Fen)_2$  misalında manqanın(II) qarışıq sferalı MLK-nin ehtimal olunan quruluşunu belə təsəvvür etmək olar:



Aparılan hesablamalar göstərir ki, reaksiyanın aparıldığı şəraitdə üzvi fazada MLK polimerləşmir və monomer formada olurlar ( $\gamma=1.02-1.21$ ). Spektrofotometrik tədqiqatların nəticələri əsasında MLK-in molyar işıqudma əmsalı, davamlılıq, tarazlıq və ekstraksiya sabitləri hesablanmışdır. Molyar işıqudma əmsalları Mo(V), W(V), U(VI) və Mn(II) kompleksləri üçün müvafiq olaraq  $(4.32-5.41) \times 10^4$ ,  $(2.25-3.98) \times 10^4$ ,  $(2.68-3.82) \times 10^4$  və  $(2.45-3.72) \times 10^4$ . Fen və BFen

ilə komplekslər, adətən, Dip ilə komplekslərlə müqayisədə daha davamlı və intensiv rənglidir. Fen və BFen olduqda daha bir aromatik halqanın hesabına qoşulmanın genişlənməsi əks  $\pi$ -rabitənin əmələ gəlməsi üçün energetik əlverişli orbitalların əmələ gəlməsinə səbəb olur. İkifazlı davamlılıq sabiti ayrılərin kəsişməsi metodu ilə hesablanmışdır. Məhlula anion kompleksin mənfi yükünü kompensasiya edən və onun hidrofiliyini azaldan ağır üzvi kationların daxil edilməsinə əsaslanan ekstraksiyalı-fotometrik metodlar seçiciliyin artırılmasına və çox vaxt qatılışdırılma hesabına elementlərin təyininin həssaslığının yüksəldilməsinə imkan verir.

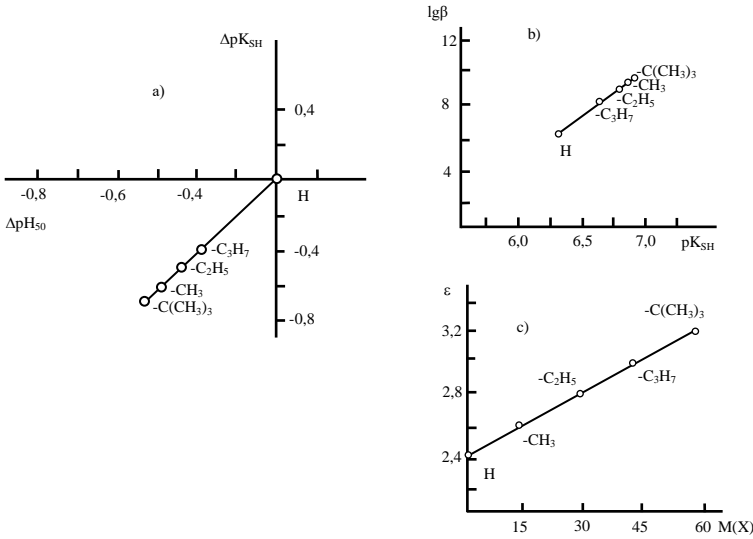
Cədvəl 4 və 5-də Mo(V), W(V), U(VI) və Mn(II)-in DF və Am ilə MLK-nin kimyəvi-analitik xarakteristikası verilmişdir.

**Cədvəl 4**

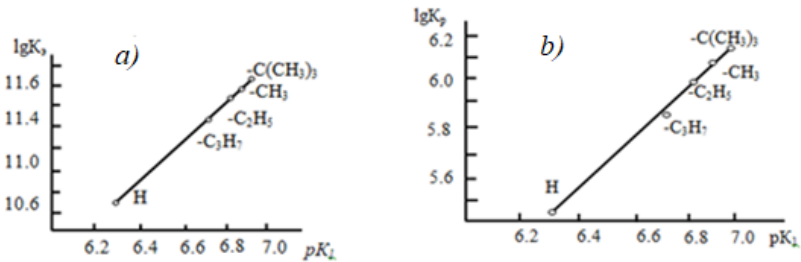
Molibden və volframın DF və Am ilə bəzi MLK-nin əsas kimyəvi-analitik xarakteristikası

| Birləşmə                                                      | pH <sub>opt</sub> | R    | $\lambda$ , nm | $\Delta\lambda$ , nm | $\epsilon \times 10^{-4}$ | lg $\beta$ | lgK <sub>t</sub> | lgK <sub>ek</sub> |
|---------------------------------------------------------------|-------------------|------|----------------|----------------------|---------------------------|------------|------------------|-------------------|
| [MoO(OH)(DTF) <sub>2</sub> ](mAnH) <sub>2</sub>               | 3.2-4.7           | 97.6 | 530            | 260                  | 4.86                      | 6.83       | 6.5              | 9.04              |
| [MoO(OH)(DTF) <sub>2</sub> ](dAnH) <sub>2</sub>               | 3.4-4.9           | 97.7 | 534            | 264                  | 5.03                      | 6.89       | 6.8              | 9.15              |
| [MoO(OH)(DTMF) <sub>2</sub> ](AnH) <sub>2</sub>               | 3.4-4.9           | 97.8 | 535            | 261                  | 4.85                      | 10.11      | 6.3              | 12.22             |
| [MoO(OH)(DTMF) <sub>2</sub> ](dAnH) <sub>2</sub>              | 3.6-5.0           | 98.2 | 542            | 268                  | 5.25                      | 10.25      | 7.1              | 12.36             |
| [MoO(OH)(DTMF) <sub>2</sub> ](Fen)                            | 5.0-6.5           | 98.7 | 523            | 249                  | 5.22                      | 14.9       | 6.2              | 15.36             |
| [MoO(OH)(DTMF) <sub>2</sub> ](AF <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> | 4.6-5.8           | 98.7 | 525            | 251                  | 5.28                      | 10.35      | 6.5              | 12.84             |
| [MoO(OH)(DTEF) <sub>2</sub> ](AnH) <sub>2</sub>               | 3.4-4.8           | 97.7 | 538            | 262                  | 5.05                      | 9.68       | 6.2              | 11.80             |
| [MoO(OH)(DTPF) <sub>2</sub> ](AnH) <sub>2</sub>               | 3.3-4.7           | 97.6 | 540            | 262                  | 5.10                      | 8.92       | 6.1              | 10.90             |
| [MoO(OH)(DTPF) <sub>2</sub> ](n-FDAH) <sub>2</sub>            | 4.4-5.9           | 98.3 | 530            | 252                  | 5.24                      | 7.81       | 6.0              | 10.57             |
| [MoO(OH)(DTBF) <sub>2</sub> ](dAnH) <sub>2</sub>              | 3.8-5.3           | 98.7 | 540            | 260                  | 5.36                      | 10.62      | 7.2              | 13.01             |
| [MoO(OH)(DTBF) <sub>2</sub> ](p-tolH) <sub>2</sub>            | 3.8-5.3           | 99.0 | 546            | 266                  | 5.41                      | 9.55       | 6.6              | 12.53             |
| [MoO(OH)(DTBF) <sub>2</sub> ](DFQH) <sub>2</sub>              | 4.3-6.5           | 99.2 | 520            | 240                  | 4.75                      | 10.52      | 6.5              | 13.20             |
| [MoO(OH)(DTBF) <sub>2</sub> ](AF <sub>8</sub> H) <sub>2</sub> | 4.2-5.6           | 99.8 | 515            | 235                  | 4.96                      | 10.70      | 6.0              | 13.68             |
| [WO(OH)(DTF) <sub>2</sub> ](AnH) <sub>2</sub>                 | 2.9-4.1           | 98.2 | 478            | 208                  | 2.25                      | 6.18       | 5.4              | 8.23              |
| [WO(OH)(DTF) <sub>2</sub> ](mAnH) <sub>2</sub>                | 3.2-4.2           | 98.3 | 483            | 213                  | 2.41                      | 6.24       | 5.5              | 8.34              |
| [WO(OH)(DTMF) <sub>2</sub> ](mAnH) <sub>2</sub>               | 3.3-4.4           | 99.1 | 485            | 211                  | 2.57                      | 9.40       | 5.8              | 12.08             |
| [WO(OH)(DTMF) <sub>2</sub> ](dAnH) <sub>2</sub>               | 3.5-4.5           | 99.2 | 490            | 216                  | 2.68                      | 9.42       | 5.9              | 12.15             |
| [WO(OH)(DTMF) <sub>2</sub> ](AF <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>  | 3.9-5.1           | 99.6 | 480            | 206                  | 2.92                      | 9.89       | 6.7              | 12.75             |
| [WO(OH)(DTEF) <sub>2</sub> ](AnH) <sub>2</sub>                | 3.1-4.2           | 98.7 | 482            | 204                  | 2.56                      | 8.95       | 5.5              | 11.04             |
| [WO(OH)(DTEF) <sub>2</sub> ](DFQH) <sub>2</sub>               | 4.0-5.6           | 99.3 | 480            | 204                  | 3.14                      | 9.45       | 5.6              | 11.96             |
| [WO(OH)(DTPF) <sub>2</sub> ](AnH) <sub>2</sub>                | 3.1-4.1           | 98.4 | 480            | 202                  | 2.73                      | 8.33       | 5.8              | 11.01             |
| [WO(OH)(DTPF) <sub>2</sub> ](p-AmPyH) <sub>2</sub>            | 6.5-7.1           | 98.6 | 465            | 187                  | 2.76                      | 7.67       | 5.3              | 10.12             |
| [WO(OH)(DTBF) <sub>2</sub> ](mAnH) <sub>2</sub>               | 3.5-4.6           | 99.2 | 480            | 200                  | 2.95                      | 9.75       | 6.1              | 12.45             |
| [WO(OH)(DTBF) <sub>2</sub> ](DFQH) <sub>2</sub>               | 4.5-6.0           | 99.4 | 485            | 205                  | 3.38                      | 8.48       | 6.6              | 12.46             |
| [WO(OH)(DTBF) <sub>2</sub> ](AF <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>  | 4.4-5.3           | 99.7 | 490            | 210                  | 3.98                      | 10.6       | 6.8              | 13.11             |

Reagentin turşu xassələrinin azalması ( $\Delta pK_{SH}$ ) kompleksəmələgəlmə pH-nın ( $\Delta pH_{50}$ ) daha zəif turş mühitə doğru dəyişməsinə səbəb olur. Reagentlərin  $pK$ -sının artması ilə  $M(V)$  komplekslərinin davamlığının xətti artması baş verir. Əvəzedicinin molyar kütləsinin artması ilə komplekslərin molyar işıqudma əmsalı artır (şəkil 3). Uranın komplekslərin tarazlıq və ekstraksiya sabitlərinin ( $\lg K_t$  və  $\lg K_{ek}$ ) reagentlərin  $pK_1$  ilə müqayisəsi bu kəmiyyətlər arasında korrelyasion asılılıqlar olduğunu göstərir (şəkil 4).



**Şəkil 3.** U(VI)-DF-An.komplekslərində  $\Delta pK_{SH}$  və  $\Delta pH_{50}$  (a),  $\lg \beta$  və  $pK_{SH}$  (b); əvəzedicinin molyar kütləsi ( $M(X)$ ) və molyar işıqudma əmsalı (c) arasında korrelyasiyalar



**Şəkil 4.** U(VI)-DF-An.komplekslərində  $\lg K_{ek}$  və  $pK_1$  (a);  $\lg K_p$  və  $pK_1$  (b) arasında korrelyasiyalar

## Fe(II), Co(II) və Ni(II)-in DF və Am ilə MLK-inin tədqiqi.

Ditiolfenollardan DTF, DTMF, DTEF və DTBF, hidrofob aminlərdən isə - An, mAn, dAn, DFQ, Fen, BFen, Dip, AF<sub>1</sub>, AF<sub>2</sub>, AF<sub>3</sub> və AF<sub>8</sub> istifadə edilmişdir. Co(II) və Ni(II)-in MLK-nin alınmasında hidrofob amin kimi An, mAn, dAn, Qu, DFQ, TFQ, BA, *o*-FDA, *o*-AmPy, Fen, BFen, Dip, AF<sub>1</sub>-AF<sub>7</sub>, AF<sub>8</sub>, AF<sub>10</sub> və AF<sub>12</sub> götürülmüşdür.

### Cədvəl 5

Uran(VI) və manqanın(II) DF və Am bir sıra komplekslərinin kimyəvi-analitik xarakteristikası

| Birləşmə                                                               | pH <sub>opt.</sub> | R    | λ,<br>nm | Δλ,<br>nm | ε×10 <sup>-4</sup> | lgβ   | lgK <sub>t</sub> | lgK <sub>ek</sub> |
|------------------------------------------------------------------------|--------------------|------|----------|-----------|--------------------|-------|------------------|-------------------|
| [UO <sub>2</sub> (DTF) <sub>2</sub> ](mAnH) <sub>2</sub>               | 3.7-4.7            | 98.6 | 438      | 168       | 2.84               | 11.25 | 5.41             | 10.62             |
| [UO <sub>2</sub> (DTF) <sub>2</sub> ](dAnH) <sub>2</sub>               | 3.9-4.9            | 98.7 | 440      | 170       | 2.95               | 11.38 | 5.53             | 10.68             |
| [UO <sub>2</sub> (DTMF) <sub>2</sub> ](dAnH) <sub>2</sub>              | 4.3-5.2            | 98.9 | 450      | 176       | 3.13               | 14.57 | 6.18             | 11.75             |
| [UO <sub>2</sub> (DTMF) <sub>2</sub> ](DFQH) <sub>2</sub>              | 4.5-6.9            | 99.5 | 462      | 188       | 3.24               | 14.68 | 6.25             | 12.82             |
| [UO <sub>2</sub> (DTMF) <sub>2</sub> ](AF <sub>1</sub> H) <sub>2</sub> | 5.2-6.2            | 99.6 | 430      | 156       | 3.40               | 14.96 | 6.81             | 12.97             |
| [UO <sub>2</sub> (DTEF) <sub>2</sub> ](dAnH) <sub>2</sub>              | 4.1-5.0            | 98.9 | 455      | 179       | 3.28               | 14.11 | 6.11             | 11.56             |
| [UO <sub>2</sub> (DTEF) <sub>2</sub> ](DFQH) <sub>2</sub>              | 4.3-6.8            | 99.2 | 470      | 194       | 3.45               | 14.56 | 6.19             | 12.63             |
| [UO <sub>2</sub> (DTEF) <sub>2</sub> ](AF <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> | 5.2-6.6            | 99.4 | 438      | 162       | 3.82               | 14.75 | 6.73             | 12.53             |
| [UO <sub>2</sub> (DTPF) <sub>2</sub> ](FenH) <sub>2</sub>              | 3.6-5.9            | 98.1 | 463      | 185       | 3.36               | 15.10 | 5.42             | 11.20             |
| [UO <sub>2</sub> (DTPF) <sub>2</sub> ](AmPyH) <sub>2</sub>             | 3.6-5.9            | 97.7 | 455      | 177       | 3.15               | 14.93 | 5.65             | 11.01             |
| [UO <sub>2</sub> (DTBF) <sub>2</sub> ](mAnH) <sub>2</sub>              | 4.3-5.2            | 99.7 | 455      | 175       | 3.25               | 14.76 | 6.23             | 11.79             |
| [UO <sub>2</sub> (DTBF) <sub>2</sub> ](DFQH) <sub>2</sub>              | 4.6-7.0            | 99.8 | 478      | 198       | 3.61               | 14.89 | 6.34             | 12.95             |
| [UO <sub>2</sub> (DTBF) <sub>2</sub> ](BAH) <sub>2</sub>               | 4.2-6.8            | 99.7 | 455      | 170       | 3.58               | 14.85 | 6.30             | 11.90             |
| [Mn(DTF)(BFen) <sub>2</sub> ]                                          | 5.6-7.1            | 97.3 | 425      | 155       | 2.92               | 8.25  | 5.76             | 10.41             |
| [Mn(DTF)(Dip) <sub>2</sub> ]                                           | 5.3-6.7            | 97.2 | 436      | 166       | 2.45               | 7.34  | 5.38             | 9.48              |
| [Mn(DTF) <sub>2</sub> ](AF <sub>2</sub> H) <sub>2</sub>                | 5.4-6.5            | 97.7 | 468      | 198       | 3.43               | 8.53  | 5.89             | 10.76             |
| [Mn(DTF) <sub>2</sub> ](AF <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>                | 5.4-6.4            | 97.8 | 464      | 194       | 3.48               | 8.25  | 5.45             | 10.50             |
| [Mn(DTMF) <sub>2</sub> ](AF <sub>1</sub> H) <sub>2</sub>               | 5.8-6.8            | 99.2 | 465      | 191       | 3.46               | 12.8  | 6.06             | 15.50             |
| [Mn(DTMF) <sub>2</sub> ](AF <sub>2</sub> H) <sub>2</sub>               | 5.6-6.7            | 99.3 | 462      | 188       | 3.53               | 12.8  | 6.18             | 15.55             |
| [Mn(DTMF) <sub>2</sub> ](AF <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>               | 5.6-6.6            | 99.2 | 460      | 186       | 3.57               | 12.7  | 6.25             | 15.40             |
| [Mn(DTMF) <sub>2</sub> ](AF <sub>4</sub> H) <sub>2</sub>               | 6.0-7.3            | 98.8 | 470      | 196       | 3.34               | 10.6  | 5.32             | 13.12             |
| [Mn(DTMF) <sub>2</sub> ](AF <sub>5</sub> H) <sub>2</sub>               | 5.8-7.1            | 98.9 | 465      | 191       | 3.42               | 10.5  | 5.39             | 13.06             |
| [Mn(DTMF) <sub>2</sub> ](AF <sub>6</sub> H) <sub>2</sub>               | 5.7-7.0            | 98.7 | 462      | 188       | 3.50               | 10.3  | 5.37             | 12.78             |
| [Mn(DTEF) <sub>2</sub> ](AF <sub>1</sub> H) <sub>2</sub>               | 5.7-6.7            | 98.5 | 472      | 196       | 3.55               | 12.3  | 6.12             | 14.72             |
| [Mn(DTEF) <sub>2</sub> ](AF <sub>2</sub> H) <sub>2</sub>               | 5.7-6.6            | 98.2 | 470      | 194       | 3.58               | 12.0  | 6.25             | 14.34             |
| [Mn(DTEF) <sub>2</sub> ](AF <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>               | 5.7-6.5            | 98.3 | 465      | 189       | 3.62               | 12.8  | 6.28             | 15.16             |

Təcrübələr göstərdi ki, Fe(II) və Fe(III)-in komplekslərinin udma spektrləri və optimal ekstraksiyası üçün pH intervalı praktiki olaraq eynidir. Spektrlərin identik olması belə nəticə çıxarmağa imkan verir: DF ilə qarşılıqlı təsirdə olduqda Fe(III) reduksiya olunur və hər iki halda Fe(II)-in eyni birləşməsi əmələ gəlir.



Fe(II)-in MLK-nin rənginin intensivliyi pH 3.9-7.5 intervalında sabitdir. Co(II) və Ni(II) MLK çıxımı pH 4.1-6.9 intervalında maksimaldır.  $\text{pH} \geq 8$  olduqda MLK praktik olaraq ekstraksiya olunmur, Görünür, bu ekstraksiya olunmayan  $[\text{M}(\text{DF})_2]^{4-}$  və  $[\text{M}(\text{DF})_3]^{7-}$  komplekslərinin qatılığının artması ilə əlaqədardır. AF, DFQ və heterotsiklik aminlərlə komplekslər daha zəif turş mühitdə əmələ gəlir. DFQ pH 10-a qədər kation formasında qala bilir. Bu da onun qarşılıqlı təsir intervalının geniş olmasını təmin edir. İkinci liqandın olması kompleksəmələgəlmə zamanı optimal turşuluğun daha turş oblasta sürüşməsinə səbəb olur,  $\text{pH}_{\text{opt}}$  ikikomponentli birləşmələrlə müqayisədə daha genişdir, Əsaslığı az olan aminlər M(II) ionlarının anion ditiolfenolyat kompleksləri ilə pH-ın daha aşağı qiymətlərində MLK əmələ gətirirlər.

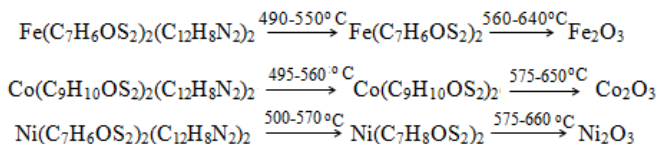
Müxtəlifliqandlı komplekslərin ekstraksiyası üçün üzvi həlledicilər: xloroform, 1,2-dixloretan, karbon(IV) xlorid, benzol, toluol, xlorbenzol, ksilollar, izobutanol, *n*-butanol, izopentanol və onların qarışıqından istifadə edilmişdir. Polyar aproton həlledicilər olan etilasetat və metilizobutylketondan istifadə məqsədəuyğun deyil. Belə ki, mümkün solvatlaşma prosesləri nəticəsində kompleksəmələgəlmə prosesi dəyişə və ya xeyli mürəkkəbləşə bilər. Xloroformla birləşməlik ekstraksiya zamanı Fe(II), Co(II) və Ni(II)-in 98.3-99.8%-i MLK şəklində ayrılır. Bu zaman Am əsaslığı komplekslərin ekstraksiya şəraitinə demək olar ki, təsir etmir. DAM-DAPM-DAFM sırasında ekstraksiya faizi artır. Hidrofob radikalların daxil edilməsi ilə reagentlərin üzvi həlledicilərdə həll olması artır.

Fe(II)-nin DF və Am ilə kompleks əmələgətirməsi zamanı maksimal analitik siqnal 544-586 nm ( $\Delta\lambda=245-255$  nm) müşahidə olunur. Heterotsiklik aminlər iştirakında udma olaqlarının müəyyən qədər sürüşməsi və bəzi hallarda onların genişlənməsini görmək olur. Bu dəyişikliklər onu göstərir ki, heterotsiklik aminlərin iştirakı ilə DF və Am daxili sfera-da olan kompleks birləşmələr əmələ gəlir. Co(II) və Ni(II)-in MLK-nin əmələ gəlməsi zamanı maksimal analitik siqnal 512-595 nm ( $\Delta\lambda=245-255$  nm) müşahidə olunur. Fen, BFen, Dip iştirakı ilə komplekslərdə udma spektrində maksimumlar daha qısa dalğa oblastında yerləşir.

Fe(II), Co(II) və Ni(II) birləşmələrinin əmələ gəlməsi və ekstraksiyası üçün optimal şərait  $(0.72-0.96) \times 10^{-3}$  mol/l DF və  $(0.72-1.0) \times 10^{-3}$  mol/l Am. Su fazasının pH-ının optimal qiymətində su və üzvi fazaların həcmnin 4:1 nisbətində ekstraksiya tarazlığının yaranma müddəti müəyyən edilmişdir. Fe(II), Co(II) və Ni(II) DF və Am MLK su və üzvi həlledicilərdə davamlıdır və 3-5 sutka ərzində, ekstraksiyadan sonra isə bir aydan çox müddətdə parçalanmırlar. Co(II) və Ni(II) DF və Am ilə MLK-nin maksimal optik sıxlığı 5-10 dəq ərzində yaranır. Zəif qızdırma şəraitində (30 °C-dək) rəng dərhal yaranır. Fe(II), Co(II) və Ni(II) MLK şəklində ekstraksiya dərəcəsi su və üzvi fazaların həcm nisbətindən geniş intervalda (5:5 - 100:5) asılı deyil. Bu göstərilən elementlərin eyni zamanda qatılşdırılmasına və fotometrik təyininə imkan verir.

M(II)-nin DF və Am ilə qarşılıqlı təsir reaksiyasının stexiometrik əmsallarının təyini üçün müxtəlif stexiometrik metodlardan: tarazlığın yerdəyişməsi, Asmusun düz xətt və nisbi çıxım metodlarından istifadə olunmuşdur. MLK-in tərkibinə komponentlər M(II) : DF : Am = 1:2:2 nisbətində daxil olur. DAM və onun analoqları iştirakı ilə M(II):DF:Am=1:1:1 kompleksləri əmələ gəlir. Heterotsiklik aminlər və o-FDA olduqda- M:DF:Am = 1:1: 2. DAM və onun analoqları öz xarakterinə görə zəif ikiturşulu əsaslardır. Onlar iki koordinasiya yeri tuturlar. MLK-də rabitələrin xarakterini öyrənmək üçün Fe-DTBF-AH, Fe-DTBF-Fen və Co(II)-DTMF-Dip komplekslərinin İQ-spektri çıxarılmışdır.  $2380 \text{ sm}^{-1}$  udma zolağı protonlaşmış anilin,  $1390 \text{ sm}^{-1}$  udma zolağı koordinasiya olunmuş Fen uyğun gəlir.

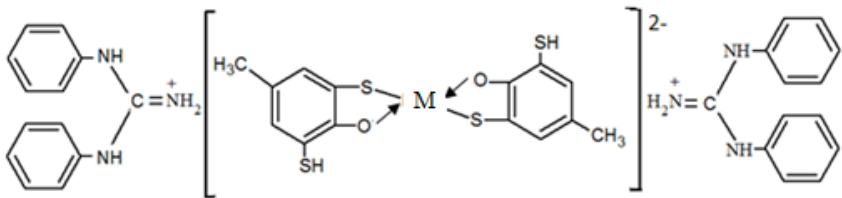
Fe(II)-DTF-Dip, Fe(II)-DTMF-Fen, Co(II)-DTMF-Fen və Ni(II)-DTMF-Fen komplekslərinin TQ-DTQ ayrıləri göstərir, ki onlar  $450^\circ\text{C}$  qədər termik davamlıdır. Komplekslərin parçalanması iki mərhələdə -  $450-570^\circ\text{C}$  və  $550-660^\circ\text{C}$  temperatur intervalında baş verir. Birinci mərhələ Dip və Fen, ikinci mərhələ isə -DF parçalanmasına uyğun gəlir. Komplekslərin termolizinin son məhsulu -  $\text{M}_2\text{O}_3$ . 2,2'-dipiridilin ayrılma prosesi fenantrolinlə müqayisədə daha tez baş verir. Bərk fazada komplekslərin termiki davamlığı məhlulda onların termodinamik davamlığının dəyişmə ardıcılığı ilə üst-üstə düşür. Daha davamlı komplekslər daha yüksək temperaturda parçalanırlar.



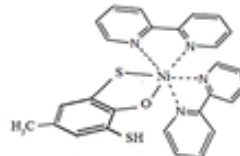
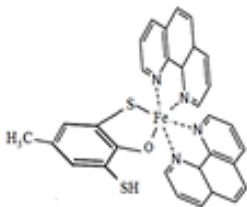
Kompleksəmələgəlmə mexanizminin aydınlaşdırılması üçün reagentin FAQ-dan sıxışdırılıb çıxarılan protonların sayını, habelə M(II) kationunun reagentlə qarşılıqlı təsirdə olan formasını müəyyən etmək lazımdır. Bu məqsədlə Nazarenkonun hesablama-qrafiki metodundan istifadə edilmişdir. MLK əmələ gələrkən koordinasiyaedici ionun  $M^{2+}$  olduğu müəyyən edilmişdir. Kompleksəmələgəlmə bir DF molekulundan bir protonun sıxışdırılıb çıxarılması ilə gedir. Optimall şəraitdə DFməhlulda  $H_2R^-$  ionu şəklində, istifadə olunan aminlərin əksəriyyəti isə protonlaşmış halda ( $AmH^+$ ) olur.

Öyrənilən bütün sistemlər üçün  $\gamma$  kəmiyyəti 1 yaxındır ( $\gamma = 1.02-1.12$ ), Başqa sözlə, tədqiq edilən reagentlər M(II) ionları ilə birtüvəli komplekslər əmələ gəlir.

M(II) ionlarının üzvi fazadan reekstraksiyası məqsədlə reekstragent kimi turşu və qələvi məhlulları, habelə ammoniyak məhlulu və hidrogen peroksid istifadə edilmişdir. Mineral turşuların  $H_2O_2$  ilə qarışığı ən yaxşı reekstraksiyaedici xassəyə malikdir. Məhlulda perhidrolun qatılığının artması ilə M(II) ionlarının reekstraksiyası tədricən artır. Ammoniyak məhlulundan istifadə etdikdə M(II) və DF miqdarı olaraq su fazasına keçir. Reekstraksiya dərəcəsi 96.8-98.4% təşkil edir. Co(II) və Ni(II) DF və Am ilə kompleksləri fərdi şəkildə ayrılımış və metalın, Am, S, H və C miqdarına görə analiz aparılmışdır. Fe(II), Co(II) və Ni(II) komplekslərdə miqdarı onların çar arağı ilə parçalanmasından sonra müvafiq olaraq salisil turşusu, 1-nitrozonafol və dimetilqlioksimlə fotometrik təyin edilmişdir. Komplekslərin tərkibində komponentlərin molyar nisbətini, mərkəzi ionun kompleksəmələgətirən formasını, çıxarılan protonların sayını, üzvi fazada komplekslərin monomerliyini, habelə İQ-spektroskopik, termogravimetrik tədqiqatları və kimyəvi analizin nəticələrini nəzərə alaraq hesab etmək olar ki, xarici sferalı MLK əmələ gəlir:

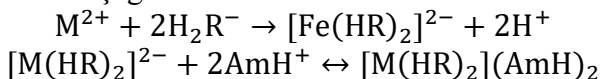


Heterotsiklik aminlər (Fen, BFen, Dip və AmPy) və *o*-FDA iştirakı ilə qarışıq sferalı MLK əmələ gətirir:  $[M(\text{Am})_2(\text{DF})]$ . Nəzərə alsaq ki, M(II) koordinasiya ədədi 6-ya, liqandların dentatlığı isə 2-yə bərabərdir, oktaedrik komplekslərin quruluşunu aşağıdakı kimi təsəvvür etmək olar:

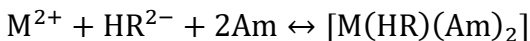


DF molekuluna elektrodonor əvəzedicinin daxil edilməsi MLK davamlılığını artırır. MLK-in davamlığı müxtəlif növ liqandların xassələrindəki fərqin artması ilə artır. Əks  $\pi$ -rabitəli liqandlar oksigenli reagentlərlə yaxşı uyğunlaşır. Aminlərin iştirakı ilə komplekslərin molyar işıqudması kəskin artır, udma zolağı batoxrom sürüşür və kompleksəmələgəlmə pH-ı daha turş mühitə tərəf yerini dəyişir. Molyar işıqudma əmsalı Fe(II), Co(II) və Ni(II) kompleksləri üçün müvafiq olaraq  $(3.05-4.4) \times 10^4$ ,  $(1.92-3.75) \times 10^4$  və  $(1.82-3.85) \times 10^4$  təşkil edir.

DF və heterotsiklik aminlərlə MLK-lərin davamlığı müvafiq ELK-lə müqayisədə xeyli yüksəkdir. Qarışıq koordinasiya sferalı MLK-in davamlı olması komplekslərin molekulunda üç beşüzvlü tsiklin əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır. Üçüncü komponentin əsasi xassələrinin artması ilə komplekslərin davamlılıq sabitləri və kompleksəmələgəlmə reaksiyalarının kontrastlığı artır. MLK-lərin əmələgəlmə reaksiyalarını aşağıdakı kimi təsəvvür etmək olar:



Qarışıq koordinasiya sferalı MLK-in əmələ gəlməsi reaksiyasını (Fen, BFen, Dip, *o*-FDA, *o*-AmPy, Py) aşağıdakı tənliklə ifadə etmək olar:



DAM, DAPM və DAFM istifadə edildikdə:



Cədvəl 6-da Fe(II), Co(II) və Ni(II)-in MLK-nin əsas spektrofotometrik xarakteristikası verilmişdir. Kompleksəmələgətirən reagentlərin FAQ-nın turşu -əsas xassələrinin və komplekslərin xassələrinin müqayisəsi və öyrənilməsi  $\Delta pK_1 - \Delta pH_{50}$ ,  $pK_1 - \lg\beta$ ,  $pH_{50} - \sigma_n$ ,  $pK_1 - \lg K_p$  və  $pK_1 - \lg K_{\text{ek}}$  tipli korrelyasiya asılılıqlarının olduğunu müəyyən etməyə imkan verdi (şəkil 5 və 6). Fe(II)-in MLK-ləri üçün aşağıdakı korrelyasiya asılılıqları alınmışdır:

$$\Delta pK_1 = 1.118(\Delta pH_{50})^{1.324} \quad (r=0.995) \quad \text{və ya} \quad \Delta pH_{50} = \left(\frac{\Delta pK_1}{1.118}\right)^{0.762}$$

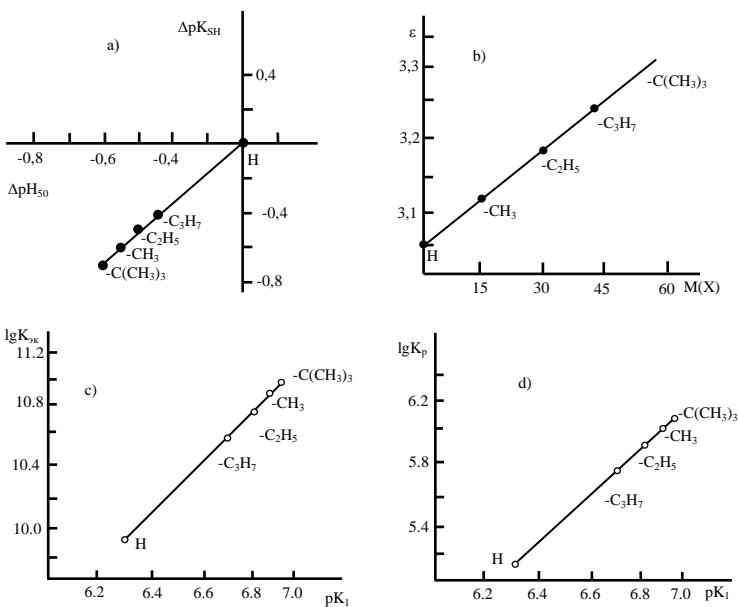
$$pK_{SH} = 5.26 + 0.195 \lg\beta \quad \text{və ya} \quad \lg\beta = \frac{pK_{SH} - 5.26}{0.195}$$

$$pH_{50} = 3.34 + 4.13\sigma_n \quad (r=0.98)$$

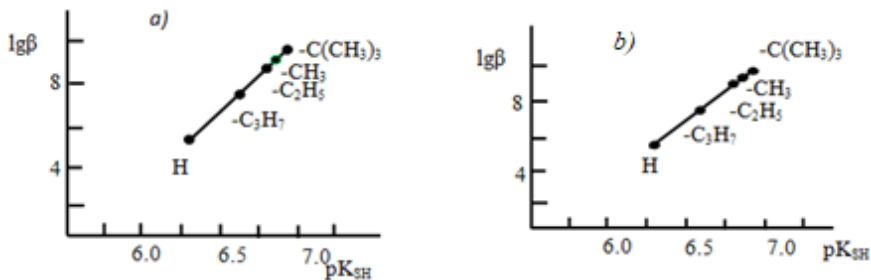
$$\lg K_{ek} = \frac{pK_1 - 0.487}{0.593}$$

$$\lg K_t = \left(\frac{pK_1}{1.86}\right)^{1.362}$$

Reagentin FAQ-ın turşuluq xassələrinin azalması ilə komplekslərin davamlığı artır,  $pH_{opt}$  və  $pH_{50}$  isə daha zəif turş mühitə doğru yerini dəyişir. Dəmirin komplekslərinin ekstraksiya dərəcəsi ilə  $pK_{NH^+}$  arasında korrelyasiya asılılığı müəyyən edilmişdir:  $R = 95.34 + 0.39 pK_{NH^+}$ . Müəyyən edilmişdir ki, əvəzedicinin molyar kütləsinin artması ilə  $\varepsilon_K$  artır (şəkil 5 b). Komplekslərin davamlı olması bir sıra pərdələyici maddələrin tətbiqinə imkan verdiyindən təyin metodlarının seçiciliyi artır. Müxtəlif təbiətə malik olan hidrofob aminər həm kompleksəmələgəlmə mexanizmini, həm də komplekslərin kimyəvi analitik xarakteristikasını dəyişə bilər. Üçüncü komponentin əsas xassələrinin artması ilə komplekslərin davamlılıq sabitləri və kompleksəmələgəlmə reaksiyalarının kontrastlığı artır.



**Şəkil 5.** Fe(II)-DF-An kompleksləri üçün  $\Delta pK_{SH}$  və  $\Delta pH_{50}$  (a), əvəzedicinin molyar kütləsi ( $M(X)$ ) və molyar işıqdurma əmsalı (b),  $lgK_{3K}$  və  $pK_1$  (c),  $lgK_p$  və  $pK_1$  (d) arasında korrelyasiyalar.



**Şəkil 6.** Co(II)-DF-An (a) və Ni(II)-DF-An (b) kompleksləri üçün  $lg\beta$  və  $pK_{SH}$  (b) arasında korrelyasiyalar

**Bəzi *d*- və *f*-elementlərinin təyini üçün ekstraksiyalı-fotometrik metodikalarının hazırlanması.** İşlənmiş metodikaların seçiciliyini müəyyən etmək üçün kənar ionların və pərdələyici maddələrin təsiri öyrənilmişdir. Kənar ionların maneçilik təsiri pərdələyici maddələrin köməyi ilə, pH-ı dəyişməklə, yaxud ekstraksiyanın tətbiqi ilə aradan qaldırılmışdır. Kompleksəmələgəlmənin optimal şəra-

itində dərəcəli qrafik qurulmuş, metal ionlarının Ber qanununa tabe olma intervalı müəyyən edilmişdir.

### Cədvəl 6

Dəmir(II), kobalt(II) və nikelin(II) bir sıra MLK-inin kimyəvi analitik xarakteristikası

| Birləşmə                                                 | pH <sub>ə.g.</sub> | pH <sub>opt.</sub> | λ, nm | Δλ, nm | ε×10 <sup>-4</sup> | lgβ   | lgK <sub>t</sub> | lgK <sub>ek</sub> |
|----------------------------------------------------------|--------------------|--------------------|-------|--------|--------------------|-------|------------------|-------------------|
| [Fe(DTF)(BFen) <sub>2</sub> ]                            | 3.6-7.9            | 5.3-6.6            | 565   | 295    | 4.05               | 15.05 | 5.71             | 16.81             |
| [Fe(DTMF) <sub>2</sub> ](mAnH) <sub>2</sub>              | 3.3-7.3            | 4.2-5.0            | 563   | 287    | 3.25               | 8.62  | 5.75             | 11.18             |
| [Fe(DTMF)(BFen) <sub>2</sub> ]                           | 3.8-8.2            | 5.9-7.2            | 565   | 291    | 3.42               | 18.46 | 5.71             | 19.36             |
| [Fe(DTMF)(BFen) <sub>2</sub> ]                           | 3.6-8.1            | 5.8-7.0            | 574   | 300    | 4.22               | 18.45 | 5.86             | 19.53             |
| [Fe(DTEF)(Fen) <sub>2</sub> ]                            | 3.8-7.8            | 5.8-7.1            | 572   | 296    | 3.60               | 18.10 | 5.82             | 19.25             |
| [Fe(DTEF)(BFen) <sub>2</sub> ]                           | 3.5-7.6            | 5.7-6.8            | 582   | 306    | 4.33               | 17.23 | 5.94             | 19.32             |
| [Fe(DTEF)(Dip) <sub>2</sub> ]                            | 3.4-7.4            | 5.6-6.6            | 568   | 292    | 3.26               | 16.79 | 5.73             | 19.17             |
| [Fe(DTBF) <sub>2</sub> ](dAnH) <sub>2</sub>              | 3.7-7.6            | 4.6-5.4            | 575   | 295    | 3.57               | 9.04  | 6.11             | 11.54             |
| [Fe(DTBF)(Fen) <sub>2</sub> ]                            | 4.1-8.9            | 6.0-7.5            | 580   | 300    | 3.91               | 18.95 | 5.89             | 19.45             |
| [Fe(DTBF)(BFen) <sub>2</sub> ]                           | 4.0-8,8            | 5.9-7.4            | 586   | 306    | 4.40               | 19.28 | 5.96             | 19.64             |
| [Fe(DTBF) <sub>2</sub> ](DFQH) <sub>2</sub>              | 2.3-7.0            | 4.6-5.7            | 545   | 265    | 3.45               | 8.78  | 6.03             | 11.45             |
| [Co(DTF) <sub>2</sub> ](AF <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>  | 2.5-8.0            | 4.5-5.7            | 528   | 258    | 2.88               | 7.12  | 5.68             | 9.94              |
| [Co(DTF) <sub>2</sub> ](AF <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>  | 2.6-8.0            | 4.6-5.8            | 530   | 260    | 2.97               | 6.95  | 5.68             | 10.24             |
| [Co(DTMF) <sub>2</sub> ](o-AmPy) <sub>2</sub> ]          | 3.3-8.5            | 5.9-7.3            | 518   | 244    | 2.76               | 14.35 | 5.08             | 16.12             |
| [Co(DTMF) <sub>2</sub> ](AF <sub>2</sub> H) <sub>2</sub> | 3.0-8.2            | 4.8-5.9            | 535   | 261    | 3.35               | 10.34 | 5.76             | 12.35             |
| [Co(DTMF) <sub>2</sub> ](AF <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> | 3.2-8.5            | 5.0-6.1            | 538   | 264    | 3.48               | 10.24 | 5.69             | 12.46             |
| [Co(DTPF) <sub>2</sub> ](AnH) <sub>2</sub>               | 2.6-7.2            | 4.3-5.2            | 545   | 277    | 3.02               | 7.85  | 4.97             | 10.32             |
| [Co(DTPF) <sub>2</sub> ](o-AmPy) <sub>2</sub> ]          | 3.2-8.1            | 5.5-7.0            | 520   | 242    | 3.10               | 14.18 | 4.88             | 15.96             |
| [Co(DTPF) <sub>2</sub> ](Fen) <sub>2</sub> ]             | 3.0-8.3            | 5.5-7.1            | 515   | 237    | 3.05               | 16.36 | 4.95             | 17.07             |
| [Co(DTPF) <sub>2</sub> ](AF <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> | 2.9-7.6            | 4.9-6.1            | 540   | 262    | 3.65               | 7.10  | 5.87             | 10.05             |
| [Co(DTBF) <sub>2</sub> ](DFQH) <sub>2</sub>              | 3.0-8.5            | 5.0-6.6            | 570   | 290    | 3.23               | 9.84  | 5.64             | 12.66             |
| [Co(DTBF)(BFen) <sub>2</sub> ]                           | 3.0-8.6            | 5.6-7.9            | 520   | 240    | 3.75               | 19.6  | 5.38             | 18.34             |
| [Ni(DTF) <sub>2</sub> ](BAH) <sub>2</sub>                | 3.0-9.5            | 4.7-6.4            | 512   | 242    | 2.96               | 6.50  | 4.89             | 8.63              |
| [Ni(DTF) <sub>2</sub> ](DFQH) <sub>2</sub>               | 3.0-9.8            | 6.3-7.3            | 515   | 245    | 3.15               | 8.19  | 5.72             | 10.79             |
| [Ni(DTMF) <sub>2</sub> ](AF <sub>2</sub> H) <sub>2</sub> | 3.0-9.2            | 5.5-6.3            | 530   | 256    | 3.35               | 9.96  | 5.87             | 11.36             |
| [Ni(DTMF) <sub>2</sub> ](AF <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> | 2.9-9.0            | 4.6-5.8            | 525   | 251    | 3.53               | 10.12 | 5.92             | 11.45             |
| [Ni(DTMF)(BFen) <sub>2</sub> ]                           | 3.0-10.0           | 5.9-8.6            | 475   | 201    | 2.53               | 17.89 | 5.15             | 18.94             |
| [Ni(DTEF)(AnH) <sub>2</sub> ]                            | 3.0-7.8            | 4.5-5.7            | 530   | 254    | 3.33               | 8.62  | 4.75             | 8.07              |
| [Ni(DTEF)(Fen) <sub>2</sub> ]                            | 4.0-9.0            | 5.5-6.3            | 465   | 189    | 2.15               | 18.54 | 5.09             | 18.43             |
| [Ni(DTBF) <sub>2</sub> ](DFQH) <sub>2</sub>              | 3.5-10.6           | 6.2-7.7            | 520   | 240    | 3.36               | 11.20 | 5.92             | 13.95             |
| [Ni(DTBF) <sub>2</sub> ](dAnH) <sub>2</sub>              | 1.8-8.7            | 4.8-6.2            | 540   | 260    | 3.47               | 9.25  | 5.15             | 12.73             |
| [Ni(DTBF)(o-FDA) <sub>2</sub> ]                          | 2.5-7.9            | 5.5-6.8            | 478   | 198    | 2.16               | 14.89 | 5.68             | 16.85             |

Dərəcəli qrafiklərin əsasında elementlərin MLK şəklində fotometrik aşkaretmə həddi və miqdarı təyinetmə həddi hesablanmışdır. Ekstraksiyalı-spektrofotometrik təyin metodikalarının geniş tət-

biq olunan metodikalarla müqayisəsi təklif olunan metodikaların təkrarlanmasına, həssaslığına, habelə seçiciliyinə görə üstün olduğunu göstərir.

Müəyyən edilmişdir ki, Cu(II), Hg(II), Ti(IV), V(II,IV), Nb(V), Ta(V), Mo(V), W(V), U(VI), Mn(II), Fe(II), Co(II) və Ni(II) spektrofotometrik metodikaları yüksək seçicidir, dəqiqliyinə, sadəliyinə, ekspress olmasına görə fərqlənirlər və kimyəvi analiz laboratoriyalarında bu metalların müxtəlif obyektlərdə təyininə tətbiq oluna bilər. Komplekslərin davamlı olması bir sıra pərdələyici tətbiq etməyə imkan verir ki, bu da həmin elementlərin DF və Am ilə təyin metodlarının seçiciliyini artırır. Optimal şəraitdə komplekslərin əksəriyyəti komponentləri qarışdırdıqdan dərhal sonra əmələ gəlir. Ona görə də yeni metodikalar yüksək ekspresliyə malikdir. Bu komplekslərin müxtəlif üzvi həlledicilərlə asan ekstraksiya olunmaq qabiliyyəti, habelə molyar işıqudma əmsalının yüksək olması onların seçici və həssas fotometrik metodların işlənilib hazırlanmasına imkan verir.

Tədqiq edilən reagentlərin və hidrofob aminlərin analitik imkanlarının tədqiqi göstərir ki, reaksiyanın kontrastlığı və həssaslığı DTBF-DTPF-DTEF-DTMF-DTF sırasında azalır.

**Hazırlanmış ekstraksiyalı-fotometrik metodikaların analitik tətbiqi.** Təklif edilmiş ekstraksiyalı-spektrofotometrik metodikalar misin müxtəlif markalı poladlarda, ərintilərdə, bitkilərdə, qida məhsullarında, neftdə, apatit ununda, farmasevtik nümunələrdə və təbii sulara; civənin- torpaqda, dəniz suyunda, qanda, buğdadada, pendirdə, inək qaraciyərində, ətdə və balıqda; titanın- müxtəlif markalı poladlarda, metallik alüminiumda, çirkab sularında, dəniz suyunda, ferrotitanda, süni qarışıqda və metallik niobiumda; vanadiumun- torpaqda, bitkilərdə, müxtəlif markalı poladlarda, ərintilərdə, alunitdə, neft və onun emal məhsullarında; niobium və tantal - müxtəlif markalı poladlarda; molibden və volframın - müxtəlif markalı poladlarda, bitkilərdə, torpaqda və içməli suda; uranın- standart nümunələrdə, torpaqda, gildə, dəniz suyunda və neftin çıxarılması zamanı alınan sulara; manqanın - metallik nikeldə, kran suyunda və bitkilərdə; dəmirin-müxtəlif təbii və sənaye materiallarında (torpaqda, ətdə, təbii sulara, qanda, standart nümunələrdə, meyvələrdə), Co(II) və Ni(II) - müxtəlif markalı poladlarda, bürüncdə, dağ suxurlarında,



bitkilərdə, dib çöküntülərdə və çirkab sularında təyininə tətbiq edilmişdir (cədvəl 7).

**Cədvəl 7**

Metalların müxtəlif obyektlərdə təyininin nəticələri ( $n=5, P=0.95$ )

| Metal                   | Analiz edilən obyekt     | Pasporta görə metalın miqdarı, % | Metodika             | $S_r$        | $\bar{X} \pm \frac{t_p S}{\sqrt{n}}$ |
|-------------------------|--------------------------|----------------------------------|----------------------|--------------|--------------------------------------|
| 1                       | 2                        | 3                                | 4                    | 5            | 6                                    |
| Cu                      | Lobyə (mq/kq)            |                                  | Rubean turşusu       | 0.045        | 6.08±0.29                            |
|                         |                          |                                  | DTBF+AF <sub>2</sub> | 0.026        | 5.82±0.16                            |
|                         | Çovdar (mq/kq)           |                                  | Rubean turşusu       | 0.044        | 4.30±0.198                           |
|                         |                          |                                  | DTF+BFen             | 0.028        | 4.99±0.14                            |
|                         | Neft (%)                 |                                  | Rubean turşusu       | 0.034        | (1.12±0.04) · 10 <sup>-2</sup>       |
|                         |                          |                                  | DTMF+AF <sub>4</sub> | 0.032        | (1.15±0.04) · 10 <sup>-2</sup>       |
|                         | Ərinti c16 <sup>6</sup>  | 0.219                            | DTBF+AF <sub>2</sub> | 0.021        | 0.216±0.005                          |
|                         |                          |                                  | DTBF+AF <sub>4</sub> | 0.023        | 0.220±0.006                          |
| Ərinti c19 <sup>6</sup> | 0.176                    | DTMF+AF <sub>2</sub>             | 0.025                | 0.175±0.0046 |                                      |
|                         |                          | DTMF+AF <sub>4</sub>             | 0.022                | 0.174±0.0040 |                                      |
| Ərinti A195- 3          | 0.140                    | DTBF+Fen                         | 0.029                | 0.140±0.0042 |                                      |
| Cu                      | Ərinti A195- 4           | 0.110                            | DTBF+BFen            | 0.043        | 0.110±0.0050                         |
|                         | Ərinti A195- 5           | 0.040                            | DTBF+Dip             | 0.036        | 0.040±0.0015                         |
|                         | Çay suyu (Kür çayı) mq   |                                  | DTBF+BFen            | 0.051        | 0.31±0.013                           |
|                         | Meşə torpağı (mq/kq)     |                                  | Rubean turşusu       | 0.030        | 18.89±0.59                           |
|                         |                          |                                  | DTEF+Fen             | 0.029        | 18.96±0.58                           |
| Ti                      | Polad C127 <sup>a</sup>  | 0.090                            | DTBF+mAn             | 0.019        | 0.091±0.0019                         |
|                         | Ərinti CII-1             | 0.470                            | DTMEF+An             | 0.034        | 0.450±0.0.016                        |
|                         | Alüminium                | 0.029                            | DTBF+mAn             | 0.040        | 0.0244±0.0010                        |
|                         | Çirkab suyu (%)          |                                  | DTBF+dAn             | 0.045        | (3.33±0.15) · 10 <sup>6</sup>        |
|                         | Dəniz suyu (%)           |                                  | DTBF+dAn             | 0.030        | (3.44±0.10) · 10 <sup>6</sup>        |
| Hg                      | Qaratorpaq (mq/kq )      |                                  | Ditizon              | 0.033        | 0.225±0.008                          |
|                         |                          |                                  | DTF+dAn              | 0.031        | 0.221±0.007                          |
|                         | Dəniz suyu (mkq/ml)      |                                  | DTEF+dAn             | 0.040        | 0.085±0.012                          |
|                         |                          |                                  | DTBF+dAn             | 0.049        | 0.094±0.015                          |
|                         | Qan (mkq/kq)             |                                  | DTF+dAn              | 0.049        | 6.85 ± 0.27                          |
|                         |                          |                                  | Ditizon              | 0.041        | 6.75±0.33                            |
|                         | Mal qaraciyəri (mkq/kq ) |                                  | DTMF+mAn             | 0.041        | 57.8±0.25                            |
|                         | Pendir (mkq/kq )         |                                  | DTPF+An              | 0.032        | 75.0±1.37                            |
|                         |                          |                                  | DTBF+dAn             | 0.049        | 80.0±1.42                            |
|                         | Balıq (mkq/kq )          |                                  | DTBF+dAn             | 0.041        | 89.2±1.43                            |
| Ditizon                 |                          |                                  | 0.049                | 90.0±1.25    |                                      |

| 1                    | 2                        | 3                    | 4                     | 5              | 6                               |
|----------------------|--------------------------|----------------------|-----------------------|----------------|---------------------------------|
| V                    | Torpaq (dəniz) ( mq/kq ) |                      | DTEF+BFen             | 0.034          | $(1.15\pm 0.04)\times 10^{-2}$  |
|                      |                          |                      | 8-hidroksixinolin     | 0.042          | $(1.12\pm 0.05)\times 10^{-2}$  |
|                      | Kartof (mq/kq )          |                      | 8-hidroksixinolin     | 0.051          | 6.14±0.32                       |
|                      |                          |                      | DTPF-AF <sub>3</sub>  | 0.036          | 6.05±0.23                       |
|                      | Neft (%)                 |                      | DTMF+AF <sub>1</sub>  | 0.028          | $(6.350\pm 0.19)\times 10^{-5}$ |
|                      |                          |                      | 8-hidroksixinolin     | 0.025          | $(6.30\pm 0.65)\times 10^{-5}$  |
|                      | Mazut (%)                |                      | DTMEF+AF <sub>1</sub> | 0.023          | $(2.48\pm 0.061)\times 10^{-3}$ |
|                      |                          |                      | 8-hidroksixinolin     | 0.018          | $(2.51\pm 0.047)\times 10^{-2}$ |
|                      | Qudron (%)               |                      | DTPF+AF <sub>3</sub>  | 0.042          | $(4.25\pm 0.187)\times 10^{-2}$ |
|                      |                          |                      | 8-hidroksixinolin     | 0.028          | $(4.25\pm 0.125)\times 10^{-5}$ |
| CO-H-10              | 1.61                     | DTBF+AF <sub>8</sub> | 0.024                 | 1.58±0.0398    |                                 |
| C – 34 <sup>a</sup>  | 0.56                     | DTBF+DFQ             | 0.042                 | 0.57±0.0025    |                                 |
| Alunit (%)           |                          | DTPF+AF <sub>3</sub> | 0.034                 | 0.033±0.000120 |                                 |
| Nb                   | CBT-2                    | 0.012                | DTF+An                | 0.023          | 0.0124±0.00028                  |
|                      | CO 231                   | 0.37                 | DTF+mAn               | 0.029          | 0.38±0.011                      |
|                      | CO 231 <sup>o</sup>      | 0.37                 | DTF+mAn               | 0.036          | 0.362±0.013                     |
| Ta                   | CO 160 <sup>o</sup>      | 0.99                 | DTF+mAn               | 0.037          | 0.97±0.04                       |
|                      | CBT-1                    | 0.017                | DTBF+dAn              | 0.019          | 0.0187±0.0027                   |
|                      | CBT-3                    | 0.029                | DTF+dAn               | 0.043          | 0.0285±0.0024                   |
|                      | CBT-6                    | 0.147                | DTPF+dAn              | 0.023          | 0.145±0.0019                    |
| Mo                   | Arpa (mq/kq)             |                      | DTBF+mAn              | 0.025          | 0.134±0.0038                    |
|                      | Noxud (mq/kq )           |                      | DTMF+An               | 0.035          | 0.86±0.0346                     |
|                      | Düyü (mq/kq )            |                      | DTMF+An               | 0.037          | 0.26±0.0101                     |
|                      | Dəniz torpağı (%)        |                      | DTMF+An               | 0.030          | 0.44±0.018                      |
|                      | 69 <sup>o</sup>          | 2.09                 | DTMF+AF <sub>1</sub>  | 0.043          | 2.114±0.063                     |
|                      | Əİ-415                   | 0.55                 | DTMF+AF <sub>1</sub>  | 0.035          | 0.535±0.021                     |
| W                    | Ağbaş kələm (mq/kq )     |                      | DTBF+dAn              | 0.042          | 0.142±0.0063                    |
|                      | Qırmızı kələm (mq/kq )   |                      | DTBF+mAn              | 0.028          | 0.82±0.024                      |
|                      | Dəniz torpağı (%)        |                      | DTMF+dAn              | 0.021          | 0.47±0.011                      |
|                      |                          |                      | DTMF+mAn              | 0.030          | 0.43±0.014                      |
| U                    | Polad 339                |                      | DTBF+mAn              | 0.050          | 0.182±0.009                     |
|                      |                          |                      | DTBF+dAn              | 0.040          | 0.181±0.008                     |
|                      | Süni qarışq              |                      | DTBF+mAn              | 0.042          | 71.9±0.27                       |
|                      |                          |                      | DTMF+DFQ              | 0.050          | 72.5±0.31                       |
|                      |                          |                      | DTEF+AF <sub>3</sub>  | 0.034          | 49.7±0.25                       |
|                      | Otenit 50%               |                      | DTEF+DFQ              | 0.039          | 50.2±0.24                       |
| DTEF+AF <sub>3</sub> |                          |                      | 0.039                 | 50.2±0.24      |                                 |
| Dəniz suyu (mq/l)    |                          | DTEF+AF <sub>3</sub> | 0.034                 | 6.14±0.22      |                                 |
| Fe                   | Albalı (mq/kq)           |                      | DTEF+Fen              | 0.024          | 5.2±0.131                       |
|                      | Ağ gilə (mq/kq)          |                      | DTEF+Dip              | 0.024          | 13.90±0.37                      |
|                      | İtburnu (mq/kq)          |                      | DTEF+BFen             | 0.025          | 14.0±0.367                      |
|                      | Yumurta (mq/kq )         |                      | DTEF+Fen              | 0.023          | 68±1.64                         |

| 1  | 2                      | 3     | 4                    | 5              | 5                            |            |
|----|------------------------|-------|----------------------|----------------|------------------------------|------------|
|    | A95-4                  | 0.025 | DTMF+AF <sub>2</sub> | 0.043          | 0.1289±0.0015                |            |
|    | JIMİQ                  | 0.50  | DTMF+Dip             | 0.042          | 0.54±0.026                   |            |
| Mn | Çuğundur (mq/kq)       |       | DTEF+AF <sub>2</sub> | 0.015          | 6.52±0.10                    |            |
|    | İspanaq (mq/kq)        |       | DTPF+AF <sub>3</sub> | 0.039          | 8.82±0.361                   |            |
|    | Qırmızı turp (mq/kq)   |       | DTMF+AF <sub>4</sub> | 0.031          | 1.6±0.048                    |            |
|    | Sarımsaq (mq/kq)       |       | DTMF+AF <sub>4</sub> | 0.043          | 7.95±0.358                   |            |
|    | İçməli su (%)          |       | DTMF+AF <sub>5</sub> | 0.012          | 0.018±0.00030                |            |
|    | Münbit torpaq (mq/kq)  |       | DTPF+AF <sub>2</sub> | 0.040          | 398±17                       |            |
|    | Nikel (%)              |       | DTMF+AF <sub>2</sub> | 0.025          | (9.78±0.25)×10 <sup>-2</sup> |            |
| Co | Polad M 441            | 0.012 | DTBF+DFQ             | 0.025          | 0.0125±0.00033               |            |
|    | Polad №156             | 0.56  | DTMF+AF <sub>3</sub> | 0.038          | 0.574±0.023                  |            |
|    | Çirkab suyu (mq/l)     |       | DTMF+AF <sub>3</sub> | 0.069          | 0.45±0.05                    |            |
|    | Qaratorpaq (mq/kq)     |       | DTBF+DFQ             | 0.035          | 15.68±0.57                   |            |
| Ni | 8XΦ(C16 <sup>6</sup> ) | 0.258 | DTEF+An              | 0.025          | 0.258±0.0074                 |            |
|    |                        |       | Dimetilqliksim       | 0.028          | 0.259±0.0083                 |            |
|    | Vələmir (mq/kq)        |       |                      | DTMF+Dip       | 0.041                        | 0.42±0.018 |
|    |                        |       |                      | Dimetilqliksim | 0.046                        | 0.46±0.014 |
|    | Meşə torpağı (mq/kq)   |       |                      | DTEF+o-AmPy    | 0.038                        | 31.20±1.40 |
|    |                        |       |                      | Dimetilqliksim | 0.041                        | 33.14±1.41 |

Meşə, çay və münbit torpaq nümunələri İsmayılı rayonu ərazisindən götürülmüşdür.

Təklif olunan metodikalar qənaətbəxş metroloji xarakteristika ilə xarakterizə olunurlar, təyin olunan miqdarın aşağı həddinə görə Cu(II), Hg(II), Ti(IV), V(II,IV), Nb(V), Ta(V), Mo(V), W(V), Mn(II), U(VI), Fe(II), Co(II) və Ni(II)-in digər fotometrik təyin metodikalarından geri qalmırlar və yüksək seçiciliyinə görə fərqlənilirlər. Bütün obyektlərdə tədqiq olunan elementlər kənar elementlərdən əvvəlcədən ayırmadan təyin edilmişdir ki, bu da analiz müddətini azaldır və ekspress edir. Bu işlənmiş ekstraksiyalı-fotometrik metodların seçiciliyi hesabına olur. Vanadiumun və molibdenin artıq miqdarının dəqiq təyini üçün müvafiq olaraq V(V)-DTBF-AF<sub>3</sub> və Mo(V)-DTMF-AF<sub>3</sub> kompleksləri şəklində diferensial-spektrofotometrik metodikalar işlənib hazırlanmışdır. V(IV) iştirakı ilə V(II) təyini metodikası təklif edilmişdir, Xassələri oxşar olan elementlərin (molibden və volfram; niobium və tantal; kobalt və nikel) metodikası işlənib hazırlanmışdır.

Üzvi həlledicilərlə ekstraksiya hesabına kənar ionların maneçilik təsiri aradan qalxır və fotometrik metodların təyinetmə həddi aşağı düşür.

## NƏTİCƏLƏR

1. Cu(II), Ti(IV), Hg(II), V(II,IV), Nb(V), Ta(V), Mo(V), W(V), U(VI), Mn(II), Fe(II), Co(II) və Ni(II)-in təyini üçün effektiv analitik reagentlər axtarmaq məqsədi ilə ilk dəfə olaraq 2,6-ditiolfenol (DTF) və onun alkil törəmələri (2,6-ditiol-4-metilfenol (DTMF), 2,6-ditiol-4-etilfenol (DTEF), 2,6-ditiol-4-propilfenol (DTPF), 2,6-ditiol-4-üçlübutilfenol (DTBF)) öyrənilmişdir. Reagentlər məlum metodika ilə sintez edilmiş, NMR və İQ-spektroskopiya metodları ilə identifikasiya edilmişdir.

2. Spektrofotometrik metodlarla kompleksəmələgətirən reagentlərin analitik və fiziki-kimyəvi xassələri öyrənilmiş, potensiometrik titrləmə metodu ilə dissosiasiya sabitləri (pK) təyin edilmişdir. Bir sıra *d*- və *f*-elementlərin DF və Am ilə kompleks əmələ gətməsi mexanizmini aydınlaşdırmaq üçün pH-dan asılı olaraq reagentlərin molekulyar və ion payları hesablanmışdır. DTF molekulunda *p*-vəziyyətdə hidrogen atomunun müsbət induktiv effektdə malik olan alkil radikalı ilə əvəz olunması ilə, alınan *p*-alkilditiolfenolların turşuluq xassələri 2,6-ditiolfenolla müqayisədə azalır. Kompleksəmələgətirici reagentlərin turşuluq xassələri DTF>DTPF>DTMEF>DTMF>DTBF sırasında azalır. İon qüvvəsi müxtəlif olan məhlullarda kompleksəmələgətirən reagentlərin ionlaşma sabitləri hesablanmışdır.

3. Cu(II), Ti(IV), Hg(II), V(II,IV), Nb(V), Ta(V), Mo(V), W(V), U(VI), Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II)-in DTF və onun törəmələri ilə hidrofob aminlərin iştirakı ilə əmələ gətirdiyi MLK-lərin optimal əmələ gəlmə və ekstraksiya şəraiti müəyyən edilmişdir. MLK-lərin tərkibində komponentlərin stexiometrik nisbəti müəyyən edilmiş, davamlılıq, tarazlıq və ekstraksiya sabitləri, habelə molyar işiqudma əmsalı hesablanmışdır. Kompleksəmələgəlmə zamanı metal ionları kompleksəmələgətirən reagentin iki molekulu ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq suda həll olan anion komplekslər əmələ gətirir. Hidrofob

amin əlavə etdikdə xarici sferalı MLK-ion assosiatları və ya qarışıq-sferalı MLK əmələ gəlir.

4. Spektrofotometrik metodla Cu(II), Ti(IV), Hg(II), V(II,IV), Nb(V), Ta(V), Mo(V), W(V), U(VI), Mn(II), Fe(II), Co(II) və Ni(II)-in DTF və onun törəmələri ilə komplekslərdə ion halı və bir reagent molekulundan sıxışdırıb çıxardığı hidrogen ionlarının sayı öyrənilmişdir. MLK əmələ gəlməsində liqand-liqand qarşılıqlı təsirinin rolu öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, DF və Am arasında əmələ gələn assosiatın davamlılığı artdıqca MLK-in davamlılığı artır, Hibbs enerjisi azalır.

5. Reagentlərin -SH qrupunun turşu-əsas xassələri ( $pK_{SH}$ ) ilə metal ionlarının analitik reaksiyalarının müxtəlif parametrləri ( $lg\beta_{k,d}$ ,  $\Delta pH_{50}$ ,  $lgK_t$ ,  $lgK_{ex}$ ) arasında korrelyasion asılılıqlar tapılmışdır. Əvəzedicilərin təsiri miqdarı olaraq *p*-əvəzedicilər üçün Qammetin induksiya sabitlərinin ( $\sigma_n$ ) köməyi ilə xarakterizə edilmişdir. DF molekulunda əvəzedicilərin (-CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> və -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)  $\epsilon_{max}$  təsirinin tədqiqi göstərdi ki, əvəzedicilərin molyar kütləsi ilə MLK-in molyar işıqudma əmsalı arasında xətti asılılıq mövcuddur.

6. MLK-də rabitələrin təbiətini izah etmək üçün optimal şəraitdə komplekslər bərk halda alınmış və onların İQ-spektrləri çıxarılmışdır. Alınan spektrlər reagentlərin spektrləri ilə müqayisə edilmişdir.

- Mo, Cu, Co, Ni və Fe bəzi kompleksləri bərk halda alınmış və termik analizlə tədqiq edilmişdir. Cu-DTMF-Fen və Mo-DTMF-Dip kompleksləri RSA metodu ilə tədqiq edilmişdir.

- Cu(II), Ti(IV), Mn(II), V(II,IV), Fe(II), Co(II), Ni(II) və Mo(V) DF və hidrofob aminlərlə xarici sferalı MLK və ya ion-assosiatları, həm də qarışıq sferalı MLK əmələ gətirir;

- Hg(II), Nb(V), Ta(V), W(V) və U(VI) DTF, onun törəmələri və hidrofob aminlərlə yalnız xarici sferalı MLK və ya ion-assosiatları əmələ gətirir.

7. Kompleksəmələgəlmə zamanı V(V), Mo(VI), W(VI) və Fe(III) ionları kompleksəmələgətirən reagentlərin təsiri ilə reduksiya olunurlar. Sonuncu fakt V(V) və V(IV), Mo(VI) və Mo(V), W(VI) və W(V), Fe(III) və Fe(II) ionlarının DF və Am MLK-inin spektro-

fotometrik xarakteristikasının eyni olması, habelə EPR-tədqiqatların köməyi ilə təsdiqlənmişdir.

8. Spektrofotometrik tədqiqatlar zamanı kənar ionların təsirinin ətraflı öyrənilməsi daha seçici olan reaksiyaları müəyyən etməyə və onların əsasında torpaqda, alunitdə, bitkilərdə, kran suyunda, farmasevtik nümunələrdə, neft və onun emal məhsullarında Cu(II), Ti(IV), Hg(II), Mn(II), V(II,IV), Nb(V), Ta(V), Mo(V), W(V), U(VI), Fe(II), Co(II), Ni(II)-in təyini və habelə xassələri oxşar olan elementlərin (molibden və volfram; niobium və tantal; kobalt və nikel) ayrılması üçün yeni sadə və etibarlı ekstraksiyalı-spektrofotometrik metodikalar təklif etməyə imkan verir. İşlənmiş metodikalar yüksək seçicidir, aşağı aşkaretmə və miqdarı təyin etmə həddinə malikdir. Pərdələyici maddələrdən istifadə, ekstraksiyanın tətbiqi və pH-ın dəyişməsi spektrofotometrik metodların seçiciliyinin xeyli artırılmasına imkan verir.

9. İşlənilib hazırlanmış metodikaların məlum metodikalarla müqayisəsi təklif olunan metodikaların həssaslığına və nəticələrin təkrarlanmasına görə üstün olduğunu göstərir. Analiz nəticələrinin statistik işlənməsi göstərir ki, işlənmiş metodikalar elementlərin təbii obyektlərdə və sənaye materiallarında spektrofotometrik təyininin dəqiqliyini və etibarlılığını təmin edir.

### **Dissertasiya materiallarına aid aşağıdakı işlər dərc olunmuşdur:**

1. Quliyev, K.Ə. Nikelin(II) 2,6-ditiol-4-tretbutilfenol və hidrofob aminlərlə müxtəlifliqandlı komplekslərinin spektrofotometrik tədqiqi //Azərbaycan kimya jurnalı. -Bakı, -2010. №3, -s.86-90
2. Халилова, Н.Г., Кулиев, К.А., Агаев, Ф.А. Экстракция ванадия с применением 2,6-дителиол-4-трет-бутилфенола в присутствии дифенил- и трифенилгуанидина // Азербайджанский химический журнал, -Баку, НАНА, -2011. №1, -s.61-65.
3. Вердизаде, Н.А., Кулиев, К.А., Юнисова, Н.С. Спектрофотометрическое исследование комплексов вольфрама(VI) с 2,6-дителиол-4-трет-бутилфенолом и аминокфенолами // Азербайджанский химический журнал, Баку: НАНА, -2011. №.2,-s.123-128.

4. Вердизаде, Н.А., Магеррамов, А.М., Кулиев, К.А. Экстракционно-спектрофотометрическое определение ванадия с 2,6-дителиол-4-трет-бутилфенолом и аминофенолами // Журнал аналитической химии. -2011. Т.66, № 12,-с.1276-1281.
5. Кулиев, К.А. Спектрофотометрическое исследование разнолигандных комплексов ванадия с 2,6-дителиол-4-третбутилфенолом и гидрофобными аминами // Известия ВУЗов» Химия и химическая технология, -Иваново, Россия,-2011. №9,-с.38-42.
6. Вердизаде, Н.А., Кулиев, К.А., Абаскулиева, У.Б. Спектрофотометрическое исследование комплексов титана(IV) с 2,6-дителиол-4-третбутилфенолом и аминофенолами // Известия ВУЗов» Химия и химическая технология, -2011. №10, -с.31-35.
7. Quliyev, K.Ə. Kobaltın(II) 2, 6-ditiol-4-üçlübutilfenol və hidrofob aminlərlə müxtəlifliqandlı komplekslərinin spektrofotometrik tədqiqi // Журнал химические проблемы, -Баку: НАНА, -2011. №.4, -s.564-569.
8. Вердизаде, Н. А., Кулиев, К. А., Абаскулиева, У. Б. Спектрофотометрическое определение титана с 2,6-дителиол-4-трет-бутилфенолом и гидрофобными аминами // Известия ВУЗов» Химия и химическая технология. Россия, -Иваново, -2012. Т.55, -s.22-27.
9. Verdizade, N.A., Kuliev, K.A. Spectroscopic investigation complex formation of vanadium using 2,6-dithiolphenol and hydrofobamins // American Journal of Chemistry, -2015. V.5, № 1, -p.10-18.
10. Магеррамов, А.М., Вердизаде, Н.А., Кулиев, К.А., Гаджиева, А.Б. Изучение реакции комплексообразования вольфрама (VI) с 2,6-дителиол-4-метилфенолом и ароматическими аминами // European Journal of Analytical and Applied Chemistry, -2015. № 1, -с.35-52.
11. Kuliev, K.A. Spectroscopic investigation complex formation of vanadium using 2,6-dithiol-4-methylphenol and hydrofobamins // Journal Advances in Chemistry 2015, V.11, №4, p.3488-3498
12. Kuliev, K.A., Verdizadeh, N.A., Gadjeva, A.B. Liquid-liquid extraction and spectrophotometric determination of molybdenum

with 2,6-dithiolphenol and its derivatives in the presence of hydrophobic amines // Chemistry Journal, -London, -2015. V.5, № 3, -p.45-53.

13. Кулиев, К.А., Гаджиева, А.Б. Спектроскопическое исследование разнолигандных комплексов молибдена 2,6-дителиол-4-трет-бутилфенолом и гидрофобными аминами // Журнал химические проблемы, -Баку: НАНА, -2015. №1, с.30-38.
14. Кулиев, К.А., Гаджиева, А.Б. Изучение реакции комплексообразования вольфрама(VI) с 2,6-дителиол-4-третбутилфенолом и гидрофобными аминами // Азербайджанский химический журнал, Баку, НАНА, -2015. №1, -с. 91-96.
15. Вердизаде, Н.А., Кулиев, К.А., Абаскулиева, У.Б. Экстракционно-фотометрическое определение титана с 2,6-дителиол-4-трет-бутилфенолом и гидрофобными аминами // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, -2015. Т.81, №12, -с.18-22.
16. Кулиев, К.А. Изучение реакции комплексообразования молибдена(VI) и вольфрама(VI) с 2,6-дителиол-4-алкилфенолами и гидрофобными аминами // Вестник Санкт-Петербургского университета, Серия 4: Физика. Химия, -2015. Т.2(60), № 2, -с.173-183.
17. Кулиев, К.А. Экстракционно-спектрофотометрическое определение марганца(II) с 2,6-дителиол-4-метилфенолом и аминифенолами // Азербайджанский химический журнал, -Баку, НАНА, -2015. № 4, -с.83-90.
18. Verdizadeh, N.A. Kuliev, K.A. Spectroscopic investigation of the complex formation of niobium using 2,6-dithiolphenol and aminophenols // American Journal of Analytical Chemistry, -2015. V.6, № 9, -с.746-756.
19. Кулиев, К.А., Абаскулиева, У.Б., Мамедова, Р.А. Спектроскопическое исследование комплексообразования титана с 2,6-дителиол-4-метилфенолом и аминифенолами // Евразийский Союз Ученых, Химические науки, -2015. 8 (17), -с.47-52.
20. Kuliev, K.A., Allahverdiev, M.A. Spectrophotometric determination of trace amounts of tantalum(V) with 2,6-dithiolphenol and



- its derivatives in the presence of hydrophobic amines // International Journal of Chemical Studies, -2015. V4, № 1, -p.1-8.
21. Кулиев К.А., Вердизаде Н.А., Алиев С.Г., Амануллаева Г.И. Спектрофотометрическое исследование комплексов вольфрама(VI) с 2,6-дитиолфенолом и его производными в присутствии аминофенолов // Вестник московского государственного областного университета, Естественные Науки, -2016. №2, -с.105-120.
  22. Verdizade, N.A., Kuliev, K.A., Aliev S.G. Sensitive spectrophotometric determination of trace amounts of vanadium(IV,V) using 2,6-dithiol-4-propylphenol and hydrofob amins // International Journal of Chemical Studies, -2016. V.4, №2, -p.86-92.
  23. Магеррамов, А.М., Вердизаде, Н.А., Кулиев, К.А. Изучение реакции комплексообразования меди(II) с 2,6-димеркаптофенолами и его производными в присутствии аминофенолов // Вестник Санкт-Петербургского университета, Серия 4: Физика. Химия, -2016. №2, -с.211-223.
  24. Verdizadeh, N.A., Kuliev, K.A., Suleymanova, G.S. Spectrophotometric determination of cobalt(II) with 2,6-dithiolphenol and its derivatives in the presence of hydrophobic amines // American Journal of Chemistry, -2016. V6, №4, -p.95-103.
  25. Кулиев, К.А. Аналитическое применение ионных ассоциатов марганца(II) с 2,6-дитиолфенолом и гидрофобными аминами // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, -Москва: -2016. Т.82, №8, -с.24-29
  26. Kuliev, K.A., Mamedova, R.A., Ismailova, Sh.Yu. Complexformation in a liquid-liquid extraction system containing nikel(II), 2,6-dithiol-4-metylphenol and diphenilquanidine // Journal of Multidisciplinary Engineering Science and Technology, -2016. V.3, №9, - p.5510-5521
  27. Maharramov, A.M., Verdizadeh N.A., Kuliev K.A., Suleymanova G.S. Spectrophotometric determination of trace amounts of niobium(V) with 2,6-dithiolphenol and its derivatives in the presence of hydrophobic amines // International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology, -2016. V.3, №10, -p.201-217.

28. Kuliev, K.A. Extractive spectrophotometric determination of copper(II) using 2,6-dithiol-4-methylphenol and heterocyclic diamines // World Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences, -2016. V.5, №11, -p.1550-1565.
29. Кулиев, К.А., Мамедова, Р.А. Экстракция ртути(II) из дитиолфенолятных растворов в хлороформ в присутствии гидрофобных аминов // Известия ВУЗов. Прикладная химия и биотехнология, -Иркутск: -2016. Т.6, №4, -с.34-45.
30. Kuliev, K.A., Abasguliyeva, U.A., Efendiyeva, N.A. Spectroscopic investigation complex formation of titanium using 2,6-dithiol-4-methylphenol and hydrofob amins // International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology, -2017, V.4, № 2, -p.134-144.
31. Kuliev, K.A., Mamedova, Sh.A. Extractive spectrophotometric determination of copper(II) by using 2,6-dithiol-4-ethylphenol as an analytical reagent // International Journal of Current Research, -2017. V.9, №2, -p.46576-46582.
32. Kuliev K.A., Verdizade, N.A., Mamedova, Sh.A. Extraction-spectrophotometric study of ternary complexes of Co(II) and Ni(II) using dithiolphenols and diphenylguanidine // World journal of pharmacy and pharmaceutical sciences, -2017. V.6, №3, -p.60-76
33. Kuliev K.A., Verdizade, N.A., Efendieva, N.N., Shiraliev, S.M. Sensitive spectrophotometric determination of trace amounts of vanadium(IV,V) in natural samples using 2,6-dithiol-4-ethylphenol and phenantroline // International Journal of Applied Chemistry, -2017. V.13, No1, -p.151-167
34. Кулиев, К.А. Димеркаптофенолы как аналитические реагенты для экстракционно-фотометрического определения железа (III) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, -Москва: -2017. Т.83, № 3, -с.17-24
35. Вердизаде, Н.А., Кулиев, К.А. 2,6-дитиол-4-алкилфенолы как аналитический реагент для экстракционно-фотометрического определения железа(II,III) // Азербайджанский химический журнал, -Баку: -2017. №1, -с.58-66

36. Кулиев, К.А., Сулейманова, Г.С. Экстракционно-спектрофотометрическое определение ванадия в природных объектах // Вода: химия и экология, - Москва: -2017. №4, -с.77-85.
37. Кулиев, К.А., Вердизаде, Н.А., Сулейманова, Г.С. Исследование комплексообразования меди(II) с 2,6-дителиол-4-трет-бутилфенолом и гидрофобными аминами // Известия ВУЗов. Прикладная химия и биотехнология, -Иркутск: -2017. Т.7, №2, -с.21-32.
38. Kuliev, K.A., Verdizadeh, N.A., Suleymanova, G.S. Spectrophotometric determination of molybdenum in environmental and food samples using solvent extraction // International Journal Of Pharmaceutical Sciences And Research, -Mumbai:-2017, №9, -p.3709-3718.
39. Kuliev, K.A., Plotnikova, S.E., Gorbunova, E.M. Extractive spectrophotometric determination of iron(III) using 2,6-dithiol-4-methylphenol and aminophenols // Journal of Advanced Applied Scientific Research, -2017, V.1, №10, -p.1-12.
40. Кулиев, К.А., Сулейманова, Г.С. Комплексы урана(VI) с дителиолами и гидрофобными аминами в фотометрическом анализе // Азербайджанский химический журнал, -Баку:-2017. № 2, -с.64-74.
41. Вердизаде, Н.А., Кулиев, К.А. Синтез и строение смешанно-лигандных комплексов Fe, Co и Ni с димеркаптофенолами и гетероциклическими аминами // Известия Саратовского Университета. Новая серия. Сер. Химия. Биология. Экология, - 2017. Т.17, №3, -с.247-262.
42. Kuliev, K.A., Suleymanova, G.S., Novruzova, N.A., Efendiyeva N.N. Spectroscopic investigation complex formation of tungsten with 2, 6-dithiol-4-methylphenol in the presence of aminophenols // Journal of Advanced Applied Scientific Research, -2017. V.1, №11, -p.28-41.
43. Кулиев, К.А., Плотникова, С.Е., Горбунова, Е.М., Таранова А.Н. Смешаннолигандные комплексы меди(II) с дителиолами и гетероциклическими диаминами // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий, -Воронеж: -2017. Т.79, №1, -с.257-263.

44. Kuliev, K.A., Aliev, S.G., Suleymanova, E.I. Sensitive spectrophotometric determination of trace amounts of vanadium(IV,V) using dithiolphenols and hydrofob amins // International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research, -Mumbai:-2018. V.9, №6, - p.2211-2220.
45. Kuliev, K.A., Sultanzade, S.S., Maharramova, L.M. Complex formation in a liquid-liquid extraction system containing cobalt (II), 2,6-dithiol-4-etylphenol and phenantroline // Indo american journal of pharmaceutical sciences, -2018, V.05, No 07, -p.6370-6379.
46. Kuliev, K.A., Sultanzade, S.S., Maharramova, L.M. Complexformation in a liquid-liquid extraction system containing nickel(II), 2,6-dithiol-4-etylphenol and phenantroline // Indo American Journal Of Pharmaceutical Sciences, -2019, V.6, No 3, -p.4864-4873.
47. Кулиев, К.А., Вердизаде, Н.А. Спектрофотометрическое определение тяжелых металлов в почвах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, -Москва: -2019, V.85, №5, -с.18-27.
48. Kuliev, K.A., Verdizade, N.A., Mamedova, Sh.A. Development of extractive spectrophotometric methods for the determination of iron(III) with dimercaptophenole and heterocyclic diamines // Journal of the Chemical Society of Pakistan, -Karachi: -2019. V.41, № 6, -p.993-1003.
49. Kuliev, K.A., Zalov, A.Z., Verdizadeh, N.A. Study of uranium(VI) complexation with dithiolphenols and hydrophobic amines // Russian Journal of Inorganic Chemistry, -Moscow:-2019. V.64, №12, -p.1522-1530.
50. Kuliev, K.A., Verdizade, N.A., Suleymanova, G.S., Efendiyeva N.N. Solvent extraction of cobalt(II) with 2,6-dithiolphenol and its derivatives in the presence of hydrophobic amines // Journal of the Chemical Society of Pakistan, -Karachi:-2020. V.42, № 2, -p.253-262.
51. Кулиев, К.А., Вердизаде, Н.А., Исмаилова, Ш.Ю. Исследование комплексообразования меди(II) с 2,6-дителиофенолом и гидрофобными аминами // Материалы II Международной на-

- учной конференции «Современная химия: успехи и достижения», -Чита: «Молодой ученый», -2016. – iv, 48 с. с.16-23.
52. Вердизаде, Н.А., Кулиев, К.А., Сулейманова, Г.С. Экстракционно-фотометрическое определение титана(IV) с 2,6-дителиол-4-этилфенолом и гидрофобными аминами / Műasir kimya və biologiyanın aktual problemləri. -Gəncə: GDU, -2016, -с.52-57.
53. Вердизаде, Н.А., Халилова, Н.К., Ширалиева, С.А., Аббасов, П.Н. Экстракционно-спектрофотометрическое определение никеля(IV) с 2,6-дителиол-4-третбутилфенолом и 2(N,N-диметиламинометил)-4-третбутилфенолом // Материалы II Всероссийской конференции "Аналитика России" с международным участием (к юбилею академика Ю.А.Золотова), -Краснодар, Кубанский Государственный Университет, -2007, -с.129.
54. Кулиев, К.А. Халилова, Н.К., Сардарлы, А.М. Экстракционно-спектрофотометрическое определение урана с 2,6-дителиол-4-третбутилфенолом и бензиламином // Prof. A.Ə. Verdizadənin 95-illik yubileyinə həsr olunmuş "Uzvi reagentlər analitik kimyada" Respublika konfransının materialları, -Bakı, ADPU, -2009, -с. 125- 126.
55. Вердизаде, Н.А., Магеррамов, А.М., Кулиев, К.А. Спектрофотометрическое исследование разнолигандного комплекса молибдена(VI) с 2,6-дителиол-4-третбутилфенолом и анилином // BDU-nun 90 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika konfransının materialları. -Bakı, BDU, -2009, октябрь, -с. 324-325.
56. Вердизаде, Н.А., Магеррамов, А.М., Кулиев, К.А., Абаскулиева, У.Б., Искендеров, М.Г. Экстракция титана(IV) в виде РЛК с 2,6-дителиол-4-третбутилфенолом и пиридином // Материалы IV Международной Конференции «Экстракция органических соединений. ЭОС-2010». -Воронеж: ВГТА, -2010.-с.167- 168.
57. Кулиев, К.А. Спектрофотометрические характеристики разнолигандного комплекса молибдена(VI) с 2,6-дителиол-4-третбутилфенолом и *n*-толуидином // H. Əliyevin anadan olmasının 87-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların IV Respublika konfransının materialları, -Bakı: BDU, май,-2010, -с.100.

58. Quliyev, K.Ə. Nuranmədova, K.M. Dəmirin(III) 2,6-ditiol-4-üçlübutilfenol və 2 (N,N-dimetilaminometil)-4-etilfenolla spektrofotometrik təyini // Tətbiqi ekoloqiyanın problemləri. I Respublika elmi konfransının materialları, -Bakı: BDU, -2011, -s.69-71.
59. Quliyev, K.Ə., Əhmədov, İ.Ə., Əliyeva, E.A., Kərimova, B.C. Bəzi keçid elementlərinin 2,6-ditiol-4-metilfenol və hidrofob aminlərlə spektrofotometrik təyini / Ekologiya və həyat fəaliyyətinin mühafizəsi. VII Beynəlxalq elmi konfransının materialları. SDU-50. –Sumqayıt: SDU, -2012, -s.17-21.
60. Verdizadə, N.A., Quliyev, K.Ə. Vanadiumun 2,6-ditiolfenol və difenilquanidinlə spektrofotometrik təyini / Neftkimya üzrə VIII Bakı beynəlxalq Məmmədəliyev konfransının materialları, -Bakı: NKPI, oktyabr, -2012, -s.324.
61. Verdizadə, N.A., Quliyev, K.Ə., Süleymanova, Q.S. Molibden və volframın 2,6-ditiol-4-metilfenol və 2,6(N,N-dimetilaminometil)-4-metilfenolla spektrofotometrik təyini // Koordinasion birləşmələr kimyası. V respublika elmi konfransı, -Bakı: BDU, dekabr, -2012, -s.66-67.
62. Verdizadə, N.A., Quliyev, K.Ə., Məmmədova, R.A., Sərdarlı, A.M. Titanın (IV) 2,6-ditiol-4-üçlübutilfenol və 2-(N,N-dimetilaminometil)-4-metilfenolla ekstraksiyali-fotometrik təyini // Akademik H.Əliyevin 105-illik yubileyinə həsr olunmuş «Ekologiya: Təbiət və cəmiyyət problemləri» 2-ci Beynəlxalq elmi konfransının materialları, -Bakı: BDU, noyabr, -2012, -s.24.
63. Verdizadə, N.A., Quliyev, K.Ə., Hacıyeva, A.B., Sərdarlı, A.M. Molibdenin (VI) 2,6-ditiol-4-üçlübutilfenol və 2-(N,N-dimetilaminometil)-4-metilfenolla ekstraksiyali-fotometrik təyini // “Ekoloji problemlər və ekoloji təhsil” Respublika elmi konfransının materialları, -Bakı: ADPU, aprel, -2013, -s.109-110.
64. Quliyev, K.Ə., Şirəliyeva, S.M., Hüseynova, A.B., Əliyeva, M.S. Dəmirin(III) 2,6-ditiol-4-üçlübutilfenol və anilinlə ekstraksiyali-fotometrik təyini // M.Nağıyevin 105 illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi konfransının materialları, -Bakı: AMEA, -2013, -s.190-191.
65. Кулиев, К.А. Экстракционное и сорбционное концентрирование разнолигандного комплекса меди с 2,6-дитиол-4-метил-

- фенолом и 2-(N,N-диметиламинометил)-4-бромфенолом из водного раствора // Материалы III всероссийской научной конференции (с международным участием): “Успехи синтеза и комплексообразования” - Москва, -2014, -с.116.
66. Кулиев, К.А., Исаев, Н.З., Искендеров, М.Г. Спектрофотометрическое исследование и аналитическое применение комплексов железа(III) 2,6-дитиол-4-метилфенолом и аминифенолами // Prof. A.Ə. Verdizadənin 100-illik yubleyinə həsr olunmuş “Uzvi reagentlər analitik kimyada” Respublika konfransının materialları, -Bakı: ADPU, -2014, с.32.
67. Вердизаде, Н.А., Кулиев, К.А., Гаджиева, А.Б., Мамедова, Н.Г. Изучение реакции комплексообразования вольфрама(VI) с 2,6-дитиол-4-метилфенолами гидрофобными аминами // Спектроскопия координационных соединений: тезисы докладов XI Международной конференции, -Краснодар: КГУ, -2014, -с.202-203.
68. Quliyev, K.Ə., Məhərrəmov, N.N., Məmmədova, A.İ., Əlizadə, N.R. Kobalt(II) və nikelin(II) 2,6-ditiol-4-metilfenol və hidrofob aminlərlə komplekslərinin analitik tətbiqi // “Ekologiya və Nəyat fəaliyyətinin mühafizəsi” üzrə “Sənaye ili”nə həsr olunmuş VIII ənənəvi Beynəlxalq Elmi konfransın materialları. Sumqayıt: SDU, 2014, s.92-94.
69. Магеррамов, А.М., Кулиев, К.А. Экстракционно-фотометрическое определение урана(VI) с 2,6-дитиол-4-пропилфенолом и гетероциклическими диаминами // Koordinasion birləşmələr kimyası. “Analitik kimya” kafedrasının 80 illik yubileyinə həsr olunmuş VI respublika elmi konfransının materialları, -Bakı: BDU, -2015, -с.68-70.
70. Кулиев, К.А. Экстракционно-фотометрическое определение тантала(V) с 2,6-дитиол-4-метилфенолом и ароматическими аминами // Akademik Toğrul Şahtaxtinskiyin 90-illik yubleyinə həsr olunmuş Respublika elmi konfransının materialları, -Bakı: AMEA, -2015, -с.151.
71. Кулиев, К.А. Исследование комплексов урана(VI) с 2,6-дитиол-4-третбутилфенолом и аминифенолами // IV Всероссий-

- ская конференция по органической химии. Сборник тезисов. –Москва: ИОХ РАН, -2015, -с.179.
72. Кулиев, К.А., Вердизаде, Н.А. Спектрофотометрическое исследование комплексов никеля(II) с 2,6-дителиол-4-этилфенолом и гетероциклическими диаминами / Book of abstracts. International Congress on Heterocyclic Chemistry “Kost-20015”, - Москва, октябрь, -2015, -с. 457.
73. Кулиев, К.А. Экстракционно-фотометрическое определение ртути(II) с 2,6-дителиолфенолом и гидрофобными аминами // Тезисы докладов XII Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений», -Краснодар: КГУ, сентябрь, -2015, -с.264-265.
74. Кулиев, К.А. Экстракционно-фотометрическое определение ниобия(V) с 2,6-дителиол-4-трет-бутилфенолом и аминофенолами // Теоретическая и экспериментальная химия глазами молодежи-2015: тезисы докладов Международной научной конференции, посвященной 70-летию Победы в Великой Отечественной Войне, -Иркутск: Изд-во ИГУ, май, -2015, -с.78.
75. Кулиев, К.А. Спектрофотометрическое исследование комплексов кобальта(II) 2,6-дителиол-4-трет-бутилфенолом и гетероциклическими диаминами // Сборник тезисов докладов «Девятнадцатой Всероссийской конференции молодых учёных-химиков», -Нижний Новгород, май,-2016, -с.188.
76. Кулиев, К.А. Изучение взаимодействия ртути(II) с 2,6-дителиол-4-этилфенолом и гидрофобными аминами // Тезисы докладов Кластера конференций по органической химии «ОргХим-2016», -СПб: Изд-во ВВМ, июнь,-2016, -с.133-134.
77. Магеррамов, А.М., Вердизаде, Н.А., Кулиев, К.А. Экстракционно-фотометрическое определение урана(VI) с 2,6-дителиол-4-этилфенолом и ароматическими аминами // Тезисы докладов XIII Международной Конференции «Спектроскопия координационных соединений», -Краснодар: КГУ, 11-17 сентября, -2016, -с.295-296.
78. Кулиев, К.А., Вердизаде, Н.А., Сулейманова, Г.С. Изучение реакции комплексообразования кобальта(II) с 2,6-дителиол-4-метилфенолом и *o*-фенилендиамином // Kataliz və qeyri-üzvi



kimya institutunun yaradılmasının 80 illiyinə həsr olunmuş konfransın materialları, -Bakı: AMEA, Kataliz və qeyri-üzvi kimya institutu, -2016, -с.123-124.

79. Kuliev, K.A. Extraction-photometric determination of vanadium in oil and its processing products in the form of different complexes // International Conference on Chemical Sciences & Applications, 2016, Alex. Egypt. ICCSA, -2016, 103A, - p.103-104.
80. Вердизаде, Н.А., Кулиев, К.А., Сулейманова, Г.С. Фотометрическое определение меди(II) с 2,6-дителиол-4-этилфенолом и фенантролином // Neftkimya üzrə IX Bakı beynəlxalq Məmmədəliyev konfransının materialları, -Bakı: NKPI, -2016, -с.151.
81. Вердизаде, Н.А., Кулиев, К.А. Спектрофотометрическое определение меди(II) с 2,6-дителиол-4-метилфенолом и фенантролином // Тезисы докладов XIV Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений», -Туапсе, -2017, -с.168-169.
82. Магеррамов, А.М., Кулиев, К.А., Сардарлы, А.М. Экстракционно-спектрофотометрическое определение урана(VI) с 2,6-дителиол-4-алкилфенолами и аминифенолами // VI Всероссийской конференции с международным участием «Современные проблемы химической науки и фармации, посвященная 50-летию Чувашского государственного университета им. И. Н. Ульянова», -Чебоксары: ЧГУ, -2017, -с.70-71.
83. Магеррамов, А.М., Кулиев, К.А., Ширалиева, С.М., Сулейманова, Г.С. Экстракционно-спектрофотометрическое определение ванадия в природных объектах с использованием 2,6-дителиолфенола и 2,2'-дипиридила // Koordinasion birləşmələr kimyası. Analitik kimyanın aktual problemləri. Akademik Rəfiqə Əliyevanın 85 illik yubileyinə həsr olunan beynəlxalq elmi konfransın materialları, -Bakı: BDU, -2017, -с.18-19.
84. Кулиев, К.А., Сулейманова, Г.С., Мамедова, Ш.А., Ефендиева Н.Н. Спектрофотометрическое исследование комплексов никеля(II) 2,6-дителиол-4-метилфенолом и гетероциклическими диаминами // Спектроскопия координационных соединений. Тезисы докладов XV Международной конференции, -Туапсе, -2018, -с.253-254.

85. Kuliev, K.A., Verdizadeh, N.A., Suleymanova, G.S. Extractive-spectrophotometric determination of cobalt(II) with 2,6-dithiophenol and its derivatives in the presence of hydrophobic amines // Успехи синтеза и комплексообразования (Advances in synthesis and complexing): сборник тезисов пятой Международной научной конференции: [в 2 ч.], -Москва: РУДН, -2019, Ч.2, -с.82.
86. Кулиев, К.А., Сердарлы, А.М.. Спектрофотометрическое определение никеля (II) с 2,6-дителиол-4-метилфенолом и аминокфенолами / Спектроскопия координационных соединений. Тезисы докладов XV Международной конференции. -Туапсе, -2019, 16-21 сентября, -с.348-349.

Dissertasiyanın müdafiəsi 29 iyun 2021-ci il tarixində saat 11:00-da Bakı Dövlət Universitetinin nəzdindəki ED 2.16 dissertasiya şurasının iclasında keçiriləcək.

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

Dissertasiya ilə Bakı Dövlət Universitetinin kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

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

Avtoreferat 27 may 2021-ci il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir

Çapa imzalanıb: 25.05.2021  
Kağızın formatı: 60×90 1/16  
Həcm: 76073 işarə  
Tiraj: 30