

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

**DƏMİR(III) VƏ MİSİN(II) HİDRAZON, AROMATİK AMİN ƏSASLI
REAGENTLƏR İLƏ MÜXTƏLİFLİQANDLI KOMPLEKSLƏRİ
FOTOMETRİK ANALİZDƏ**

İxtisas: 2301.01 – analitik kimya

Elm sahəsi: Kimya

Fəlsəfə doktoru

elmi dərəcəsi almaq üçün təqdim edilmiş

D İ S S E R T A S İ Y A

İddiaçı:

Çinarə Allahverdi qızı Məmmədova

Elmi rəhbərlər:

k.e.d., prof. Famil Musa oğlu Çıraqov

k.e.d., prof.Namiq Qürbət oğlu Şıxəliyev

BAKI - 2022

MÜNDƏRİCAT

GİRİŞ.....	6
I FƏSİL. ƏDƏBİYYAT MƏLUMATLARI	11
1.1. Ədəbiyyatdan dəmir(III) ionunun müxtəlif üzvi reagentlərdən istifadəyə əsaslanan fotometrik təyini metodikalarının bəzi mühüm analitik göstəriciləri.....	11
1.2. Ədəbiyyatdan mis(II) ionunun müxtəlif üzvi reagentlərdən istifadəyə əsaslanan fotometrik təyini metodikalarının bəzi mühüm analitik göstəriciləri.....	25
1.3. Ədəbiyyat məlumatlarının təhlili	35
II FƏSİL. MƏHLULLAR, CİHAZLAR, REAGENTLƏRİN SİNTEZİ, İDENTİFİKASIYASI VƏ ONLARIN FİZİKİ-KİMYƏVİ SABİTLƏRİNİN TƏYİNİ	38
2.1. Metal və reagent məhlullarının hazırlanması.....	38
2.2. Cihazlar	41
2.3. Reagentlərin sintezi	42
2.4. Reagentlərin identifikasiyası.....	44
2.5. Reagentlərin dissosiasiya sabitlərinin təyini.....	61
II FƏSLİN XÜLASƏSİ	70
III FƏSİL. REAGENTLƏRİN DƏMİR(III) VƏ MİS(II) İLƏ KOMPLEKS ƏMƏLƏGƏTİRMƏSİNİN MÜXTƏLİF FİZİKİ-KİMYƏVİ ANALİZ METODLARI İLƏ TƏDQIQI.....	73
3.1. Potensiometrik titrləmə metodu ilə tədqiq olunan reagentlərin bir sıra metallarla əmələ gətirdikləri komplekslərin davamlılıq sabitlərinin təyini	73
3.2. Dəmir(III) və misin(II) sintez edilmiş reagentlərlə əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrin elektrik keçiriciliyinin konduktometrik analiz metodu ilə öyrənilməsi	78

3.3. Dəmir(III) və misin(II) yeni bərk kompleks birləşmələrinin sintezi, quruluşu və xassələrinin öyrənilməsi.....	85
III FƏSLİN XÜLASƏSİ.....	94
IV FƏSİL. DƏMİR(III) VƏ MİSİN(II) REAGENTLƏRLƏ KOMPLEKS ƏMƏLƏ GƏTİRMƏSİNİN TƏDQIQI.....	98
4.1. Dəmirin(III) R ₂ reagenti ilə DAM, 8-oksixinolin və difenilquanidin (DFQ) iştirakında kompleks əmələ gətirməsinin spektrofotometrik tədqiqi.....	98
4.2. Dəmirin(III) R ₃ ilə DAFM və 8-oksixinolin iştirakında kompleksəmələgətirməsinin spektrofotometrik tədqiqi.....	103
4.3. Dəmirin(III) R ₃ reagenti ilə səthi-aktiv maddələr iştirakında kompleksəmələgətirməsinin spektrofotometrik tədqiqi.....	109
4.4. Dəmirin(III) R ₄ ilə diantipirilmətan və onun homoloqları iştirakında spektrofotometrik tədqiqi.....	112
4.5. Misin(II) R ₁ ilə kompleksəmələgətirməsinin spektrofotometrik tədqiqi.....	115
4.6. Misin(II) R ₂ reagenti ilə DAFM və 4-aminoantipirin iştirakında kompleksəmələgətirməsinin spektrofotometrik tədqiqi.....	121
4.7. Misin(II) R ₅ reagenti ilə səthi-aktiv maddələr iştirakında kompleksəmələgətirməsinin spektrofotometrik tədqiqi.....	125
IV FƏSLİN XÜLASƏSİ.....	130
V FƏSİL. DƏMİR(III) VƏ MİSİN(II) EYNI VƏ MÜXTƏLİFLİQANDLI KOMPLEKSLƏR ŞƏKLİNDƏ FOTOMETRİK TƏYİNİ METODİKALARININ İŞLƏNİLMƏSİ.....	135
5.1. Dəmirin(III) R ₂ -R ₄ reagentləri ilə əmələ gətirdiyi binar komplekslərin fotometrik təyini metodikasının işlənməsi.....	135
5.2. Dəmirin(III) R ₂ -R ₄ reagentləri ilə diantipirilmətan və onun homoloqları iştirakında fotometrik təyini metodikasının işlənməsi.....	140

5.3. Dəmirin(III) R_3 reagenti ilə səthi-aktiv maddələr iştirakında fotometrik təyini metodikasının işlənməsi	143
5.4. Dəmirin(III) R_2 və R_4 reagentləri ilə müxtəlifliqandlı komplekslər şəklində fotometrik təyini metodikalarının işlənilməsi	145
5.5. Misin(II) R_1 , R_2 və R_5 reagentləri ilə əmələ gətirdiyi binar komplekslərin fotometrik təyini metodikasının işlənməsi	147
5.6. Misin(II) R_1 ilə əmələ gətirdiyi müxtəlifliqandlı komplekslərin fotometrik təyini metodikasının işlənməsi	150
5.7. Misin(II) R_2 ilə əmələ gətirdiyi müxtəlifliqandlı komplekslərin fotometrik təyini metodikasının işlənməsi	153
5.8. Misin(II) R_5 ilə əmələ gətirdiyi müxtəlifliqandlı komplekslərin fotometrik təyini metodikasının işlənməsi	155
5.9. 2-((E)-(((E)-1-piridin-2-il)etiliden)hidrozono)metil)fenolla (R_1) dağ süxurlarında misin(II) təyini	158
5.10. Setilpiridinxlorid iştirakında 3-((E)-2-hidroksibenziliden) hidrozo) indolin2-on (R_2) ilə misin(II) dəniz suyunda təyini	159
5.11. 3-((E)-2-hidroksibenziliden)hidrozono)indolin 2-on (R_2) ilə misin(II) Al əsaslı ərintilərdə təyini	159
5.12. 8-oksixinolinolin iştirakında 3-((E)-2-hidroksibenziliden)hidrozono) indolin2-on(R_2) ilə dəmirin(III) noxud, qarabaşaq və banan təyini metodikaları.....	160
5.13. Setiltrimetilammonium-bromid iştirakında (E)-2-hidroksi-3-((2-hidroksibenziliden)(amino)benzolsulfoturşu (R_3) ilə dəmirin(III) lobya, itburnu və göbələkdə təyini metodikaları	161
5.14. 8-oksixinolinolin iştirakında (E)-2-hidroksi-3-((2-hidroksibenziliden) (amino)benzolsulfoturşuyla (R_3) dəmirin(III) buğda yarması və ağ çörəkdə təyini metodikaları.....	162
5.15. SPCl iştirakında 2-(((4-nitrofenil)imino)metil)fenol (R_5) ilə misin(II) tullantı sularında təyini.....	163
V FƏSLİN XÜLASƏSİ	164

NƏTİCƏ	166
İSTİFADƏ EDİLMİŞ ƏDƏBİYYAT	168

GİRİŞ

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Müasir analitik kimyanın ən vacib problemlərindən biri, geniş praktik tətbiqə malik yeni koordinasiya birləşmələrinin sintezi və onların fiziki-kimyəvi xassələrinin tədqiq edilməsidir. Ədəbiyyatdan məlumdur ki, hidrazonlar və aromatik amin əsaslı birləşmələrdən son bir neçə onillikdə metal ionlarının spektrofotometrik təyini üçün geniş istifadə edilmişdir. Hidrazonlar keçid metallar ilə özünü multidentat liqand kimi apararaq rəngli kompleks birləşmələr əmələ gətirir. Bu komplekslərdən metalların seçici və həssas təyini məqsədilə istifadə edilir. Aromatik amin əsaslı birləşmələr və onların metal kompleksləri müxtəlif bioloji sistemlərdə katalizator kimi, polimer, boya istehsalında, dərman və əczaçılıq sahələrində geniş tətbiq edilir. Hidrazonun törəmələri və onların metal kompleksləri isə antibakterial, vərəm əleyhinə, antifungal, antişiş, antiviral, iltihab əleyhinə və s. kimi geniş spektrli bir sıra təsirlərə malikdir. Buna görə də hidrazon və aromatik amin əsaslı yeni reagentlərin sintezi, onların metal ionları ilə əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrin spektrofotometrik tədqiqi, fiziki-kimyəvi xassələrinin öyrənilməsi, müxtəlif obyektlərdə həssas və seçici təyinat metodikalarının işlənilib hazırlanması nəzəri və praktiki cəhətdən aktual hesab olunur.

Digər tərəfdən müxtəlifliqandlı komplekslərin əmələ gəlməsinin tədqiqi analitik kimya sahəsində aktual məsələdir. Buna səbəb müxtəlifliqandlı komplekslərdən istifadə edilməsinin seçicilik, həssaslıq kimi analitik parametrlərin artması ilə müşayiət olunmasıdır. Bu isə, bir çox elementlər üçün yüksək analitik göstəricilərə malik təyinat metodikalarının işlənilib hazırlanmasına imkan verir.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri. Tədqiqatın əsas məqsədi hidrazon və aromatik amin əsasında sintez edilmiş üzvi reagentlərlə dəmir(III) və misin(II) əmələ gətirdiyi eyniliqandlı və müxtəlifliqandlı komplekslərin tədqiqi, onların müxtəlif obyektlərdə həssas, seçici təyininə imkan verən spektrofotometrik təyinat metodikalarının işlənilib hazırlanmasından ibarətdir. Qoyulmuş məqsədə nail olmaq üçün aşağıda verilən təcrübi və nəzəri məsələlər həyata keçirilmişdir:

– hidrazon və aromatik amin əsaslı 5 reagent sintez edilmiş; onlar rentgen quruluş analiz, NMR, İQ-spektroskopiya metodları ilə identifikasiya edilmişdir. Reagentlərdən ikisinin monokristal alınmış, molekulyar və kristallik quruluşları RQA metodu ilə tədqiq olunmuşdur.

– sintez edilmiş reagentlərin pH-metrik titrləmə metodu ilə dissosasiya sabitlərinin qiymətləri müəyyən edilmiş və reagentlərin məhlulda hansı formada olması tədqiq olunmuşdur. Həmçinin reagentlərin bir sıra metal ionları ilə əmələ gətirdiyi komplekslərin davamlılıq sabitləri təyin edilmişdir.

– sintez edilmiş reagentlərin dəmir(III) və mislə(II) əmələ gətirdiyi komplekslər İQ-spektroskopiya və termoqravimetrik analiz metodları ilə tədqiqi edilmiş və onların xüsusi elektrik keçiriciliyi öyrənilmişdir.

– hidrazon və aromatik amin əsaslı reagentlərin dəmir(III) və mislə(II) əmələ gətirdiyi binar və müxtəlifliqandlı komplekslərin vacib spektrofotometrik göstəriciləri (komplekslərin molyar udma əmsalı, tərkibinin təyini, optimal pH-1, Ber qanununa tabeçilik intervalı) müəyyən olunmuş və davamlılıq sabitləri hesablanmışdır.

– hidrazon və aromatik amin əsaslı yeni reagentlərin dəmir(III) və mislə(II) kompleksəmələgətirməsinə kənar ionların və pərdələyici maddələrin təsiri öyrənilmişdir.

– dəmir(III) və misin(II) müxtəlif qida məhsullarında və ətraf mühit obyektlərində həssas, seçici fotometrik təyini metodikaları işlənib hazırlanmışdır.

Tədqiqat metodları. Tədqiqat işində qarşıya qoyulmuş məqsədə nail olmaq üçün rentgen quruluş analiz (RQA), nüvə maqnit rezonans (NMR), infraqırmızı (İQ) spektroskopiya, potensiometrik, konduktometrik və termiki analiz metodlarından istifadə olunmuşdur.

Tədqiqatın elmi yeniliyi. Dəmir(III) və misin(II) fotometrik metodla təyini üçün sintez olunmuş hidrazon və aromatik amin əsaslı reagentlər tətbiq edilmişdir. Reagentlərin quruluşu NMR və İQ-spektroskopiya metodları ilə öyrənilmişdir. 3-((E)-2-hidroksibenziliden)hidrozo)indolin-2-on və 2-(((1-(3-bromfenil)etiliden) - hidrazono)metil)fenol reagentlərinin kristal quruluşu rentgen quruluş analiz metodu

ilə öyrənilmişdir. Reagentlərin dəmir(III) və mis(II) ilə əmələ gətirdiyi bəzi kompleks birləşmələr İQ-spektroskopiya və termoqravimetrik analiz metodları ilə tədqiq edilmişdir. Kompleks birləşmələrin fiziki-kimyəvi metodlarla tədqiqi zamanı aldığımız nəticələrə istinadən komplekslərin yüksək analitik xüsusiyyətlərlə səciyyələnməsi müəyyən edilmişdir. Dəmir(III) və misin(II) müxtəlif təbii və sənaye obyektlərində həssas, seçici fotometrik təyini metodikaları işlənilib hazırlanmışdır.

Tədqiqatın nəzəri və praktik əhəmiyyəti. Sintez edilmiş hidrazon və aromatik amin əsaslı reagentlərdən istifadə etməklə dəmir(III) və misin(II) bilavasitə müxtəlif sənaye və təbii obyektlərdə: misin(II) dağ süxurlarında, dəniz suyunda, tullantı sularında, Al əsaslı ərintilərdə, dəmirin(III) noxud, qarabaşaq, banan, lobyə, göbələk və itburnuda, buğda yarması və ağ çörəkdə təyini metodikaları işlənilib hazırlanmışdır. Təklif olunan metodikalar sadə, ekspress, seçicidir və dəmir(III) və misin(II) digər müxtəlif qida məhsullarında və ətraf mühit obyektlərində müəyyən etmək üçün tətbiq edilə bilər.

Aprobasiyası və tətbiqi. Dissertasiya işinin materialları aşağıdakı konfranslarda məruzə və müzakirə edilmişdir. Ümummilli lider H.Əliyevin anadan olmasının 91 il dönümünə həsr olunmuş, doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların «Kimyanın aktual problemləri» VIII Respublika Elmi Konfransı (Bakı, 2014), Ümummilli lider H.Əliyevin anadan olmasının 92 il dönümünə həsr olunmuş, doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların «Kimyanın aktual problemləri» IX Respublika Elmi Konfransı (Bakı, 2015), XXVII Rusiya Gənclərinin Elmi Konfransı "Nəzəri və Eksperimental Kimya Problemləri" (Yekaterinburq, 2015), Ümummilli lider H.Əliyevin anadan olmasının 94 il dönümünə həsr olunmuş, doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların «Kimyanın aktual problemləri» XI Respublika Elmi Konfransı (Bakı, 2017), Ümummilli lider H.Əliyevin anadan olmasının 94 illiyinə həsr olunmuş «XXI əsrdə ekologiya və torpaqşünaslıq elmlərinin aktual problemləri» VI Respublika Elmi Konfransı (Bakı, 2017), Baykal Məktəbi – Kimya Konfransı - 2017 (İrkutsk, 2017), Gənc Tədqiqatçıların I Beynəlxalq Elmi Konfransı, Bakı Mühəndislik Universiteti (Bakı, 2017), XXVII

Rusiya Gənclərinin Elmi Konfransı "Nəzəri və Eksperimental Kimya Problemləri"(Yekaterinburq, 2017), Ümummillli lider H.Əliyevin anadan olmasının 96 illiyinə həsr olunmuş «XXI əsrdə ekologiya və torpaqşünaslıq elmlərinin aktual problemləri» VIII Respublika Elmi Konfransı (Bakı, 2019), Ümummillli lider H.Əliyevin anadan olmasının 96-ci il dönümünə həsr olunmuş, doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların «Kimyanın aktual problemləri» XIII Beynəlxalq Elmi Konfransı (Bakı, 2019), XVI Beynəlxalq Konfrans "Koordinasion Birləşmələrinin Spektroskopiyası"(Tuapse, 2019), Analitik Spektroskopiya üzrə III Ümumrusiya Konfransı (Krasnodar, 2019), XXX Rusiya Gənclərinin Elmi Konfransı "Nəzəri və Eksperimental Kimya Problemləri" (Yekaterinburq, 2020), XVII Beynəlxalq Konfrans "Koordinasion Birləşmələrinin Spektroskopiyası" (Krasnodar, 2020), "Analitik kimya" kafedrasının 85 illik yubileyinə həsr olunmuş «Koordinasion birləşmələr kimyası» VIII Beynəlxalq Elmi konfrans (Bakı, 2020), Ümummillli lider H.Əliyevin anadan olmasının 98 illiyinə həsr olunmuş «XXI əsrdə ekologiya və torpaqşünaslıq elmlərinin aktual problemləri» II Respublika Elmi Konfransı (Bakı, 2021), Professor V.M. Jukovskinin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş XXXI Rusiya Gənclərinin Elmi Konfransı "Nəzəri və Eksperimental Kimya Problemləri"(Yekaterinburq, 2021).

Dissertasiyanın mövzusuna aid 6 məqalə, 19 tezis nəşr edilmişdir.

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı. Dissertasiya işi Bakı Dövlət Universitetinin Ekologiya və torpaqşünaslıq fakültəsinin ekoloji kimya kafedrasının nəzdində olan "Ekoloji kimya və ətraf mühitin mühafizəsi" ETL-i və kimya fakültəsinin Analitik kimya kafedrasının apardığı elmi işlərinə müvafiq olaraq (Dövlət qeydiyyatı № 01870009955) yerinə yetirilmişdir.

Dissertasiyanın həcmi və quruluşu. Dissertasiya işi giriş, beş fəsil, nəticə və istifadə edilmiş ədəbiyyat siyahısından ibarət olub, A4 formatında yazılmış 184 səhifəni əhatə edir. Aparılmış tədqiqatların nəticələri 69 şəkil və 56 cədvəldə verilmişdir. İstifadə edilmiş ədəbiyyat siyahısına dissertasiyada istinad olunan 143 adda mənbə daxildir. İşin əsas hissəsi (şəkillər, cədvəllər və ədəbiyyat siyahısı istisna olmaqla) 161827 işarədir.

Birinci fəsildə (53427 işarə) dissertasiya işinə dair aparılan tədqiqatlara aid son 10 ilin ədəbiyyat məlumatları təhlil olunmuşdur. Dəmir(III) və misin(II) fotometrik təyini üçün işlənmiş metodikaların mühüm analitik xarakteristikaları verilmişdir. Ədəbiyyat məlumatlarının analizi göstərir ki, təbii və sənaye obyektlərində dəmir(III) və misin(II) spektrofotometrik metodla təyin etmək üçün tərkibində azot və oksigen donor atomları saxlayan üzvi reagentlərdən daha çox istifadə edilir.

İkinci fəsildə (22921 işarə) İkinci fəsildə məhlullar, cihazlar, reagentlərin sintezi, identifikasiyası və onların fiziki-kimyəvi sabitlərinin təyini öz əksini tapmışdır.

Üçüncü fəsildə (19633 işarə) reagentlərin dəmir(III) və misin(II) ilə kompleks əmələ gətməsinin müxtəlif fiziki-kimyəvi analiz metodları ilə tədqiqi verilmişdir.

Dördüncü fəsil (29408 işarə) dəmir(III) və misin(II) reagentlərlə kompleks əmələ gətməsinin spektrofotometrik metodla tədqiqi şərh olunmuşdur. Kompleks əmələ gəlmənin optimal şəraiti müəyyənləşdirilmişdir.

Beşinci fəsildə (27702 işarə) dəmir(III) və misin(II) eyni və müxtəlifliqandlı komplekslər şəklində fotometrik təyini metodikalarının müxtəlif təbii və mürəkkəb obyektlərdə işlənilməsi verilmişdir.

I FƏSİL

ƏDƏBİYYAT MƏLUMATLARI

1.1. Ədəbiyyatdan dəmir(III) ionunun müxtəlif üzvi reagentlərdən istifadəyə əsaslanan fotometrik təyini metodikalarının bəzi mühüm analitik göstəriciləri

Spektrofotometrik təyinat metodikalarının analitik xarakteristikaları daha yüksək göstəriciyə malik olduğuna görə dəmirin(III) üzvi reagentlərlə təyindən daha geniş istifadə olunur. Əsasən tərkibində -O, -N, -OH olan reagentlərdən daha çox istifadə olunur.

Dəmir asetilasetonla su-spirt və su-aseton mühitində pH 4,5 və 8,0 $\lambda=440$ nm-də təknüvəli kompleks birləşmə əmələ gətirməsi müəyyən olunmuşdur [47, s.101]. Kompleks əmələgəlmənin optimal şəraiti müəyyən edilmiş və dəmirin(3+) su-spirt mühitində təyini metodikası işlənib hazırlanmışdır.

Fe(II) və Fe(III) ionlarının birgə spektrofotometrik təyini məqsədilə 1,10-fenantrolin və salisil turşusundan istifadə edilmişdir [64, s.83]. Bu metodika əsasında Fe(II) və Fe(III) ionlarının kiçik miqdarlarını müxtəlif nümunələrdə təyin etmək mümkündür.

Dəmirin(III) spektrofotometrik təyini məqsədilə hidrazonun müxtəlif törəmələrindən istifadəyə əsaslanan bəzi təyinat metodikaları işlənib hazırlanmışdır [87, s.1, 131, s.114, 110, s.2481, 117, s.86, 99, s.256].

Fe(III) və Co(II) eyni anda spektrofotometrik təyini üçün yeni metodika təklif olunmuşdur. Fe(III) 2-hidroksi-1-naftaldehid-p-hidroksibenzol hidrazon (HNAHBH) ilə qırmızı-qəhvəyi [Fe(III)-HNAHBH], Co(II) ilə isə sarı rəngli və [Co(II)-HNAHBH] kompleks birləşmə yaranır. Kompleks birləşmələrin maksimum absorbsiya qabiliyyəti 405 nm və 425 nm dalğa uzunluğunda müşahidə olunur. [Fe(III)-HNAHBH] kompleksi üçün Ber qanununa tabeçilik 0,055-1,373 $\text{mq} \cdot \text{ml}^{-1}$ aralığında təmin olunur, həssaslıq əmsalı $5,6 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$ bərabərdir. [Co(II)-HNAHBH] kompleksi üçün Ber qanununa tabeçilik 0,118-3,534 $\text{mq} \cdot \text{ml}^{-1}$ intervalında ödənilir və molyar absorbsiya

qabiliyyəti $2,3 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$ təşkil edir. Fe(III) və Co(II)-in təyini üçün yüksək həssaslıqla xarakterizə metodikalar irəli sürülmüşdür və bu metodikalar Fe(III) və Co(II)-in müxtəlif bioloji və sənaye nümunələrində təyin olunması məqsədilə tətbiq edilmişdir [87, s.1].

Yeni reagent 2- (2,3-dihidroksi-4-oksotsiklobut-2-eniliden) hidrozinkarbotiamid sintez edilmiş və Fe(III)-in sadə spektrofotometrik təyini üçün istifadə edilmişdir. Nəticədə Fe(III) və yeni reagent arasında sulu məhlulda 2:1 stexiometrik tərkibli kompleks meydana gəlir. Kompleks qırmızı - qəhvəyi rəngdədir, $\lambda_{\text{max}} = 465 \text{ nm}$, pH = 3, molyar udma əmsalı $\varepsilon = 1,95 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$ -dir. Dərəcəli qrafik 0.27-33.50 $\text{mkq} \cdot \text{mL}^{-1}$ qatılıq aralığında xətti olur. Metodun seçiciliyini qiymətləndirmək üçün Fe(III)-in təyininə kənar ionların təsiri araşdırılmışdır. Metod, suda, inək südündə və insan qanının zərdabında Fe(III)-in təyini üçün tətbiq edilmişdir [131, s.114].

Azo reagent – 2 - ((E) - (1H-benzo[d]imidazol 2-il) diazenil)-5-((E)-benzilidenimino) fenol (BİADBİF) sintez edilmiş və tərkibi element analizi, kütlə - spektr, $^1\text{H-NMR}$ spektri və infraqırmızı spektrlər vasitəsilə müəyyən olunmuşdur. 2 - ((E)-(1H-benzo[d]imidazol 2-il) diazenil)-5-((E)-benzilidenimino) fenol (BİADBİF) reagentindən istifadə etməklə, dəmir(III) və xromun(III) təyini üçün həssas və selektiv spektrofotometrik metod təklif olunmuşdur. Bu reagent xrom(III) və dəmir(III) ilə reaksiyası dərhal, müvafiq olaraq, 586nm və 536 nm dalğa uzunluğunda (λ_{max}) və pH = 7-5,4 arasında bənövşəyi komplekslər əmələ gətirir. Komplekslərdə metal : liqand nisbəti 1 : 2 uyğun gəlir. Bu komplekslər 24 saatdan çox sabit qalır. Ber qanuna tabeçilik müvafiq olaraq, 1-14 $\text{mkq} \cdot \text{ml}^{-1}$ və 1-21 $\text{mkq} \cdot \text{ml}^{-1}$ qatılıq intervalında ödənilir. Molyar udma əmsalı $\varepsilon = 7.768 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ sm}^{-1}$ (BİADBİF-Cr(III)) və $9.3575 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (BİADBİF-Fe(III)) müəyyənləşdirilmişdir. Metod dərman maddələrində dəmirin(III) təyini üçün uğurla istifadə olunur (Anemiadrugs). Təyinatda Ni(II), Zn(II), Co(II), Cd(II), Cu(II) və Hg(II) ionları mane olur və onların maneçiliyini aradan qaldırmaq üçün müvafiq pərdələyici maddələrdən istifadə edilmişdir [110, s.2481].

Fe(II)-nin spektrofotometrik təyini üçün N-(o-metoksibenzaldehyd-2-aminofenol) (NOMBAF) istifadə edilmişdir. Sulu məhlulda NOMBAF pH 5,6-6,8

etilen-asetata çevrilir. Etilen-asetatın Fe(II) ilə əmələ gətirdiyi kompleks birləşmənin maksimum işıq udması $\lambda_{\max}=470$ nm-ə bərabərdir. Fe(II) üçün Ber qanununa tabeçilik 1-7 mq/ml qatılıq intervalında ödənilir. Kompleks birləşmənin molyar udma əmsalı $3166 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bərabərdir. Kompleksin tərkibindəki komponentlərin nisbəti Fe:NOMBAF=1:1 kimidir. Təklif olunan metodika Fe(II)-in farmaseptik nümunələrdə təyininə imkan verir [117, s.86].

Yeni sintez olunmuş reagent - 4-hidroksi-3,5-dimetoksibenzaldehyd-4-hidroksibenzoilhidrozon ilə turşu surfaktant S-TAB (5%) iştirakında Fe(II) və Fe(III)-i təyin etmək üçün 2 sadə, həssas, ekspress və selektiv spektrofotometrik metod təklif olunmuşdur. Fe(II) və Fe(III) 4-hidroksi 3,5-dimetoksi benzaldehyd-4-hidroksibenzoil hidrozon ilə suda həll olan sarı rəngli kompleks birləşmə əmələ gətirir. Kompleks birləşmənin maksimum absorpsiya qabiliyyəti $\lambda=400-380$ nm dalğa uzunluğunda müşahidə olunur. Ber qanunu $0,139-1,396 \text{ mq} \cdot \text{ml}^{-1}$ intervalında ödənilir. Molyar udma əmsalı Fe(II) və Fe(III)-in rəngli kompleksləri üçün uyğun olaraq, $3,09 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ və $1,71 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ təşkil edir. Həmçinin müxtəlif ionların kompleksəmələgəlməyə təsiri öyrənilmişdir. Əmələ gələn kompleksdə Fe(II) və Fe(III)-in 4-hidroksi 3,5-dimetoksi benzaldehyd-4-hidroksibenzoil hidrozon ilə nisbəti 1:1 kimidir. Kompleksin uyğun olaraq, Fe(II) üçün molyar udma əmsalı $3,49 \cdot 10^6$ və Fe(III) üçün isə $3,5 \cdot 10^5$ -ə bərabərdir. Birinci və ikinci spektrofotometrik üsullar Fe(II) üçün $\lambda_{\max}=420, 440$ nm və Fe(III) $\lambda_{\max}=440, 460$ nm dalğa uzunluğunda işlənmişdir. Bu metodikalardan Fe(II) və Fe(III)-in sintetik ərinti nümunələrində təyin etmək üçün istifadə olunmuşdur [99, s.256].

Benzoilhidrazon-2-hidroksi-1-naftaldehydlə Fe(III) pH-5-də rəngli kompleks birləşmə əmələ gətirir. Yaranmış kompleks birləşmənin 30%-li dimetilformamidə həll olması yaxşıdır. [88, s.265].

Dəmir(III) qarışığının nitrat, sulfat və xlorid turşularında spektrofotometrik təyini üçün yeni metodika təklif olunmuşdur. Təyinat dəmirin 3-hidroksi-2-(2-tienil)-4 H xromen-4-OH ilə pH 3,5-5,0-də qəhvəyi rəngli kompleks birləşmə əmələ gətirməsinə və bu kompleksin xloroformla ekstraksiya olunmasına əsaslanır. Metodika yüksək seçicilik və həssaslıqla xarakterizə olunur [31, s.499].

Dəmirin(III) 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) natrium-asetat bufer məhlulunda surfaktant iştirakında təyini metodikası işlənmişdir. Rəngli birləşmənin maksimal işıq udması $\lambda_{\max} = 644$ m, pH=5,6–da müşahidə olunur. Surfaktantın miqdarı 1,0 ml, 1-(2-piridilazo)-2-naftolun miqdarı isə 0,8-1,0 ml-dir. Ber qanununa tabeçilik dəmirin 450 ng ml^{-1} miqdarına qədər ödənilir. Molyar udma əmsalı $1,09 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Təyinatə kənar ionların təsiri ətraflı öyrənilmiş və təcrübə nəticələrinin statistik qiymətləndirilməsi təqdim olunmuşdur. Təklif olunan metod sadə, seçici və yüksək həssasdır və ətraf mühit sularında, torpaqda dəmirin(III) mikromiqdarının müəyyənləşdirilməsi üçün uğurla tətbiq olunmuşdur [120, s.166].

Spektrofotometrik metod vasitəsilə fenantrolin reagentilə amorf dəmirin torpaqda təyini metodikası işlənmişdir. Təyinat aşağıdakı mərhələlərdə aparılmışdır: 1) HCl məhlulu və hidrosilaminhidroxlid məhlulu torpaq nümunələrinə (30-50):(30-50):1 nisbətində əlavə edilir və otaq temperaturunda 1-2 saat saxlanılır. 2) 1,00-2,00 ml hidrosilaminhidroxlid məhlulu torpaq nümunələrinə qarışdırılır, 5-10 dəqiqə Fe(III) reduksiya olunaraq, Fe(II) çevrilənə qədər saxlanılır. Sonra natrium-asetat bufer məhlulunda pH=3-6 fenantrolin əlavə olunur. Alınmış rəngli birləşmədə dəmirin miqdarı 520 nm dalğa uzunluğunda qurulmuş dərəcəli qrafikə əsasən təyin edilir. Metod dəqiq və sadədir [96, s.101].

Fe(III) ekstraksiyası və spektrofotometrik təyini üçün yeni analitik reagent -4-metil 2, 3-pentandiondioksim (H2MPDDO) təklif olunmuşdur. Reagent H2MPDDO Fe (III) ilə reaksiyaya girərək, dioxlorometanda pH 2.0-də ekstraksiya oluna bilən sarı rəngli kompleks birləşmə əmələ gətirir. Üzvi ekstrakt, eyni şəkildə hazırlanan reagent boşluğuna görə udulmanın əhəmiyyətsiz olduğu 235 nm-də maksimum udma göstərir. Ber qanununa tabeçilik Fe(III)- ün 1-10 mq /ml qatılıq intervalında ödənilir. Fe(III) - H2MPDDO kompleksinin molyar udma qabiliyyəti və həssaslığı müvafiq olaraq $3,03 \times 10^3 \text{ l/mol/cm}$ və $0.019 \text{ mkg/ml/cm}^2$ -dir. Təklif olunan üsul sürətli, həssas, təkrarlanan, dəqiqdir və sintetik qarışıqlardan dəmirin(III) təyini və ayrılması üçün uğurla tətbiq edilmişdir [100, s.282].

Xromogen reagent kimi 8-hidroksixinolindən istifadə edərək, dəmirin(III) mikromiqdarının təyini üçün sadə, sürətli və həssas spektrofotometrik metod

hazırlanmışdır. Təklif olunan metod dəmirin(III) xloroform məhlulunda 8-hidroksixinolin ilə ekstraksiyasına əsaslanır. Kompleksin maksimum işıqudma qabiliyyəti $\lambda_{\max} = 359$ nm dalğa uzunluğundadır. Ber qanununa Fe(III)-ün 1-14 mkq / ml qatılıq intervalında təcəlilik ödənilir. Metod kran suyu nümunələrində Fe^{3+} ionunun təyini üçün tətbiq olunmuşdur [93, s.16051].

3-hidroksibenzilaminobenzoy turşusu sintez olunmuş və su nümunələrində mövcud dəmirin(III) miqdarını təyin etmək üçün uğurla istifadə edilə bilər. Bu reaktivlə dəmirin(III) əmələ gətirdiyi kompleks birləşmənin maksimum işıqudma qabiliyyəti $\lambda_{\max} = 480$ nm, $\text{pH}_{\text{opt}}=5$ -dir. Həlləddici kimi n-butanoldan istifadə edilmişdir. Reagentin optimal qatılığı $6.0 \times 10^{-3}\text{M}$ bərabərdir. Təyinatə kənar ionların təsiri müəyyən edilmişdir. Fe^{3+} ionunun təyini üçün işlənilmiş spektrofotometrik metodika su nümunələrində dəmirin təyini üçün tətbiq edilmişdir [112, s.201].

Sintetik qarışıqlarda və torpaq nümunələrində Fe(III) təyin etmək üçün sadə və selektiv spektrofotometrik metodika işlənilmişdir. Metod piroksikam ilə Fe^{3+} ionunun otaq temperaturunda rəngli metal kompleksinin əmələ gəlməsinə əsaslanır. Maksimum işıqudma 495 nm dalğa uzunluğunda müşahidə olunur. Ber qanununa təcəlilik 2,79-25,13 mkq/ml ödənilir. Təklif olunan metodika sintetik qarışıqlarda və torpaq nümunələrində Fe(III) təyin edilməsində uğurla tətbiq edilmişdir [127, s.135].

Dinatrium1-nitrozo-2-naftol-3,6-sulfonatdan (Nitrozo-R duz) istifadə etməklə, Tween-80 qeyri-ionegen səthi-aktiv maddə iştirakında pH 4.0-də dəmirin(III) qida, bioloji və ya ətraf mühit nümunələrində təyini üçün spektrofotometrik metod hazırlanmışdır. Bu metod nümunədə olan Fe(III) ilə Nitrozo-R-duz arasında səthi-aktiv maddənin iştirakı ilə yaşıl rəngli Fe(III) –Nitrozo-R duz kompleksi əmələ gətirməsinə əsaslanır. Bu kompleksin maksimum işıqudması $\lambda_{\max} = 710$ nm-də müşahidə olunur. 50-5000 mkq/l qatılıq intervalında Ber qanununa təcəlilik müəyyən edildi. Kompleksin molyar udma əmsalı $4.86 \times 10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{sm}^{-1}$ bərabərdir. Hazırlanmış bu metodika qida, bioloji və ətraf mühit nümunələrində dəmirin(III) təyin edilməsində uğurla tətbiq edilmişdir [135, s.1064].

Su nümunələrində dəmirin(III) spektrofotometrik təyini təklif olunmuşdur. Təklif olunan üsul sadə, seçici və yüksək həssasdır. Fe(III) -tiosianat kompleksinin

ayrılması xloroformda N-fenilasetamid, N-alkilasetamid (alkil = butil, heksil və oktil qrupu) kimi yeni üzvi reagentlər tərəfindən aparılmışdır. Fe(III) ekstraktı güclü turşu (HCl + H₂SO₄) məhlulunda tədqiq olunmuşdur. Molyar udma əmsalının qiyməti N-oktilasetamid (N-OAA) üçün $1,8 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$, $\lambda_{\text{max}}=477 \text{ nm}$ dalğa uzunluğunda müşahidə olunmuşdur. Qatılığın 0,05 mkq ml⁻¹ - 6,0 mkq ml⁻¹ intervalında Berqanununa tabeçilik ödənilir. Təklif olunan üsul qida, bioloji və ətraf mühit nümunələrində dəmirin(III) mikromiqdarının müəyyənləşdirilməsində uğurla tətbiq edilmişdir [97, s.1415].

Pirazalon və asetilaseton əsasında sintez olunmuş şiff əsaslı üzvi reagentlərdən istifadəyə əsaslanan dəmirin(III) spektrofotometrik təyini metodikaları işlənib hazırlanmışdır [73, s.202, 80, s.30, 81, s.47, 82, s.16, 84, s.66].

Bərkfazlı spektroskopiya metodu ilə para-aminobenzoy turşusu vasitəsilə modifikasiya olunmuş malein anhidridi-stirol sopolimeri əsaslı sorbentin və onun dəmirə polimer kompleksinin kimyəvi-analitik xassələri öyrənilmişdi. Sorbsiya tarazlığının yaranma vaxtı müəyyən edilmiş, sorbsiyanın mühitin turşuluğundan asılılığı tədqiq edilmişdi. Dəmir ionlarının mürəkkəb tərkibli məhlullardan çıxarılması üçün metodikanın perspektivliliyi göstərilmiş, dəmirin suda effektiv təyinat metodikası işlənib hazırlanmışdır [81, s.47].

Dəmirin(III) 3 (2-hidroksi-3-sulfo-5-nitrofenilazo) pentan-2,4-dionla səthi-aktiv maddələrin iştirakında kompleksəmələgəlməsi tədqiq edilmişdir. Kompleksəmələgəlmənin optimal şəraiti müəyyən olunub, spektrofotometrik xarakteristikalar təyin olunub. Dəmirin kompleksəmələgəlməsinə kənar ionların təsiri öyrənilmişdir. Dəmirin(III) alunitdə fotometrik təyinat metodikası işlənib hazırlanmışdır [82, s.16].

Diantipirilmetan və onun homoloqlarının dəmirin 3-(2-hidroksi-3-sulfo-5-nitrofenilazo) pentan-2,4-dion (R) ilə kompleks əmələgətirməsinə təsiri öyrənilmiş və onların iştirakında əmələ gələn qarışıq liqandlı komplekslər üçün optimal şərait tapılmışdır. Komplekslərin davamlılıq sabitləri və elektrik keçiriciliyi də öyrənilmişdir. Təbii və sənaye obyektlərində dəmirin(III) fotometrik təyini üçün seçici metodika hazırlanmışdır [80, s.30].

Fe(III)-in triton X-114, antipirin və kordiamin iştirakında bis-asetilasetonetilendiiminlə kompleksəmələgətirməsi spektrofotometrik tədqiq edilmişdir. Kompleksəmələgəlmənin optimal şəraiti müəyyən edilmiş, əsas spektrofotometrik xarakteristikaları hesablanmışdır. Spektrofotometrik metod vasitəsilə davamlılıq sabitləri hesablanmışdır. Kompleksin tərkibi binar komplekslər üçün 1:1, müxtəlifliqandlı komplekslər üçün 1:1:1. Kompleksəmələgəlməyə kənar ionların təsiri öyrənilmişdir. Fe-in mis əsaslı ərintilərdə təyini üçün fotometrik metodika işlənilmişdir [73, s.202].

Asetil-4,6-difenilheksandion-2,6 və hidrofob aminlər – 1,10-fenantrolin və diantipirilmetandan istifadə etməklə dəmirin(III) spektrofotometrik təyini metodikaları işlənilmişdir. Dəmirin(III) reaktivlə kompleks əmələ gətirməsi tədqiq edilmiş və hidrofob aminlər iştirakında müxtəlifliqandlı komplekslərin əmələ gəldiyi müəyyən edilmişdir. Bunun da nəticəsində udma spektrlərində batoxrom sürüşmələr və optimal kompleks əmələgəlmə pH-nın daha turş mühitə sürüşməsi müşahidə olunur. Müxtəlifliqandlı komplekslərin əmələ gəlməsinə komponentlərin qatılığının, vaxt və temperaturun təsiri öyrənilmiş, stexiometrik tərkibi müxtəlif metodlarla təyin edilmişdir. Bakı şəhəri, Zirə qəsəbəsindən götürülmüş “Şampinyon” göbələyində dəmirin(III) mikromiqdarının spektrofotometrik təyini üçün yüksək seçiciliyə malik metodika işlənilmişdir [84, s.66].

Diantipirilmetan iştirakında dəmirin(III) 3-((2-hidroksifenil)diazenil)pentadion-2,4-lə kompleks əmələ gətirməsi spektrofotometrik metodla öyrənilmiş və onun mikromiqdarının təyini üçün təbii obyektlərdə yüksək seçiciliyə malik metodika işlənilib hazırlanmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, diantipirilmetan (DAM) iştirakında dəmir(III) reagentlə pH 2.0–2.5 turşuluğa malik mühitdə intensiv rəngli, komponentləri nisbəti 1:2:1 olan Fe(III):R:DAM qarışıqlıqandlı kompleks birləşmə əmələ gətirir. Müxtəlifliqandlı kompleksin udma spektrində eyniliqandlı kompleksin udma spektri ilə müqayisədə batoxrom sürüşmə və hiperxrom effektlə müşayiət olunur. Binar və müxtəlifliqandlı komplekslərin əmələ gəlməsinin optimal şəraiti müəyyən olunmuş və mühüm spektrofotometrik göstəricilər hesablanmışdır. Komplekslərin davamlılıq sabitləri spektrofotometrik metodla müəyyən olunmuş və Fe(III)–R–DAM

müxtəlifliqandlı kompleksinin davamlılıq sabitinin daha yüksək olması müşahidə edilmişdir: $\lg\beta(\text{Fe-R})=5,76\pm 0,10$; $\lg\beta(\text{Fe-R-DAM})=14,65\pm 0,26$. Dəmirin(III) təyini üçün yüksək seçiciliklə səciyyələnən yeni spektrofotometrik metodika işlənib hazırlanmışdır. Metodika vulkanik dağ süxurlarında onun mikromiqdarının təyini üçün tətbiq olunmuşdur [85, s.40].

Asetilaseton əsasında sintez olunmuş azobirləşmələr - 3-[3'-hidroksi-4'-karboksifenilazo]-pentadion-2,4 və hidrofob aminlərdən-1,10 fenantrolin və b, b'-dipiridildən istifadə etməklə, dəmirin(III) fotometrik təyini üsulları hazırlanmışdır. Dəmirin(III) 3-[3'-hidroksi-4'-karboksifenilazo]-pentadion-2,4 ilə kompleksəmələgətirməsi öyrənilmiş və hidrofob aminlərin iştirakı ilə qarışıqlıqandlı komplekslərin meydana gəldiyi müəyyən edilmişdir. Qarışıqlıqandlı komplekslərin udma spektrində batoxrom sürüşmələrin müşahidə edildiyi və maksimum işıqudmanın binar liqandlı kompleksə nisbətən turş mühitə keçdiyi müəyyən edilmişdir. Binar və qarışıqlıqandlı komplekslərin meydana gəlməsində iştirak edən komponentlərin qatılığının, vaxt və temperaturun təsiri öyrənilmiş, onların tərkibində metal-liqand nisbəti müxtəlif üsullarla müəyyən edilmişdir. Reagentlə 1.10 fenantrolin iştirakında qarışıqlıqandlı kompleks şəklində dəmirin(III) təyininin yüksək seçiciliyə malik olduğu göstərilmişdir. Meyvələrdə- çiyələk, heyva və ərikdə dəmirin(III) mikromiqdarını müəyyən etmək üçün hazırlanmış metodikadan istifadə edilmişdir [9, s.14].

Proses 538 nm dalğa uzunluğunda Fe^{2+} ionlarının hidralazınla kompleks əmələgəlməsinə əsaslanan spektrofotometrik təyinat metodikası hazırlanmışdır. Fe^{3+} ionları askorbin turşusundan istifadə edilərək reduksiya olunmuşdur. Optimallaşdırılmış şəraitdə dərəcəli qrafikə tabeçilik intervalı 0.1 - 6.0 mkg/ml-dir. əldə edildi. Kənar ionların təsiri öyrənilmişdir. Hazırlanmış təyinat metodikası ətraf mühit obyektlərində Fe^{2+} təyini üçün tətbiq edilmişdir [102, s.776].

Poli(N-vinilpirolidon) iştirakında o-hidroksihidroksinoneftalein istifadə etməklə, dəmir(II) və dəmir(III) eyni vaxtda təyin edilməsi metodikası işlənilmişdir. Ümumi dəmirin (dəmir(II) + dəmir(III)) təyini zamanı, Ber qanununa tabeçilik 0.02-0.67 mkg•ml⁻¹ qatılıq intervalında ödənilir. Molyar udma əmsalı (570 nm) 1.30×10^5 l

•mol⁻¹•sm⁻¹ bərabərdir. Bu üsul dərman maddələrində ümumi dəmir və dəmir(III)-in təyini üçün uğurla tətbiq edilmişdir [103, s.1095].

Dəmirin(III) yarpaqlarda və dərman preparatlarında birbaşa təyini üçün xromogen reagent kimi salisil turşusundan istifadə edərək spektrofotometrik metodika hazırlanmışdır. Metod dəmir(III) və salisil turşusu arasında pH 2.26 (± 0.02) (metod A) və 6.1 (± 0.02) (metod B) kompleksmələgəlmə reaksiyasına əsaslanır, nəticədə maksimum işıqudması uyğun olaraq, 520 və 460 nm-də müşahidə olunan komplekslər alınır. Dərəcəli qrafiklər A metodu və B metodunda 3.75-37.5 və 2.0-24.0 mkg·ml⁻¹ qatılıq aralığında xətti olur. Molyar udma əmsalının qiyməti 1.71×10³ və 3.01×10³ l mol⁻¹ sm⁻¹ uyğundur. Dəmir(III) və salisil turşusu arasındakı nisbətlər A metodu və B metodunda müvafiq olaraq, 1:1 və 1:4 olaraq tapıldı. Təyinatə kənar ionların təsiri də öyrənilmişdir. Xardal toxumlarında və dərman vasitələrində dəmir(III) təyin etmək üçün hazırlanmış metodikalar uğurla tətbiq edilmişdir [128, s.302].

Yeni bir spektrofotometrik reagent kimi 2, 3, 4, 5, 7-pentahidroksiflavonun (morin) zəif turşu məhlulundan (0.0001-0.0002 M H₂SO₄) istifadə edərək, dəmirin(III) mikromiqdarının sürətli müəyyənəşdirilməsi üçün həddindən artıq həssas və yüksək seçici spektrofotometrik metod təqdim edilmişdir. Reaksiya dərhal baş verir və 24 saat ərzində (λ_{\max} =415 nm) optiki sıxlıq sabit qalır. Molyar udma əmsalı 6.85 × 10⁴ L · mol⁻¹ · sm⁻¹ olduğu müəyyən edildi. Dərəcəli qrafiklər Fe(III)-in 0,01-10 mkq · mL⁻¹ qatılıq aralığında xətti olur. Xelatın stexiometrik tərkibi 1:2 kimidir (Fe:morin). 50-dən çox kation, anion və kompleksmələgətirici maddələrin (məsələn, tartrat, oksalat, sitrat, fosfat, tiomoçevina, SCN⁻) yüksək qatılıqlı miqdarı təyinatə mane olmur. Metod poladda, habelə bəzi sulara (daşınan və çirklənmiş), bioloji nümunələrdə (insan qanı və sidik), qida nümunələrində (alma, yumurta), torpaq nümunələri və bəzi mürəkkəb sintetik qarışıqlarda dəmirin təyin edilməsində uğurla istifadə edilmişdir. Metod 24 saat ərzində yüksək dəqiqliyə malikdir [86, s.709].

Orto aminofenol və ya 2-aminofenol (OAF) reagentindən istifadə edərək, zəif turşu məhlulunda (0,0005-0,0015M H₂SO₄) iz səviyyələrində dəmirin(III) təyin edilməsi üçün çox sadə, həssas və yüksək seçici spektrofotometrik metod təqdim edilmişdir. Reaksiya dərhal baş verir və 24 saat ərzində optiki sıxlıq (λ_{\max} =402nm)

sabit qalır. Orta molyar udma əmsalı $6,65 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$ müəyyən edilmişdir. Dərəcəli qrafikdə tabeçilik intervalı 0,01-6mq L⁻¹ qatılıq aralığında xətti olur. Kompleksin nisbəti 1:3 (Fe:OAF) kimidir. 50-dən çox kation, anion və pərdələyici maddələrin (məsələn, tartrat, oksalat, sitrat, fosfat, tiomoçevina, SCN-) böyük miqdarı belə təyinata mane olmur. Hazırlanmış metod bir neçə standart materiallarda (ərintilərdə və çeliklərdə), həmçinin bəzi ətraf sularda (daşınan və çirklənmiş), bioloji nümunələrdə (insan qanı və sidik), qida nümunələrində (lobya, ət, banan, pomidor, yumurta və s.), torpaq nümunələri, dərman nümunələri (tabletlər, kapsullar və s.), həm dəmir(II), həm də dəmir(III) saxlayan qarışıqlar və mürəkkəb sintetik qarışıqlarda dəmirin(III) təyin edilməsində uğurla istifadə edilmişdir. Bioloji və qida nümunələri üçün təklif olunan metodun nəticələri AAS ilə yoxlanılmışdır. Metod yüksək dəqiqliklə xarakterizə olunur ($s = \pm 0.01$ 0,5 mq L⁻¹ üçün) [104, s.236].

Dəmirin(III) çox aşağı qatılıqda təyini üçün fotometrik təyinat metodikası hazırlanmışdır. Metodika dəmirin(III) zəif turş mühitdə glisiltimol mavi ilə kompleks əmələ gətirməsinə əsaslanır. Dəmir (3+) məhluluna pH 4,8-6,5 –də 150-250 qat artıq miqdarda glisiltimol mavi, 0,1-0,4 ml səthi-aktiv maddə əlavə edilərək kompleks birləşmə alınır. Səthi-aktiv maddə 0,2 q polietilenglikolun monoalkilfenil efirinə 100 ml və 10 ml həcmdə su əlavə etməklə, su hamamında 80-98°C temperaturda 3-6 dəqiqə qızdırılması nəticəsində alınmışdır. Nəticədə həssaslıq artmış və analizin təkrarlığı yüksəlmişdir [126, s.1].

Su nümunələrində Fe(III)-i təyin etmək üçün spektrofotometrik metodika hazırlanmışdır. Metod turş mühitdə KIO₄ təsiri altında zəif turşu xassəli boya-brilliant mavisinin oksidləşməsinə Fe(III)-in katalitik təsirinə əsaslanır. Metodika sadəliyi, sürəti, həssaslığı və seçiciliyi ilə fərqlənir [107, s.161].

Spektrofotometrik metod vasitəsilə içməli suda dəmirin(III) salisilat və tiosianat reagentlərindən istifadə etməklə, spektrototometrik təyini metodu hazırlanmışdır. Dəmirin(III) salisilat və tiosianat kompleksləri müvafiq olaraq, 540 və 480 nm -də maksimum işıq udmaya malikdirlər. Metodika dəmiri(III) içməli suda təyin etmək üçün istifadə edilmişdir (0.0133-0.0523 mq/l) [65, s.42].

Heterotsiklik diaminlər və salisil turşusunun azotörəmələrinin dəmir(III) ilə əmələ gətirdiyi müxtəlifliqandlı komplekslərin mühüm spektrofotometrik xarakteristikaları müəyyən edilmişdir. Dəmirin(III) ekstraksiya-fotometrik təyini metodikası hazırlanmışdır. Metodika yeraltı su və qida məhsullarının standart nümunələrinin analizində sınaqdan keçirilmişdir [66, s.3].

Qarışıqlarda alüminium və dəmirin miqdarını müəyyən etmək üçün yüksək həssas, selektiv spektrofotometrik metod hazırlanmışdır. Metod alüminium və dəmirin alizarin sarısı P (AYR) [5-(p-nitrofenil) azosalisil turşusunun natrium duzu] ilə pH 2.0 -də binar komplekslər əmələ gətirməsinə əsaslanır. Molyar udma əmsalı $1,1 \times 10^4 \text{ l} \times \text{mol}^{-1} \times \text{sm}^{-1}$ bərabərdir. Alüminium və dəmirin müvafiq olaraq, 1.3-5.4 və 1.1–8.3 mq/ml diapazonunda bir-birinin iştirakında qatılığı təyin edilmişdir. Aşkarlama həddi tapıldı: alüminium üçün 1.4 ng/ml, dəmir üçün 2.8 ng/ml. Təvsiyə olunan metod standart alüminium nümunələrində alüminium və dəmirin miqdarını eyni vaxtda müəyyən etmək üçün uğurla tətbiq edilmişdir [125, s.1367].

Fe(III)-ün spektrofotometrik metodla təyin edilməsi məqsədilə təzə bir reagent, 2-hidroksi-5-[(4-sulfofenil)azo]benzoy turşusunun dinatrium duzu irəli sürülmüşdür. 2-hidroksi-5-[(4-sulfofenil)azo]benzoy turşusunun dinatrium duzu 5 qat artıq olduqda pH 2.79-3.00-də Fe(III) ilə 1:2 nisbətində kompleks əmələ gətirir. Kompleksin molyar udma əmsalı 3.023×10^5 bərabərdir. Fe(III) aşkarlama həddi 0.11 mq/l, Ber qanununa tabeçilik intervalı 0.3-5.0 $\mu\text{g} / \text{ml}$ aralığında xəttidir. Metodika içməli və təbii mineral suda dəmiri təyin etmək üçün istifadə edilmişdir [143, s.85].

Cu(II), Fe(III), Zn(II) və Ni(II) metallarının səthi-aktiv maddə Triton X-114 iştirakında 2-fenil-1H-benzoimidazol (I) ilə qarşılıqlı təsiri öyrənilmişdir. Müxtəlif analitik parametrlərin kompleksəmələgəlməyə təsiri öyrənilmişdir. Ber qanununa tabeçilik intervalı müəyyən edilmişdir. Metod təbii nümunələrdə müxtəlif metalları təyin etmək üçün istifadə edilmişdir [101, s.773].

Fe, V və Co-ın eyni vaxtda spektrofotometrik təyini üçün yeni metodika təklif olunmuşdur. Metodika Fe, V və Co-ın pH 3,0-də pikolinaldehid-4-fenil-3-tiosemikarbazon ilə rəngli komplekslər əmələ gətirməsinə əsaslanır. Müvafiq olaraq,

Fe, V və Co üçün 0.013; 0.002 və 0.010 mkq/ml təşkil edir. Metodika xam neft nümunələrində Fe, V və Co təyin etmək üçün tətbiq edilmişdir [91, s.248].

Cu, Cd, Zn, Co və Ni təyin etmək üçün həssas xromogen reagentlər- 4-(2-benzotizolilazo)-2-amino-3-hidroksipiridin və onun törəmələri 4-(4-metil-2-benzotiazolilazo), 4-(6-xloro-2-benzotiazolidazo) və 4-(6-brom-2-benzotiazolilazo)-2-amino-3-hidroksipiridin sintez olunmuşdur. Reagentlər metal ionları ilə pH 2,8-4,6-da, su-aseton məhlulunda olunan maksimum işıqudması 540-570 nm-də müşahidə olunan bənövşəyi rəngli kompleks birləşmələr əmələ gətirir. Cu, pH 2.8-də selektiv təyin olunur. Bu zaman metal ionlarının əksəriyyəti (Ni və Co istisna olmaqla) təyinatına mane olmur. Cd, Zn, Co və Ni pH 4-5-də təyin edilir və qarşılıqlı maneçilik təsiri uyğun pərdələyici reagentlərdən istifadə etməklə aradan qaldırıla bilər. Metod ekstraksiya tələb etmir və sadədir [134, s.380].

Dəmirin(III) 1-fenil-2,3-dimetilpirazolon-5-azopiroqallolla kompleks əmələ gətirməsi spektrofotometrik metodla öyrənilmiş və kompleks əmələ gəlməyə 8-oksixinolinin təsiri öyrənilmişdir. 8- oksixinolin iştirakında komponentlər nisbəti 1:1:1 olan Fe(III)–R–Ox müxtəlifliqandlı kompleksinin əmələ gəlməsi hesabında udma spektrində batoxrom sürüşmə hiperxrom effekt və maksimum işıqudmanın daha turş mühitə tərəf yerdəyişməsi müəyyən edilmişdir. Dəmirin(III) binar və müxtəlifliqandlı komplekslərinin optimal əmələgəlmə şəraiti müəyyən edilmiş, tərkibi və davamlılıq sabitləri təyin edilmiş və əsas spektrofotometrik xarakteristikaları hesablanmışdır. Dəmirin(III) Fe–R–Ox müxtəlifliqandlı kompleksi şəklində təyin üçün yeni fotometrik metodika təklif edilmiş və bu metodika A386-1 markalı alüminium əsaslı ərintidə onun təyini məqsədilə istifadə edilmişdir [1, s.35].

1-fenil-2,3-dimetilpirazolon-5-azopiroqallol ilə dəmirin (III) 1,10-fenantrolin və α , α' -dipiridil iştirakında fotometrik təyini üsulları işlənib hazırlanmışdır. Dəmirin(III) reagentlə kompleksəmələgətirməsi tədqiq edilmiş və hidrofob aminlərin iştirakında müxtəlifliqandlı komplekslərin meydana gəldiyi, udma spektrində batoxrom sürüşmələrin müşahidə edildiyi və maksimum dalğa uzunluğunun binar liqand kompleksinə nisbətən daha turş mühitə keçdiyi müəyyən edilmişdir. Reaksiyaya daxil olan komponentlərin qatılığının, vaxt və temperaturun qarışıq liqandlı komplekslərin

yananmasına təsiri öyrənilmiş və onların tərkiblərinin metal-liqand nisbəti müxtəlif üsullarla müəyyən edilmişdir. Göstərilmişdir ki, dəmirin(III) 1,10-fenantrolin iştirakında reagentlə təyin edilməsi yüksək seçicidir. Metod ağ və qırmızı albalıda və çiyələkdə dəmirin mikromiqdarının təyini üçün tətbiq olunmuşdur [50, s.107].

Benzoilaseton əsasında yeni bir reagent sintez edilmiş və bu reagentin dəmir(III) üçün analitik imkanları öyrənildi. Diantipirilmetan (DAM), diantipirilfenilmetan (DAPM) və diantipirilortoksifenilmetan (DAOFM) iştirakında 1-fenil-2-[2-hidroksifenilazo]butadion-1,3 (FGFAB) ilə Fe(III)-in kompleksmələgətirməsi öyrənilmişdir. Kompleksmələgəlmə üçün optimal şərait müəyyən edilmişdir. Komplekslərin əsas spektrofotometrik xassələri (optimal pH, molyar udma əmsalı, komplekslərdə komponentlərin nisbəti, Ber qanununa tabe olma qatılığı) hesablanmışdır. Dəmirin(III) reagentlə kompleksmələgətirməsi öyrənilmiş və DAM, DAFM və DAOFM iştirakı ilə qarışıq liqandlı komplekslərin meydana gəldiyi, udma spektrində batoxrom sürüşmələrin müşahidə edildiyi və optimal pH-ın binar liqandlı kompleksə nisbətən turş mühitə keçdiyi müəyyən edilmişdir. Binar Fe-R (1:2) və qarışıqlıqandlı FeR-DAM (1:2:2), FeR-DAFM (1:2:1) və FeR-DAOFM (1:2:2) komplekslərinin tərkibindəki komponentlərin nisbəti müəyyən edilmişdir. Dəmirin(III) DAOFM iştirakında reaktiv ilə təyin olunmasının yüksək seçici olduğu göstərildi. Bəzi ionların və pərdələyici maddələrin dəmirin(III) binar və qarışıq liqandlı kompleks birləşmələrə təsiri öyrənilmişdir. Artıq miqdarda qələvi və qələvi torpaq metalları dəmirin(III) təyin olunmasına mane olmur. Hazırlanmış metodika üç növ almada dəmirin mikromiqdarını təyin etmək üçün tətbiq edilmişdir [7, s.42].

Sulu məhlulda dəmirin(III) hidrositriazenlərlə təyininə əsaslanan yüksək həssaslıq və seçiciliklə xarakterizə olunan spektrofotometrik təyinat metodları işlənilib ərsəyə gətirilmişdir. Bu məqsədlə, dəmirin(III) hidrositriazenlərlə kompleksin yaranmasının optimal şəraiti - pH-ın optimal qiyməti, kompleksdə komponentlərin nisbəti, Ber qanununa tabeçilik intervalı tapılmış, kənar ionların və pərdələyici maddələrin kompleksmələgəlməyə təsiri müəyyən edilmişdir.

Dəmirin (III) spektrofotometrik təyini üçün kompleksmələgətirici reagent kimi istifadə olunan hidrositriazenlər bunlardır: (I) 3-hidroksi-3-m-tolil-1-p-

xlorofeniltriazen; (II) 3-hidroksi-3-m-tolil-1-m-nitrofeniltriazen; (III) 3-hidroksi-3-m-tolil-1-psulfonato (natrium duzu) feniltriazenlər; (IV) 3-hidroksi-3-m-tolil-1-m-xlorofeniltriazen; (V) 3-hidroksi-3-m-tolil-1- (3,4-dixlorofenil) triazenlər; (VI) 3-hidroksi-3-m-tolil-1-p-metoksifeniltriazen. Bu hidroksitriazenlər dəmirə (III) müxtəlif rəngli (göy və yaşıl) komplekslər əmələ gətirirlər. Dəmirin (III) 3-hidroksi-3-m-tolil-1-p-xlorofeniltriazen ilə əmələ gətirdiyi kompleks $\lambda_{\max} = 410$ nm və pH= 3-4, 3-hidroksi-3-m-tolil-1-m-nitrofeniltriazen ilə $\lambda_{\max} = 530$ nm və pH= 4-5, 3-hidroksi-3-m-tolil-1-psulfonato (natrium duzu) feniltriazenlər ilə $\lambda_{\max} = 410$ nm və pH= 4,5-5,5, 3-hidroksi-3-m-tolil-1-m-xlorofeniltriazen ilə $\lambda_{\max} = 396$ nm və pH= 3,5-5,0, 3-hidroksi-3-m-tolil-1-p-metoksifeniltriazen ilə $\lambda_{\max} = 467$ nm və pH= 2,5-3,5 qiymətlərində müşahidə olunur. Ber qanununa tabeçilik reagentlərin $(1,0-5,0) \times 10^{-5}$ M (I), $(1,5-9,0) \times 10^{-5}$ M (II), $(0,5-4,0) \times 10^{-5}$ M (III), $(0,3-1,8) \times 10^{-5}$ M (IV), $(0,6-3,6) \times 10^{-5}$ M (V), $(2-12) \times 10^{-5}$ M (VI) qatılıq intervalına uyğundur. Komplekslərin tərkibində komponentlərin nisbəti 1: 3 (M: L) kimidir. Həssaslığı yüksək olan (III), (IV) və (V) reagentləri tərəvəzlərin tərkibində dəmirin mikromiqdarını təyin etmək üçün istifadə edilmişdir. Alınan nəticələr atom-absorbsion spektrofotometrin nəticələri ilə müqayisə edilmişdir [121, s.1483].

Şiff əsaslı reagent 2-[(2-hidroksifenilimino)metil]-4-nitrofenoldan [HFİMNF] istifadə edərək, dəmirin(III) təyini üçün sadə bir spektrofotometrik metod təklif olunmuşdur. Metod 2-[(2-hidroksifenilimino)metil]-4-nitrofenolun pH 4.0-6.0 qiymətlərində dəmirin (III) su məhlulundan xloroforma ekstraksiyasına əsaslanır. Xloroform ekstraktları 510 nm-də (λ_{\max}) maksimum udma göstərir. Ber qanununa tabeçilik dəmirin (III) 0,5 - 20,0 mkq / ml qatılıq intervalında ödənilir. Fe - HFİMNF kompleksi üçün molyar udma əmsalı və Sandell həssaslığı müvafiq olaraq, $5000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$ və $0.011 \mu\text{g} \text{ sm}^{-2}$ -dir. Əmələ gələn kompleksdə komponentlərin nisbəti 1:3 [HFİMNF] kimidir. Kənar ionların və pərdələyicilərin kompleksəmələgəlməyə təsiri müəyyən edilmişdir. İşlənmiş metodika sürətli, həssas, dəqiqdir. Metodika əczaçılıq nümunələrində dəmirin təyin edilməsi üçün uğurla tətbiq olunmuşdur [118, s.88].

1.2. Ədəbiyyatdan mis(II) ionunun müxtəlif üzvi reagentlərdən istifadəyə əsaslanan fotometrik təyini metodikalarının bəzi mühüm analitik göstəriciləri

Hidrazonun törəmələrindən istifadə etməklə misin(II) təyini üçün bir sıra fotometrik təyinat metodikaları işlənib hazırlanmışdır [105, s.206, 106, s.22, 129, s.274, 123, s.965].

Təqdim edilən spektrofotometrik metodla misin(II) sadə, ultra həssas və yüksək seçici təyin edilməsi müəyyən olunmuşdur. Bu məqsədlə, yeni analitik reagent kimi 2-hidroksinaftaldehid-benzoilhidrazon (HNABH) təklif edilmişdir. HNABH mis(II) ilə zəif turşu ($1 \times 10^{-4} - 3.5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$) mühitində 50% N, N-dimetilformamid (DMF) iştirakında yüksək udma qabiliyyətli yaşıl rəngli xelat birləşmə əmələ gətirir. Komponentlərin nisbəti 1:1 kimidir. Reaksiya ani baş verir və maksimum udma 427 nm-də müşahidə edilmişdir. Kompleks 24 saat ərzində sabit qalır. Orta molyar udma qabiliyyəti və Sendellin həssaslığı müvafiq olaraq, $4,35 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$ və 5.0 ng sm^{-2} olaraq tapılmışdır. Dərəcəli qrafikdə xətti asılılıq Cu (II)-in 0,01 - 12,0 mq L⁻¹ qiymətlərində ödənilir. Müəyyən edilmişdir ki, 50-dən çox kation, anion və kompleksəmələgətirici maddələr (məsələn, tartrat, oksalat, sitrat, fosfat, tiosianat və s.) təyinata mane olmur. Metod bir neçə standart,etalon materiallarda (polad və ərintilərdə), eləcə də bəzi ətraf mühit nümunələrində, bioloji nümunələrdə (insan qanı və sidik), mis(I) və mis(II) olan torpaq nümunələrində və eləcə də bəzi mürəkkəb sintetik qarışıqlarda misin təyin edilməsi üçün uğurla istifadə olunmuşdur. Bioloji nümunələr üçün təklif olunan metodun nəticələri AAS ilə müqayisə edilmiş və təyinatların uyğunlaşdığı məlum olmuşdur. Metod yüksək dəqiqliyə malikdir ($s = \pm 0.01$ üçün $0,5 \text{ mq L}^{-1}$) [105, s.206].

Misin(II) təyini üçün çox sadə, ultra həssas, yüksək seçici spektrofotometrik metod hazırlanmışdır. Salisilaldehidbenzoil hidrazon (SAL-BH) misin(II) birbaşa (ekstraksiya olunmayan) spektrofotometrik təyini üçün yeni analitik reagent kimi təklif edilmişdir. SAL-BH mis(II) ilə zəif turş mühitdə ($0.0001-0.005 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) 40% 1,4-dioksan iştirakında yüksək udma qabiliyyətli yaşılımtıl-sarı rəngli bir xelat birləşmə

əmələ gətirir. Komponentlərin nisbəti 1:1 (Cu(II) SAL-BH) kimidir. Reaksiya dərhal baş verir və maksimum işıq udma 404 nm-də müşahidə olunur. Kompleks 72 saat ərzində sabit qalır. Orta molyar udma əmsalı və Sendellin həssaslığı müvafiq olaraq $1,4 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$ və $5,0 \text{ ng} \cdot \text{sm}^{-2}$ olduğu müəyyən edilmişdir. Dərəcəli qrafikdə xətti asılıq Cu(II) in $0,01 - 18 \text{ mq L}^{-1}$ qiymətlərində ödənilir. Müəyyən edilmişdir ki, 50-dən çox kation, anion və kompleksəmələgətirici maddələr (məsələn, tartrat, oksalat, sitrat, fosfat, tiosiyanat və s.) təyinatına mane olmur. Metod mis(II) üçün çox seçicidir. Metod bir neçə standart, etalon materiallarda (polad və ərintilərdə), eləcə də bəzi ətraf mühit nümunələrində, bioloji nümunələrdə (insan qanı və sidik), qida nümunələri, mis(I) və mis(II) olan torpaq nümunələrində və eləcə də bəzi mürəkkəb sintetik qarışıqlarda misin təyin edilməsi üçün uğurla istifadə olunmuşdur. Bioloji və qida nümunələri üçün təklif olunan metodun nəticələri AAS ilə müqayisə edildi və yaxşı uyğunluq olduğu aşkar edildi. Metod yüksək dəqiqliyə malikdir ($s = \pm 0.01$ üçün $0,5 \text{ mq L}^{-1}$) [106, s.22].

Həssas analitik reagentlərdən biri kimi o-hidroksiasetofenonizonikotinoilhidrazon (OHAFINH) istifadə edərək, misin(II) təyini üçün ekstraksiyalı fotometrik metod hazırlanmışdır. O-hidroksiasetofenonizonikotinoilhidrazon mis(II) ilə pH 4.0-də reaksiya daxil olur və dixlormetan (DXM) ilə ekstraksiya oluna bilən sarı-qəhvəyi rəngli bir kompleks meydana gətirir. Ber qanununa tabeçilik misin (II) $0,2-2,2 \text{ mkq / ml}$ qatılıq intervalında ödənilir. Kompleksin molyar udma əmsalı (ϵ) və Sendellin həssaslığı müvafiq olaraq $4,8 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$ və $0,0006 \text{ mkg / ml}$ təşkil edir. Kompleksin tərkibində metal və reagentin nisbəti 1: 2 kimidir. Bu metod misin (II) müxtəlif ionların iştirakı ilə, həmçinin müxtəlif bioloji, geoloji və əczaçılıq nümunələrində təyini üçün uğurla tətbiq edilmişdir. Alınan nəticələrin düzgünlüyü AAS metodu ilə yoxlanılmışdır [129, s.274].

2-hidroksi-3-metoksibenzaldehyd tiosemikarbazon (2H3MBTS) misin(II) ekstraksiyalı spektrofotometrik təyini üçün fotometrik reagent kimi təqdim edilmişdir. Reagent 2H3MBTS pH 6.2 - 7.6 qiymətlərində mis(II) ilə dərhal və sabit mavi rəngli kompleks əmələ gətirir. 420 nm-də qatılığın, $0-10,0 \text{ mkq / ml}$ intervalında Ber qanununa tabeçilik ödənilir. Kompleksin nisbəti 1:2 (M:L) kimidir. Metod standart polad

nümunələrində, ərintilərdə, əczaçılıq və sintetik nümunələrdə Cu (II) mikromiqdarının təyin edilməsi üçün tətbiq olunur [123, s.965].

Misin(II) 1,10-fenantrolin, 2,2'-dipiridil və etilendiamin iştirakında N,N'-ftis-(3-fenilazopentadion-2,4)etilendiimin ilə spektrofotometrik təyini metodikaları işlənmişdir. Misin reagent ilə kompleksəmələgəlməsi öyrənilmiş, müəyyən olunmuşdur ki, ikinci liqandların iştirakında qarışıqlıqandlı komplekslər əmələ gəlir. Müxtəlifliqandlı komplekslər udma spektrində batoxrom sürüşmə müşahidə olunur və maksimal çıxım eyniliqandlı komplekslə müqayisədə daha turş mühitə tərəf yerdəyişir. Qarışıqlıqandlı komplekslərin əmələ gəlməsinə reaksiyaya daxil olan komponentlərin qatılığının, vaxtın təsiri müəyyən olunmuşdur. Komponentlərin nisbəti müxtəlif metodlarla təyin olunmuşdur. İşlənmiş metodika misin(II) mikromiqdarının mis əsaslı ərintilərdə təyini üçün istifadə edilmişdir [10, s.79].

Cu(II)-in 4-(4'-nitrobenzilidenimino)-3-metil-5-merkpto-1,2,4-triazol (NBIMMT) ilə ekstraksiya və təyini üçün sadə, seçici və sürətli ekstraktiv spektrofotometrik metod hazırlanmışdır. Reagent (NBIMMT) Cu(II) ilə dərhal, otaq temperaturunda sabit portağal-qırmızı rəngli bir kompleks əmələ gətirir və pH 6.2 xloroformda ekstraksiya olunur. Ayrılan reagent 470 nm dalğa uzunluğunda udma maksimumuna malikdir. Ber qanununa tabeçilik Cu(II)-in 4,75-16,13 ppm qatılıq intervalında ödənilir. Cu(II) -NBIMMT kompleksinin xloroformda molyar udma əmsalı və Sendellin həssaslığı müvafiq olaraq, $2.825 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$ və $0.0224 \text{ mg} \cdot \text{sm}^{-2}$ təşkil etmişdir. Ekstraksiyanın optimal şəraiti müxtəlif parametrlərin - pH-ın, reagentin və həlledicilərin qatılığının, kənar ionların və s. təsiri öyrənilərək müəyyən edilmişdir. Pərdələyicilərdən istifadə etməklə, metodun seçiciliyi artırılmışdır. Cu(II): NBIMMT nisbətinin 1:2 olduğu aşkar edildi. Təklif olunan metodika sintetik qarışıqlarda, əczaçılıq nümunələrində və ərintilərdə Cu(II)-in təyini üçün uğurla tətbiq edilmişdir [83, s.157].

1-fenil-1-hidrazonil-2-oksimino propan - 1, 2- dion sintez edilmiş və Cu(II)-ni ekstraksiya spektrofotometrik metodla təyin etmək üçün istifadə edilmişdir. Reagent Cu(II) ilə kompleks əmələ gətirir və n-butanolda pH =9,4 miqdari ekstraksiya olunur. Ekstrakt 345 nm dalğa uzunluğunda maksimum işıqudma göstərir. Molyar udma

əmsalı müvafiq olaraq, $0.35 \times 10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{sm}^{-1}$ təşkil etmişdir. Ekstraksiyanın sistemətik tədqiqi pH, reagent konsentrasiyası, müxtəlif həlledicilər və tarazlıq vaxtı kimi parametrləri dəyişərək aparılmışdır. Sintetik qarışıqlarda, ərinti nümunələrində, su nümunəsində və əcazılıq nümunələrində misin təyin edilməsi üçün metod uğurla tətbiq edilmişdir [141, s.83].

[N,N-(Dimetil)amin]benzalhid tiosemikarbazonu (DMABT) misin(II) ekstraksiyalı spektrofotometrik təyini üçün analitik reagent kimi təklif olunmuşdur. [N, N- (Dimetil) amin] benzalhid tiosemikarbazon pH 4.4-5.4 intervalında mis(II) ilə sarı rəngli kompleks birləşmə əmələ gətirir. Ber qanununa tabeçilik qatılığın 4,7 mkq-a qədər qiymətində ödənilir. Sarımtıl Cu(II) –DMABT kompleksinin maksimal işıqudması 420nm- də müşahidə olunur. Molyar udma əmsalı $1,72 \times 10^4 \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1} \cdot\text{sm}^{-1}$ və Sendellin həssaslığı $0.0036 \mu\text{g}\cdot\text{sm}^{-2}$ -dir. Cu(II) –DMABT kompleksinin tərkibində komponentlərin nisbəti 1:2 (M:L) kimidir. Metoddə təyinata müxtəlif kationların və anionların maneçiliyi öyrənilmişdir. Beləliklə, metoddan suda, ərintilərdə və digər təbii nümunələrdə misin(II) mikromiqdarının təyin edilməsi üçün istifadə oluna bilər [108, s.419].

1-(2-Metoksifenilamin)-3-metoksipropantiol-2 (MPAMPT) misin(II) ekstraksiyalı spektrofotometrik təyini üçün analitik reagent kimi təklif olunmuşdur. MPAMPT, pH 5.4-6.8 intervalında mis(II) ilə mavi rəngli kompleks birləşmə əmələ gətirir. Ber qanuna tabeçilik qatılığın 16 mkq/ml qiymətinə qədər ödənilir. Mavi rəngli Cu(II) - MPAMPT kompleksi maksimum udma qabiliyyətini 605 nm dalğa uzunluğunda göstərir, molyar udma əmsalı $4.32 \times 10^4 \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1} \cdot\text{sm}^{-1}$, Sendellin Beer məlumatlarından əldə etdiyi kompleksin həssaslığı $1.48 \text{ ng}\cdot\text{sm}^{-2}$ -dir. Cu(II) - MPAMPT kompleksinin tərkibində komponentlərin nisbətinin 1:2 (M:L) olduğu aşkar edilmişdir. Metoddə təyinata müxtəlif kənar kationların və anionların maneçiliyi öyrənilmişdir. Beləliklə, dərman, qida və bitki nümunələrində misin(II) miqdarının təyin edilməsi üçün metoddan istifadə edilə bilər [115, s.635].

Yeni sintez edilmiş xromogen reagent, N'',N'''- bis [(E) - (4-flüorofenil) metiliden]tiokarbonhidraziddən (bis(4-flüorFM)TKH) istifadə edərək, misin(II) təyini üçün sürətli və sadə spektrofotometrik metod hazırlanmışdır. Reagent olduqca

həssasdır və turş mühitdə mis (II) ilə piridinin iştirakında sarı rəngli, 1:1:2 (M:L:Piridin) tərkibli üçkomponentli kompleks əmələ gətirir. Amil asetatda rəngli kompleksin işıq udması $\lambda_{\max}=375$ nm-də ölçülür. Piridin iştirakında sinergetik effekt müşahidə edilmişdir. Ber qanunu mis(II) – (bis(4-flüoroFM)TKH) -Piridin kompleksi üçün 2,0 - 14 mkg/ml qatılıq intervalında ödənilir. Cu(II) -bis (4-flüoroFM) TKH] -Piridin kompleksi üçün molyar udma əmsalı və Sendellin həssaslıq dəyərləri müvafiq olaraq, 0.42545×10^5 və 0.0014 mkq/sm²-dir. Hazırlanmış metodun seçiciliyi müxtəlif kənar ionların iştirakı ilə yoxlanılmışdır. Cu(II) - [bis (4-flüoroFM) TKH] –Piridin kompleksinin 24 saatdan çox müddətdə sabit olduğu aşkarlanmışdır. Kompleksəmələgəlməyə təsir edən müxtəlif amillər, məsələn, pH-ın təsiri, reagentin qatılığı, həlledici və s. öyrənilmişdir. Metodun düzgünlüyü AAS tərəfindən təsdiq edilmişdir. Bu üsulun sadə, sürətli və təkrarlanan olduğu aşkar edilmişdir [119, s.297].

Su, tərəvəz, qida məhsulları, insan tükləri və əczaçılıq nümunələrində misin(II) miqdarı daha sadə, həssas və seçici spektrofotometrik üsulla müəyyən edilmişdir. Cu(II) 5- (4 –metil-3-hidroksi benziliden) rodanin [5M, 3H-BR] ilə natrium-asetat və sirkə turşusu buferində pH 5,5-də narıncı-qırmızı rəngli kompleks əmələ gətirir. Maksimum işıq udma 430 nm dalğa uzunluğunda müşahidə olunur. Ber qanuna tabeçilik 0,05 mkq -13 mkq / ml qatılıq intervalına uyğun gəlir. Kompleksin molyar udma əmsalı (ϵ) və Sendellin həssaslığı müvafiq olaraq, 0.6027×10^4 mol⁻¹ ·sm⁻¹ və 0.01054 µg·sm⁻² uyğun gəlir. Bu metod ədəbiyyatda məlum olan digər metodlarla müqayisədə daha yüksək analitik parametrlərə malikdir [89, s.590].

Yüksək həssas və selektiv xromogen reaktiv 2,4-bis-(4-fenilazofenilaminodiazofenol (BFFAAF) mis(II) ilə reaksiyaya daxil olub, pH 9.0-12.0 arasında etanol məhlulunda kompleks birləşmə əmələ gətirir. Cu(II) -BFFAAF kompleksi 540 nm-də maksimum udma qabiliyyəti göstərir, molyar udma əmsalı (ϵ) isə $1,86 \times 10^5$ L·mol⁻¹·sm⁻¹ -dir. Ber qanununa tabeçilik misin(II) 0-0.2 mkq / 100 ml qatılıq intervalında ödənilir və dəyişmə əmsalının 2.4-4.8% olduğu müəyyən edilmişdir. Təyinatda kənar ionların,təsirini aradan qaldırmaq üçün möhkəm fazalı ekstragent olaraq, sulfhidrildekstroz geli ilə doldurulmuş kolonkadan istifadə etməklə

rahat və səmərəli bir üsuldən istifadə edilmişdir. Hazırlanmış metod bioloji nümunələrdə misin (II) təyini üçün uğurla tətbiq edilmişdir [140, s.357].

Mis(II) -nin 2-hidroksitiofenol və onun törəmələri 2,5-dihidroksitiofenol, 2-hidroksi-5-xlorotiofenol, 2-hidroksi-5-bromotiofenol və 2-hidroksi-5-yodotiofenol ilə hidrofob aminlər istirakında kompleks əmələgəlmə reaksiyalarının öyrənilməsində spektrofotometrik metoddan istifadə edilmişdir. Üçüncü komponent kimi anilin və N, N-dimetilanilin istifadə edilmişdir. Qarışıq liqandlı komplekslərin pH = 2.3–8.0 mühitdə meydana gəldiyi müəyyən edildi. Komplekslərin işıq udma spektrində maksimum $\lambda = 620\text{--}650\text{ nm}$ -də müşahidə olunur. Molyar udma əmsalları $(4.1 \div 4.3) \cdot 10^4$. Əldə edilən məlumatlar əsasında misin müxtəlif nümunələrdə təyin edilməsi üçün fotometrik metodlar hazırlanmışdır [36, s.374].

Misin(II) xromogen üzvi reagentlər- 4-nitrobenzol-1-azo-1'- (3'-karboksisi-4-hidroksibenzol) alizarin sarısı P və fosfor tərkibli liqand - triizobutilfosfat ilə təyin edilməsi üçün yüksək həssas (molyar udma əmsalı = $1,34 \times 10^5$) və selektiv ekstraksiyalı-fotometrik metod hazırlanmışdır. Misin alizarin sarısı və triizobutil fosfat ilə təyin edilməsinə aşağıdakıların artıq miqdarı mane olmur: qələvi elementlər (1000), qələvi torpaq, nadir torpaq elementləri (1000), Ag (200), Cd (10), Zn (300), Hg (300), Tl (25), Cr (100), Cr (600), Bi (260), Al (250), V (250), Ga (5), Pd (5), Mo (125), V (1000), Th (110), Zr (375), Ge (500), EDTA (100), tiokarbamid (1000), sitrat ionu (500), H_2PO_4 (15000), HPO_4^{2-} (15000) . Mane olurlar: Mn, Ni, Co. $\text{Na H}_2\text{PO}_4$ mühitində mane olmur: Mn (150), Co (60), Ni (3). Metodika balıqda misi təyin etmək üçün uğurla tətbiq edilmişdir [68, s.47].

Misin (II) 2,6-dimerkaptofenol və onun törəmələri (2,6-dimerkaptofenol, 2,6-dimerkapt-4-metilfenol və 2,6-dimerkapt-4-tret-butilfenol) ilə aminofenolların iştirakında kompleks əmələgətirməsi spektrofotometrik metodla öyrənilmişdir. 2- (N, N-dimetilaminometil) -4-metilfenol, 2- (N, N-dimetilaminometil) -4-xlorofenol, 2- (N, N-dimetilaminometil) -4-bromofenol, 2,6 bis (N) , N-dimetilaminometil) -4-metilfenol, 2,6-bis (N, N dimetilaminometil) -4-xlorofenol, 2,6-bis (N, N-dimetilaminometil) -4-bromofenoldan üçüncü komponent kimi istifadə olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, qarışıqlıqandlı komplekslər zəif turş mühitdə əmələ gəlir.

($pH_{opt} = 4.7-7.4$). Maksimum işıqdurma 470-485 nm dalğa uzunluğunda müşahidə olunur. Molyar udma əmsalı $(3.58-4.05) \times 10^4$ -ə bərabərdir. Əldə edilən məlumatlara əsasən misi müxtəlif obyektlərdə təyin etmək üçün fotometrik metodikalar hazırlanmışdır [37, s.211].

Spektrofotometrik metodla misin (II) 2,6-ditiol-4-tret-butilfenol (DTBF) və hidrofob aminlərlə (Am) kompleks əmələ gətirməsini öyrənilmişdir. Anilin (An), N-metilanilin (MAN) və N,N-dimetilanilin (dAN) hidrofob amin kimi istifadə edilmişdir. Qarışıq komplekslərin zəif turş mühitdə əmələ gəldiyi aşkar edilmişdir ($pH_{opt} = 4.6-6.1$). Komplekslərdə reaksiyaya girən komponentlərin nisbəti Cu (II):DTBF:Am = 1:2:4-ə uyğundur. Maksimum işıqdurma 538-545 nm dalğa uzunluğunda müşahidə olunur. Molyar udma əmsalı $(3.82-4.25) \times 10^4$ -ə bərabərdir. Əldə olunan məlumatlar əsasında müxtəlif markalı ərintilərdə misin təyin edilməsi üçün fotometrik metodlar hazırlanmışdır [33, s.21].

Məlumdur ki, qalvanik istehsal tullantılarında çox vaxt yüksək qatılıqda həm mis(II), həm də nikel(II) olan məhlullar olur. İşdə Trilon B-dən istifadə etməklə, mis(II) və nikelin(II) birgə iştirakında onların spektrofotometrik təyini metodikası verilmişdir. Nikel(II) və misin(II) yüksək qatılıqları olan məhlulda eyni vaxtda təyin edilməsi üsulunun hazırlanmasına imkan verən tədqiqatlar aparılmışdır. Nikelin(II) qatılığı 0,1-1,7 q/l və misin(II) qatılığı 0,5-3 q/l olan məhlulda birgə iştirak zamanı eyni vaxtda təyin edilməsi üçün sadə, ekspress, ucuz spektrofotometrik metod hazırlanmışdır [22, s.96].

Güclü elektrolitlərin iştirakı ilə xromazurol S və setilpiridin- xlorid ilə misin(II) fotometrik təyini üçün optimal şərait seçilmişdir. Mis və müxtəlif metal ionları olan model qarışıqları təhlil edilmişdir. Hazırlanmış metod misin fotometrik təyini üçün ədəbiyyatda ən çox istifadə olunan metodlarla müqayisə olunmuşdur [74, s.53].

İşin məqsədi Şiff əsası olan 4- (4'-xlorobenzilidenimino)-3-metil-5-merkaptio-1,2,4-triazoldan istifadə edərək, misin(II) ekstraksiya spektrofotometrik təyini üçün sadə, seçici və ucuz başa gələn metodika hazırlamaqdır. Xromogen reagent pH 4.2-də asetat buferində mis(II) ilə sarı rəngli bir kompleks əmələ gətirir. Liqandın mislə(II) kompleksi xloroformda ekstraksiya olunur və 48 saat sabit qalır, maksimum optiki

sıxlığı 414 nm-də göstərir. Kompleksin tərkibində komponentlərin nisbəti tarazlığın sürüşməsi, Starik-Barbanel metodu və izomolyar seriyalar metodundan istifadə edərək, müəyyənləşdirilmiş 1:2 (mis(II): reaktiv) olduğu aşkar edilmişdir. Optimal şəraitdə, xloroformdakı mis(II) kompleksinin Ber qanuna tabeçiliyi misin(II) 17,5 mkg mL⁻¹ qatılığına qədər ödənilir. Ekstraksiya olunmuş mis(II) kompleksinin molyar udma əmsalı və Sendellin həssaslığı müvafiq olaraq, $0,33813 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ sm}^{-1}$ və 0.01996 $\mu\text{g sm}^{-2}$ -dir. Misin(II) ekstraksiyası zamanı məhlulun pH-1, liqandın qatılığı, tarazlıq vaxtı, kənar ionların təsiri kimi bir neçə təsiredici amillər öyrənilmişdir. Bundan başqa, müxtəlif kationlar və anionların maneçiliyi öyrənilmiş və pərdələyicilərdən istifadə etməklə maneçiliyin aradan qaldırılmasına, metodun seçiciliyinin artmasına nail olunmuşdur. Tərkibində kükürd saxlayan xromogen reagent -4-(4'-xlorobenzilideneimino)-3-metil-5-merkapt-1,2,4-triazol bir mərhələdə yüksək təmizlikli və yüksək çıxımla sintez edilmişdir. Sintezi olunmuş reagent mis(II) təyin etmək üçün ilk dəfə uğurla tətbiq edilmişdir. Reagent dərhal bufer mühitində mis(II) ilə xelat birləşmə əmələ gətirir və bir dəqiqə ərzində xloroformda miqdarı olaraq ekstraksiya edir. Metod müxtəlif sintetik qarışıqlarda, komplekslərdə, gübrələrdə, qida nümunələri, yarpaqlı tərəvəzlər və su nümunələri kimi ətraf mühit nümunələrində misin(II) təyini üçün uğurla tətbiq olunur [142, s.443].

6-(2-naftil) -2, 3-dihidro-as-triazin-3-tion (NDTT) reagenti sintez ediliş və sulu məhlulda Cu (2+) ionunun nanoqram səviyyəsində spektrofotometrik təyin edilməsi üçün istifadə edilmişdir. Bu reagent Cu (2+) ionları ilə qələvi pH-da xloroformla ekstraksiya olunduqdan sonra xüsusi bir qırmızı rəngli kompleks əmələ gətirir. Kompleksin UB oblastda (313 nm) işıq udması görünən oblastdakı işıq udmasından (510 nm) təxminən 8 dəfə güclüdür. Cıvə və nikel ionları NDTT ilə, UB oblastda udmaya mane olan və görünən oblastda Cu (II) ionlarının udulmasına təsir etmədən eyni şərtlərdə sarı rəngli komplekslər əmələ gətirir. Təyinat metodikası tərəvəzlərdə Cu (II)-in təyini üçün istifadə edilmişdir [133, s.9].

Yeni sintez edilmiş reagentdən -6- (2-metoksinaftil) -2,3-dihidro-1,2,4-triazin-3-tion (MNDTT) istifadə edərək, Cu(II)-i təyin etmək üçün sadə, həssas, dəqiq və spektrofotometrik metodika hazırlanmışdır. MNDTT Cu(II) ilə metanolda 1:2

nisbətinə uyğun olan tünd qırmızı rəngə malik olan kompleks birləşmə yaranır. Ber qanununa tabeçilik qatılığın 2,5–20 mκq / ml intervalında ödənilir [92, s.1].

Kation səthi-aktiv maddələr iştirakında misin(II) 3-(2-hidroksi-3-sulfo-5-nitrofenilazo)pentadion-2,4 ilə vulkan mənşəli dağ süxurlarında fotometrik təyin metodikasını işləyib hazırlanmışdır. Kompleksmələgəlmənin optimal şəraiti müəyyən edilmiş, kənar ionların və pərdələyicilərin kompleksmələgəlmə təsiri müəyyən edilmişdir. İşlənmiş metodika mürəkkəb obyektlərdə misin təyini üçün təklif edilmişdir [4, s.65].

Misin(II) 2,7-bis(azo2-hidroksi-3-sulfo-5-nitrobenzen)-1,8-dihidroksinaftalin-3,6-disulfo natrium duzu ilə (R) difenilquanidin (DFQ), trifenilquanidin (TFQ) və qeyri-ionogen səthi aktiv maddə - Triton X-114 (TX-114) iştirakında spektrofotometrik təyini metodikasını işləyib hazırlanmışdır. Kompleksmələgəlmənin optimal şəraiti öyrənilmiş, binar və qarışıq liqandlı komplekslərin tərkibi müəyyən olunmuşdur. Cu-R kompleksi üçün maksimum işıq udma qabiliyyəti pH = 3, 538 nm dalğa uzunluğuna uyğundur. Cu-R kompleksinin maksimum çıxımı reagentin R $8 \cdot 10^{-3}$ M qatılığında; Cu-R-DFQ kompleksinin maksimum çıxımı reagentin R $8 \cdot 10^{-5}$ M və komponentin DFQ $1 \cdot 10^{-3}$ M qatılığında, Cu-R-TFQ kompleksinin maksimum çıxımı reagentin R $8 \cdot 10^{-5}$ M və komponentin TFQ $8 \cdot 10^{-4}$ M qatılığında, Cu-R-TritonX-114 kompleksinin maksimum çıxımı reagentin müvafiq olaraq, $8 \cdot 10^{-5}$ M və komponentin $8 \cdot 10^{-4}$ M qatılığında müşahidə edildi. Bütün komplekslər komponentlərin məhlullarını qarışdırdıqdan dərhal sonra yaranır və uzun müddət sabit qalır. Üçüncü komponentlərin iştirakında, maksimum işıq udma Cu-R-TX-114 kompleksi üçün 512 nm (pH = 1) dalğa uzunluğu, Cu-R-DFQ kompleksi üçün 491 nm (pH = 2) dalğa uzunluğu, Cu-R-TFQ kompleksi üçün isə 572 nm (pH = 2) dalğa uzunluğuna uyğun gəlir. Binar(Cu: R = 1: 2) və qarışıq-ligandlı (Cu: R: X = 1: 2: 2) birləşmələrin tərkibindəki reaksiyaya girən komponentlərin nisbəti müəyyən edilmişdir. Ber qanununa tabeçilik intervalı təyin olundu: Cu-R kompleksi üçün - 0.12–2.32 mg / ml; Cu-R-TX-114, Cu-R-DFQ və Cu-R-TFQ kompleksləri üçün - 0.07–2.32 mg / ml. Komplekslərin davamlılıq sabiti spektrofotometrik üsulla tapılmışdır: 8.75 ± 0.05 (Cu-R), 9.59 ± 0.05 (Cu-R-TX-114), 9.85 ± 0.05 (Cu-R-DFQ), 9.92 ± 0.04 (Cu-R-TFQ).

Komplekslərin molyar udma əmsalı müəyyən edilmişdir: 10400 (Cu-R), 15000 (Cu-R-TX-114), 15500 (Cu-R-DFQ), 16000 (Cu-R-TFQ). Ən kiçik kvadratlar metodu ilə dərəcəli qrafikin tənliyinin əmsalları müəyyənləşdirilmişdir. Kompleksəmələgəlmənin optimal şəraitində Cu-R üçüncü komponentlərin (TritonX-114, DFQ və TFQ) məhlulu ilə konduktometrik metodla titrlənmişdir. Xarici ionların və pərdələyici maddələrin təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, misin(II) təyininə praktiki olaraq, qələvi, qələvi-torpaq və bəzi keçid elementləri mane olmur: Ca(II), Ba(II), Mn(II), Cr(III), Sn(IV), Ga(III), In(III), Zr(IV). Təklif olunan metod yüksək həssaslıq və seçicilik qabiliyyəti ilə fərqlənir və dənli bitkilərdə misin təyin olunmasında tətbiq olunur [46, s.385].

3- [4-karboksifenilazo] pentadion-2,4 əsasında sintez edilmiş 4- (2,4-bis ((2-aminoetil) imino) pentan-3-il) diazenil) benzoy turşusunun (R) mislə(II) üçüncü komponentlər iştirakında kompleksəmələgətirməsi spektrofotometrik metodla tədqiq edilmişdir. Sintez edilmiş reagentin tərkibi və quruluşu element analizi və NMR spektroskopiyası ilə müəyyən edilmişdir. 8-hidroksixinolin (Ox), difenilquanidin (DFQ) və etilendiamin (ED) iştirakı ilə misin(II) R ilə kompleksəmələgətirməsi spektrofotometrik metodla öyrənilmişdir. Kompleksəmələgəlmənin optimal şəraiti tapılmış, binar və qarışıqlıqandlı komplekslərin tərkibi müəyyən olunmuşdur. Misin (II) pH 3-10 –da R ilə qarşılıqlı təsiri zamanı kompleksin maksimum çıxımı pH 5 , $\lambda_{\max} = 553 \text{ nm}$ -də müşahidə olunur. Mis(II) komplekslərinin molyar udma əmsalı və davamlılıq sabitləri müəyyən edilmişdir. Ber qanununa tabeçilik intervalı müəyyən olunmuşdur. Ox, DFQ və ED iştirakında, kompleks məhlulların optiki sıxlığı əhəmiyyətli dərəcədə artır və pH-ın optimal qiyməti turş mühitə sürüşür: pH = 2 - 3. Qarışıqlıqandlı komplekslərin udma maksimumu 564 nm (CuR₂-Ox), 568 nm (CuR₂-DFQ) səviyyəsində müşahidə olunur.) və 576 nm (CuR₂-ED). Binar və qarışıqlıqandlı Cu(II) komplekslərinin davamlılıq sabitlərinin müqayisəsi CuR₂-ED-nin digər tədqiq edilmiş komplekslərə nisbətən daha sabit olduğunu göstərir. Kənar ionların və pərdələyicilərin kompleksəmələgəlməyə təsiri öyrənilmişdir: misin (II) təyini üçün tədqiq olunan reagentin ədəbiyyatdan məlum olan reagentlərlə müqayisəsi təklif olunan reagentin daha seçici olduğunu göstərmişdir. Tədqiq olunan reaksiyaların

yüksək seçiciliyi, misin(II) piritdə fotometrik təyini üçün ekspress bir metod hazırlamağa imkan verir [12, s.23].

Misin(II) 2,3,4-trihidroksifenilazo-5'-sulfonaftalin (R_1) ilə (2-imino-4-okso-tiazolidin-5-il) sirkə turşusu (R_2) və 5(2'-hidroksifeniliden)-tiazolidin-2,4-dion (R_3) iştirakında kompleksməhləgətirməsi öyrənilmişdir. Kompleksməhləgəlmənin optimal şəraiti müəyyənləşdirilmişdir. Reaksiyaların tarazlıq sabiti hesablanmışdır. Reaksiyaların seçiciliyi öyrənilmiş və komplekslərin davamlılıq sabitləri hesablanmışdır. Torpaqda və ərintilərdə misin fotometrik təyin metodikası işlənilib hazırlanmışdır [61, s.176].

Misin(II) 2-hidroksi-5yodtiofenol və difenilquanidin ilə qarşılıqlı təsiri öyrənilmişdir. pH 2,5-4,8 intervalında mis (II) molyar udma əmsalı $3,30 \cdot 10^{-4}$ -ə bərabər olan kompleks əmələ gətirir.(460 nm). Tədqiq olunan fotometrik reaksiya əsasında misin(II) standart ərinti nümunələrində və müxtəlif təbii obyektlərdə təyininə imkan verən metodika işlənilib hazırlanmışdır [27, s.21].

1.3. Ədəbiyyat məlumatlarının təhlili

Ədəbiyyat məlumatlarının araşdırılmasından görünür ki, müxtəlif ətraf mühit və sənaye obyektlərində dəmiri(III) spektrofotometrik metodla təyin etmək məqsədilə tərkibində azot və oksigen donor atomları ehtiva edən üzvi reagentlər daha geniş tətbiq olunur. Tərkibində oksigen və azot donor atomları ehtiva edən reagentlərin bəzilərinin dəmir(III) ilə əmələ gətirdikləri kompleks birləşmələrin analitik xüsusiyyətlərini yüksəltmək məqsədilə, müxtəlif tipli səthi-aktiv maddələrdən, aminlərdən də istifadə edilmişdir.

Analitik kimyada istifadə olunan təyinat reaksiyalarını xarakterizə etmək üçün istifadə olunan mühüm analitik göstəricilərdən biri də həssaslıqdır. Biz ədəbiyyat məlumatlarını təhlil edərkən, analitik reaksiyaların həssaslığının göstəricisi kimi molyar udma əmsalının qiymətinə əsaslanmışıq. Araşdırılan metodikaların həssaslıq göstəricilərinin müqayisəsindən görünür ki, Fe(III)-in spektrofotometrik təyini üçün lazimi qədər yüksək həssaslığa malik reagentlər mövcuddur: 2, 3, 4, 5, 7-

pentahidroksiflavondan (morin) ($\epsilon=6,85 \cdot 10^4$) [86, s.709], 4-hidroksi 3,5-dimetoksi benzaldehyd-4-hidroksibenzoil hidrozon ($\epsilon=1,71 \cdot 10^4$) [99, s.256], 2 – aminofenol ($\epsilon=6,65 \times 10^5$) [98, s.236], 2-(((E)-(1H-benzo[d]imidazol2-yl)diazenil)-5-((E)-benziliden- imino)fenol ($\epsilon=9,3575 \times 10^5$) [110, s. 2481], Dinatrium 1-nitrozo-2-naftol-3, 6-sulfonat ($\epsilon=4,86 \times 10^5$) [135, s.1064] və s.

Bu reagentlərdən 2-(((E)-(1H-benzo[d]imidazol2-yl)diazenil)-5-((E)-benziliden- imino)fenol ən yüksək həssaslıqla xarakterizə olunur. Ancaq həmin reaksiya üçün digər mühüm analitik göstərici olan seçicilik aşağıdır. Təyinatda Ni(II), Zn(II), Co(II), Cd(II), Cu(II) və Hg(II) ionları mane olur və onların maneçiliyini aradan qaldırmaq üçün müvafiq pərdələyici maddələrdən istifadə edilmişdir.

Reaksiyaların seçiciliklərinin müqayisəsi göstərir ki, dəmirin(III) təyində orto aminofenol və ya 2- aminofenol [104, s.236], 2, 3, 4, 5, 7-pentahidroksiflavon (morin) [86, s.709] yüksək seçiciliklə xarakterizə olunur. 50-dən çox kation, anion və kompleksləşdirici maddələrin (məsələn, tartrat, oksalat, sitrat, fosfat, tiomocevina, SCN -) həddən artıq miqdarı təyinatda mane olmur.

Ədəbiyyat məlumatlarının araşdırılmasından belə nəticəyə gəlmək olar ki, son illərdə misin(II) təyini üçün təklif olunmuş metodikaların əksəriyyəti ekspressliyi, sadəliyi və yüksək analitik xüsusiyyətləri ($10^{-4}\%$), ucuzluğu ilə seçilən fotometrik analiz metoduna aiddir. Bu məqsədlə, müxtəlif sinifdən olan üzvi reagentlərdən istifadə edilmişdir. Ümumiyyətlə, misin(II) spektrofotometrik metodla təyini üçün quruluşunda oksigen, azot, azot və oksigen saxlayan reagentlər nəzəri və praktiki əhəmiyyət kəsb edən reagentlər hesab edilirlər.

Araşdırılan metodikaların həssaslıq göstəricilərinin müqayisəsindən görünür ki, Cu(II) üçün lazımi miqdarda böyük həssaslığa malik reagentlər vardır: 2-hidroksinaftaldehyd-benzoilhidrazon ($\epsilon=4,35 \times 10^4$) [105, s.206], [N,N-(dimetil)amin]benzaldehyd tiosemikarbazon ($\epsilon=1,72 \times 10^4$) [108, s.419], 2,4-bis-(4-fenilazofenilaminodiazo)fenol ($\epsilon=1,86 \times 10^5$) [140, s.357], alizarin sarısı P (ALP) və triizobutil fosfat ($\epsilon=1,34 \times 10^5$) [68, s.47], Salisilaldehydbenzoil hidrazon ($\epsilon=1,5 \times 10^5$)

[106, s.22], 1-(2-metoksifenilamin)-3-metoksipropantiol-2 ($\epsilon=4.32 \times 10^4$) [115, s.635], o-hidroksiasetofenonizonikotinoilhidrazon ($\epsilon=4.8 \times 10^4$) [129, s.274].

Bu reaktivlərdən 2,4-bis-(4-fenilazofenilaminodiazo)fenol ən yüksək həssaslıqla xarakterizə olunur. Ancaq həmin reaksiya üçün digər mühüm analitik xarakteristi - kalar haqqında məlumat verilmir.

Reaksiyaların seçiciliklərinin müqayisəsi göstərir ki, misin təyində salisilaldehyd -benzoil hidrazon [106, s.22], 2-hidroksinaftaldehid-benzoilhidrazon [105, s.206] yüksək seçici- liklə xarakterizə olunur. Müəyyən edilmişdir ki, hər iki reagent üçün 50-dən çox kation, anion və kompleks əmələ gətirici maddələr (məsələn, tartrat, oksalat, sitrat, fosfat, tiosianat və s.) təyinatına mane olmur.

Ədəbiyyat məlumatlarının təhlili göstərir ki, hidrazonlar əsasında sintez edilmiş üzvi reagentlərin Fe(III) və Cu(II) ilə əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələr haqqında ədəbiyyatda az rast gəlinmir və onlar yüksək analitik effektləri ilə seçilirlər.

Ona görə də tərkibində $-OH$, $-N=CH-$ kimi qrupları saxlayan üzvi reagentlərin sintezi, onların dəmir(III) və misin(II) təyini üçün fotometrik reagent kimi tətbiq edilməsi aktual problemdir.

Bu məqsədlə, sintez edilmiş hidrazon və aromatik amin əsaslı üzvi reagentlərin Fe(III) və Cu(II) ilə əmələ gətirdiyi komplekslərin tədqiqi və bu komplekslərin analitik effektlərinin artırılması üçün üçüncü komponentlərin təsirinin öyrənilməsi vacib problemlərdən biridir.

II FƏSİL

MƏHLULLAR, CİHAZLAR, REAGENTLƏRİN SİNTEZİ, İDENTİFİKASIYASI VƏ ONLARIN FİZİKİ–KİMYƏVİ SABİTLƏRİNİN TƏYİNİ

2.1 Metal və reagent məhlullarının hazırlanması

Standart dəmir(III) məhlulu nəzəriyyədə mövcud olan metodika [30, s.203-206] üzrə hazırlanmışdır: 0,5585 q yüksək təmizliyə malik metal Fe üzərinə 20 ml HCl və HNO₃ turşuları (3:1) əlavə edilərək qızdırılmaqla həll olunmuş və azotun oksidləri tamamilə qovulanadək buxarlandırılmışdır. Alınmış kütlə 50 ml-ə qədər distillə suyunda həll edilmiş və məhlulu həcmi 100 ml olan ölçü kolbasına töküüb cizgiyə qədər distillə suyu ilə durulaşdırıb, 0,1 M FeCl₃ məhlulu əldə etmişik. Dəmirin(III) işdə istifadə olunan 10⁻³ M və 2·10⁻³ M qatılıqlı məhlulları isə ilkin məhlulun distillə suyu ilə durulaşdırılmasından alınmışdır.

İşdə dəmir(III) və misin(II) təyininə kənar ionların təsirini öyrənmək məqsədilə, qələvi və qələvi-torpaq metalları, Mg(II), Zn(II), Co(II), Ni(II) Mn(II), Cd(II), Cu(II), Cr(III), Al(III), Bi(III) və Sn(IV)-in 1,0·10⁻¹ M, Mo(VI), W(VI), V(V), isə 1,0·10⁻² M qatılıqlı standart məhlullarından istifadə olunmuşdur. Bu metalların duzlarının məhlullarını hazırlamaq məqsədilə onların kimyəvi təmiz duzlarından (NaNO₃, KCl, Mg(CH₃COO)₂·4H₂O, Ca(NO₃)₂, Ba(NO₃)₂, ZnSO₄, MnCl₂·4H₂O, NiSO₄·7H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O, CuSO₄·5H₂O, Cd(NO₃)₂·4H₂O, AlCl₃, (NH₄)₂VO₄, Bi(NO₃)₃·5H₂O, (NH₄)₂MoO₄, Na₂WO₄·2H₂O) istifadə olunmuşdur [30, s.193-232, 72, s.118-130]. İstifadə olunan bütün metalların məhlullarının qatılıqları atom-absorbsion analiz metodu ilə dəqiqləşdirilmişdir [60, s.358]. Pərdələyici maddələrin - karbamid, tiokarbamid, limon turşusu, çaxır turşusu, Na₂HPO₄·12H₂O, NH₄F lazımı qatılıqlı məhlulları suda həll edilməklə hazırlanmışdır [72, s.99].

İşdə 5 üzvi reagentdən - hidrazonlar əsasında sintez olunmuş - 2-((E)-(((E)-1-piridin-2-il)etiliden)hidrozo)metil)fenol (R₁), 3-((E)-2-hidroksibenziliden)hidrozo

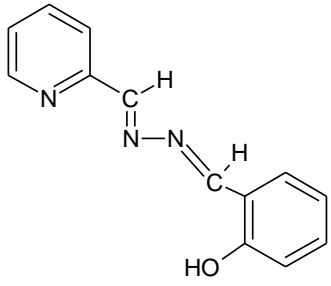
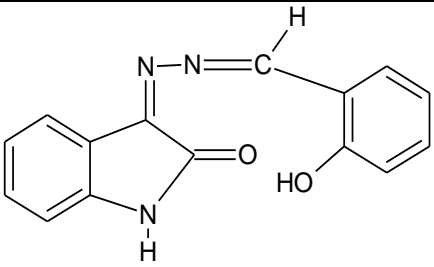
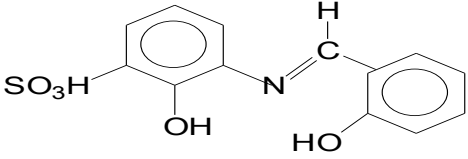
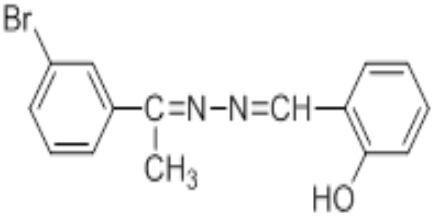
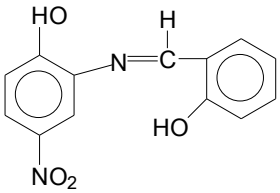
-indolin-2-on (R_2), 2-(((1-(3-bromfenil) etiliden) hidrozono)metil)fenol (R_4) və aromatik aminlər əsasında sintez olunmuş - (E)-2-hidroksi-3-((2-hidroksibenziliden) (amino)-benzolsulfoturşu (R_3), 2-(((4nitrofenil)imino)metil)fenoldan (R_5) istifadə olunmuşdur. Bu reagentlərdən ikisi (R_2 və R_5) ədəbiyyatdan üzvi reagent kimi [111, s.3403, 124, s.644, 2, s.13-14] məlumdur, digər üçü isə yeni reagentdir. Tədqiqat zamanı reagentlərin $1 \cdot 10^{-3}$ M və $2 \cdot 10^{-3}$ M qatılıqlı məhlullarından istifadə olunmuşdur. Hidrazonlar əsasında sintez olunmuş reagentlərin (R_1 , R_2 və R_4) məhlulları onların dəqiq çəkilən nümunələrini su-spirt mühitində həll edərək hazırlanmışdır. Aromatik aminlər əsasında sintez olunmuş reagentlərin (R_3 , R_5) məhlulları isə onların dəqiq çəkilən nümunələrini su mühitində həll edərək hazırlanmışdır. İşdə istifadə olunmuş reagentlərin şərti işarəsi, kimyəvi formulları və adları cədvəl 2.1-də verilmişdir.

Təqdim olunan işdə müxtəlifliqəndli komplekslərin alınması məqsədilə üçüncü komponent kimi kation tip səthi-aktiv maddələrdən (KSAM) – setilpiridin xlorid (SPCl), setilpiridin bromid (SPBr) və setiltrimetilammonium bromid (STMABr), qeyri-ionogen səthi-aktiv maddə - triton X-114, hidrofob aminlər və digər azotlu birləşmələrdən - difenilquanidin, trifenilquanidin, 4-aminoantipirin, diantipirilmetan, diantipirilfenilmetan, diantipirilpropilmetan, 8-oksixinolinin məhlullarından istifadə edilmişdir. Kation səthi-aktiv maddələr istisna olmaqla, digər üçüncü komponentlərin 10^{-3} M və 10^{-2} M qatılıqlı məhlulları su-spirt və spirt mühitində hazırlanmışdır.

Sistemdə lazımi pH yaratmaq üçün ammoniyak-asetat bufer məhlullarından (pH 3–11), HCl fiksanalından (pH 0–2)) istifadə edilmişdir. Ammoniyak-asetat bufer məhlulları 25%-li ammonium-hidroksid və 98%-li buzlu sirkə turşusunun müvafiq miqdarlarının distillə suyu ilə durulaşdırılması ilə hazırlanmışdır [35, s.238].

İşdə hidrazon və aromatik aminlər əsasında sintez olunmuş 5 üzvi reagentdən istifadə olunmuşdur. Reagentlərin istifadə olunan $1 \cdot 10^{-3}$ M və $2 \cdot 10^{-3}$ M qatılıqlı məhlulları onların dəqiq çəkilən nümunələrini su-spirt mühitində həll edərək hazırlanmışdır. İşdə istifadə olunmuş reagentlərin formulları və adları cədvəl 2.1-də verilmişdir.

Sintez edilmiş reaktivlərin quruluş formulu və adları

Şerti işarəsi	Formulu	Adı
R ₁		2-((E)-(((E)-1-piridin-2-il)etiliden)hidrozono)metil)fenol
R ₂		3-((E)-2-hidroksibenziliden)hidrozo)indolin-2-on
R ₃		(E)-2-hidroksi-3-((2-hidroksibenziliden)(amino)benzolsulfoturşu
R ₄		2-(((1-(3-bromfenil)etiliden)hidrozono)metil)fenol
R ₅		2-(((4nitrofenil)imino)metil)fenol

Tədqiqat zamanı istifadə olunmuş üçüncü komponentlərin quruluş formulu və adları aşağıda verilmişdir:

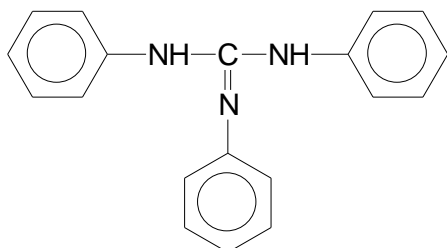
Üçüncü komponentlərin quruluş formulu və adları

$[C_{16}H_{33}N(C_6H_5)]Cl$ - setilpiridin xlorid (SPCl)

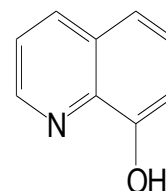
$[C_{16}H_{33}N(C_6H_5)]Br$ - setilpiridin bromid (SPBr)

$[C_{16}H_{33}(CH_3)_3N(C_6H_5)]Br$ - setiltrimetilammonium bromid (STMABr)

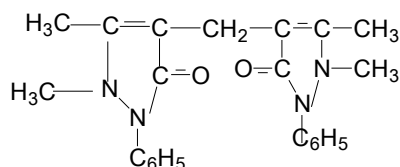
$C_6H_{13}-C_6H_4-OCH_2-CH_2-O(CH_2-CH_2O)_{10}OH$ triton X-114



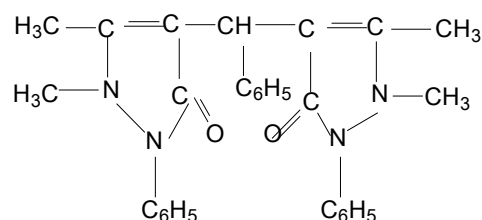
Trifenilquanidin



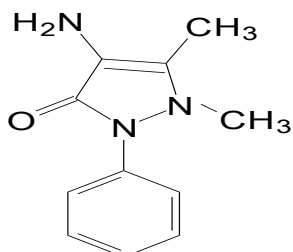
8 – oksixinolin



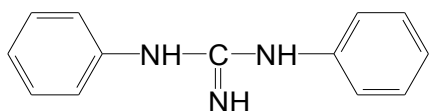
diantipirilmetan (DAM)



diantipirilfenilmetan (DAFM)



4-aminoantipirin



difenilquanidin

2.2 Cihazlar

Məhlulların ultrabənövşəyi və görünən oblastda optiki sıxlıqları KFK–2 fotoelektrokolorimetrində (qalınlığı 1 sm olan küvetlərdə) və Lambda–40 (Perkin Elmer) spektrofotometrində dəqiqləşdirilmişdir. Mühitin pH-ını öyrənmək məqsədilə şüşə elektrodlu pH-121 pH-metri və U-130 ionometrindən faydalanılmışdır.

Məhlulların xüsusi elektrik keçiriciliyini ölçmək üçün KGL–1M2 markalı konduktometrədən istifadə olunmuşdur. Metalların məhlullarının qatılıqları və misin(II) və dəmirin(III) mürəkkəb obyektlərdə miqdarı AAS-1N markalı atom-absorsion analizatoru vasitəsilə təyin olunmuşdur. Reagentlərin və onların mis(II) və dəmir(III) ilə əmələ gətirdikləri kompleksləri İQ-spektrləri Nicolet is10 cihazında, NMR ^1H və ^{13}C spektrləri isə Bruker Advance 300 (iş tezliyi uyğun olaraq 300.1 Mhs və 100.6 Mhs) spektrometrində CDCl_3 və DMSO-d_6 –da qeydə alınmışdır. Sintez olunmuş reagentlərin (R_2 və R_4) monokristallarının rentgen quruluş analiz metodu ilə tədqiqi Bruker SMART APEX II CCD difraktometrində (Mo-şüalanması, $\lambda=0,71073\text{Å}$; qrafit monoxromator) aparılmışdır. NETZSCH Proteus 6 cihazı vasitəsilə sintez olunmuş kompleks birləşmələr termogravimetrik metodla tədqiq olunmuşdur.

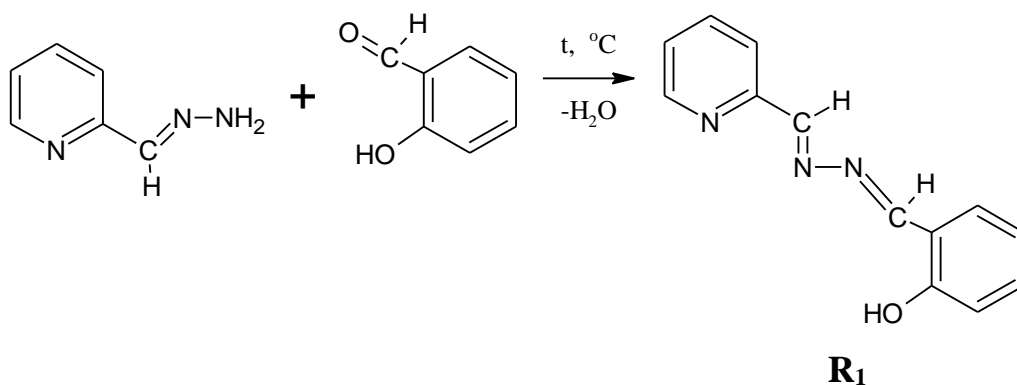
2.3. Reagentlərin sintezi

Məlumdur ki, hidrazonlar $>\text{C}=\text{N}-\text{N}<$ azot atomu ilə birləşmiş azometin qrupu ilə səciyyələnirlər. N-əvəzolunmamış hidrazonların salisil aldehidi ilə kondensləşmə reaksiyaları aparılmış və uyğun qeyri-simmetrik azinlər (R_1 , R_2 və R_4) sintez edilmişdir. Aromatik aminlər əsasında sintez olunmuş reagentlər (R_3 və R_5) də analogi olaraq, məlum metodika ilə sintez olunmuşdur [111, s.3403, 124, s.644, 2, s.13-14].

2-((E)-(((E)-1-piridin-2-il) etiliden)hidrozo)metil)fenolun (R_1) sintezi

2-(1-hidrazonoetil)piridin (1 mmol) damcılarla salisil aldehidinin (1mmol) qaynar metanol məhluluna əlavə edilir. Alınmış qarışıq 1 saat ərzində əks soyuducu ilə təchiz edilmiş kolbada qaynadılır (maqnit qarışdırıcı ilə qarışdırılaq). Sonra 2-3 damcı 98%-li buzlu sirkə turşusu əlavə edilir və qaynama daha 4 saat davam edir. Çökmüş sarı rəngli reagent süzülür, soyuq metanolla yuyulur, qurudulur və yenidən metanolda perekristallaşdırılır. Çıxım 72% təşkil edir.

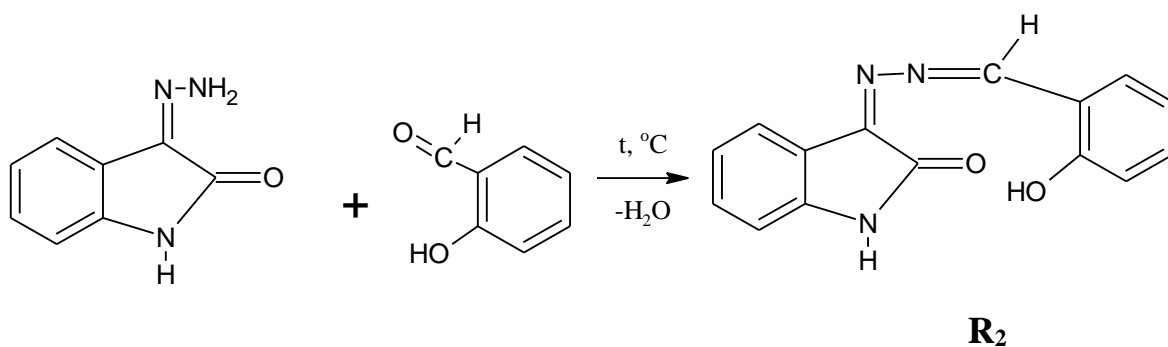
2-((E)-(((E)-1-piridin-2-il)etiliden)hidrozo)metil)fenol-un (R_1) sintezini sxematik olaraq aşağıdakı kimi göstərmək olar:



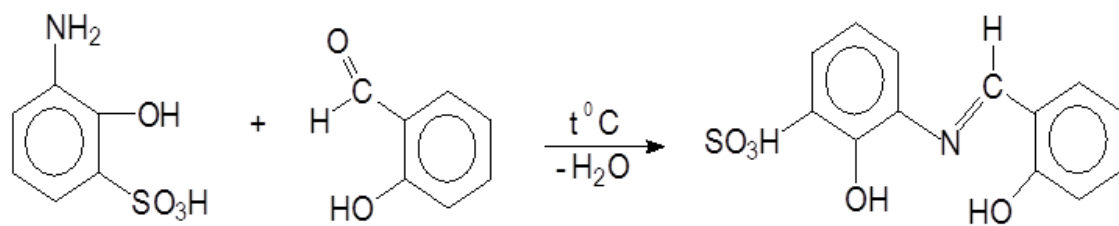
3-((E)-2-hidroksibenziliden)hidrozo)indolin-2-on – un (R₂) sintezi

0,01 mol salisil aldehidi 10 ml metanolda həll edilir. Məhlulə izatin-monohidrazonun (1,61 q, 0,01 mol) metanolda (50 ml) qaynar məhlulu əlavə edilir. Alınmış qarışıq əks soyuducu ilə təchiz olunmuş su hamamında 4-6 saat ərzində fasiləsiz olaraq maqnit qarışdırıcı ilə qarışdırmaqla qızdırılır. Narıncı rəngli birləşmə ayrılır, süzülür, metanolla yuyulur və vakuumda qurudulur. Yenidən metanolda perokristallaşdırılır. Çıxım 75% təşkil edir.

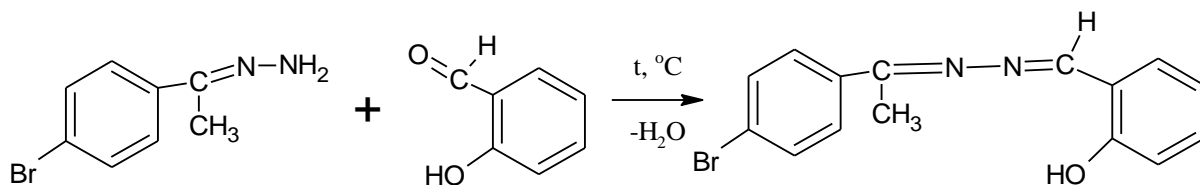
3-((E)-2-hidroksibenziliden)hidrozo)indolin-2-onun (R₂) sintezini sxematik olaraq aşağıdakı kimi göstərmək olar:



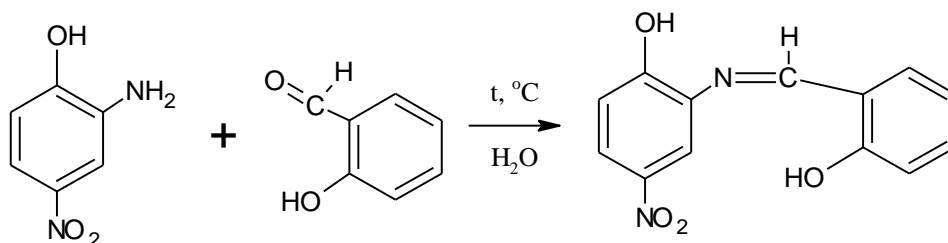
Salisil aldehidi əsasında həmin metodika ilə alınmış digər reagentlərin - (E)-2-hidroksi-3-((2-hidroksibenziliden)(amino)-benzolsulfoturşu (R₃), 2-(((1-(3-bromfenil)etiliden)hidrozono)metil)fenol (R₄) və 2-(((4nitrofenil)imino)metil)fenolun (R₅). sintezini sxematik olaraq aşağıdakı kimi göstərmək olar:



R₃



R₄



R₅

2.4. Reagentlərin identifikasiyası

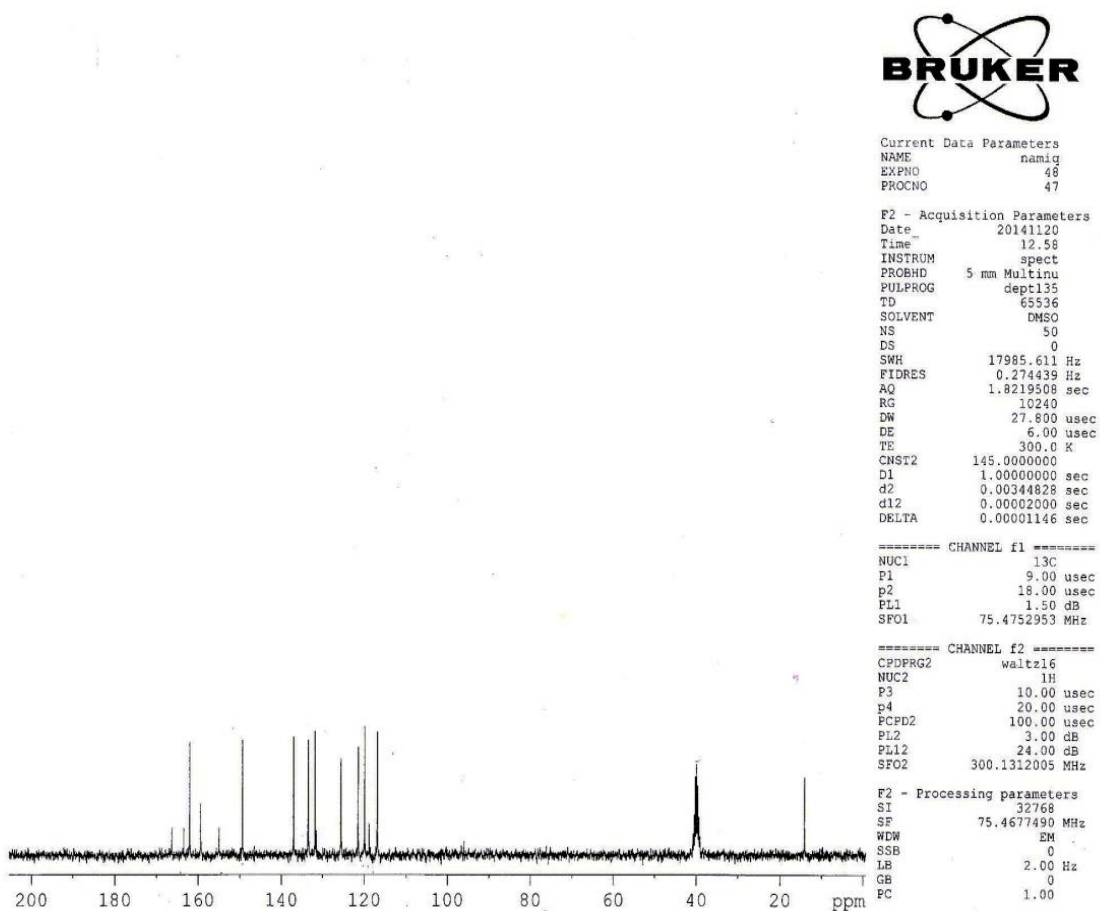
Sintez olunmuş reagentlərin tərkibi və quruluşunu öyrənmək məqsədilə nüvə-mağnit rezonans (NMR), infraqırmızı spektroskopiyaya (İQ) və rentgen quruluş analiz metodlarından istifadə olunmuşdur. Reagentlərin təmizliyi isə kağız xromatoqrafiyası metodu ilə yoxlanılmışdır.

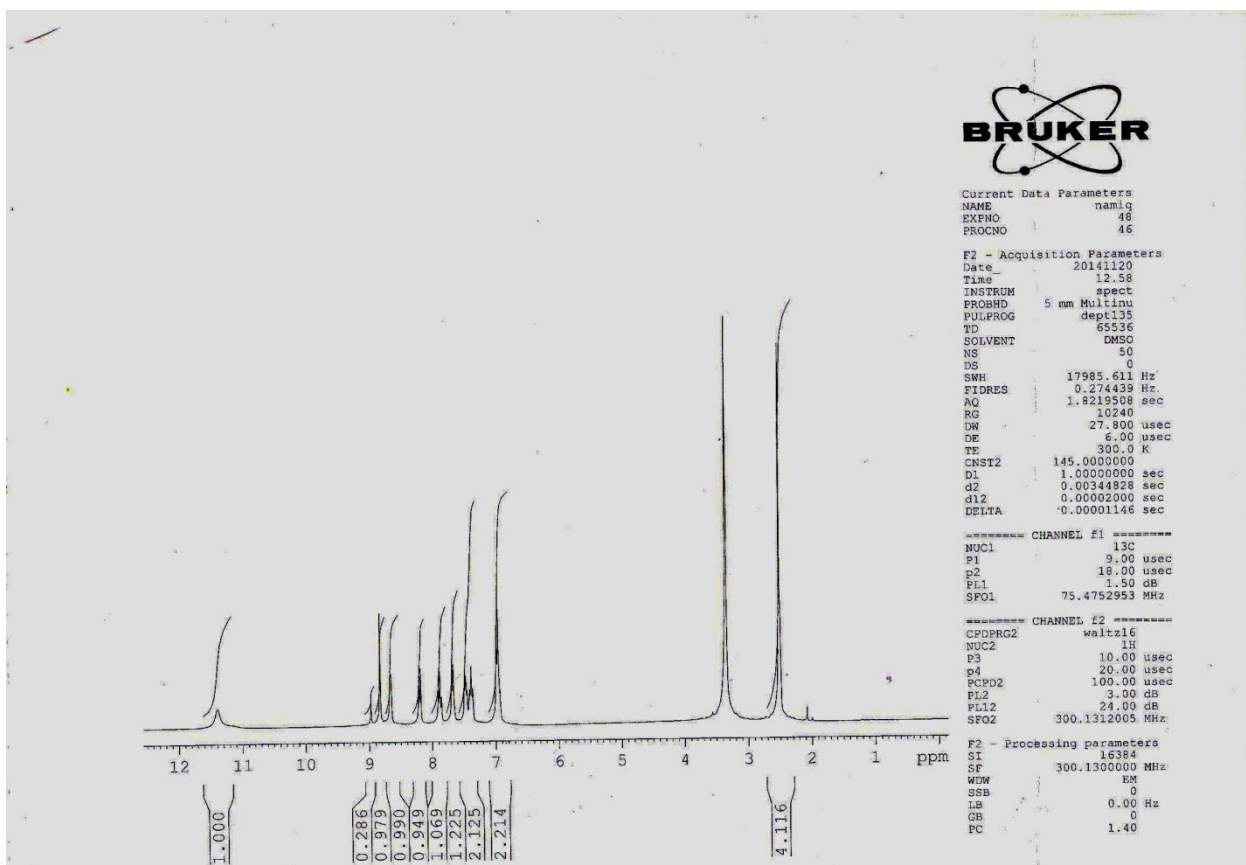
Sintez olunmuş reagentlərin quruluşunu müəyyən etmək üçün ¹H və ¹³C NMR spektrləri çəkilmişdir. Şəkil 2.4.1-dən görüldüyü kimi, otaq temperaturunda R₁ reagentinin məhlulunun DMSO-da ¹H NMR spektrində 9 siqnal müşahidə olunur ki, bunlardan üçü triplet, üçü duplet və üçü sinqletdir.

¹H. NMR (DMSO -d₆, δ): 6.97(d, 2H, 2CH_{ar}); 7.39(t, 1H, CH_{ar}); 7.49(t, 1H, CH_{ar}); 7.67(d, 2H, CH_{pyrd}); 7.87 (t, 1H, CH_{pyrd}); 8.21(d, 1H, CH_{pyrd}); 8.68(s, 1H, CH=); 8.82(s, 1H, CH=); 11.39(s, 1H, OH)

^{13}C . NMR (DMSO- d_6 , δ): 117.36 (CH_{ar}), 118,25 (C_{ar}), 120.01 (CH_{ar}),122.90 (CH_{ar}),126.84 (CH_{ar}),132.46 (CH_{pyrd}), 133.92 (CH_{pyrd}),136.35 (CH_{pyrd}),148.96 (CH_{pyrd}),155.11 (C_{ar}),159.38 ($-\text{C}_{\text{d=}}$),163.02 (CH=),164.28 ($-\text{C}_{\text{d=}}$),167.21 (CH=)

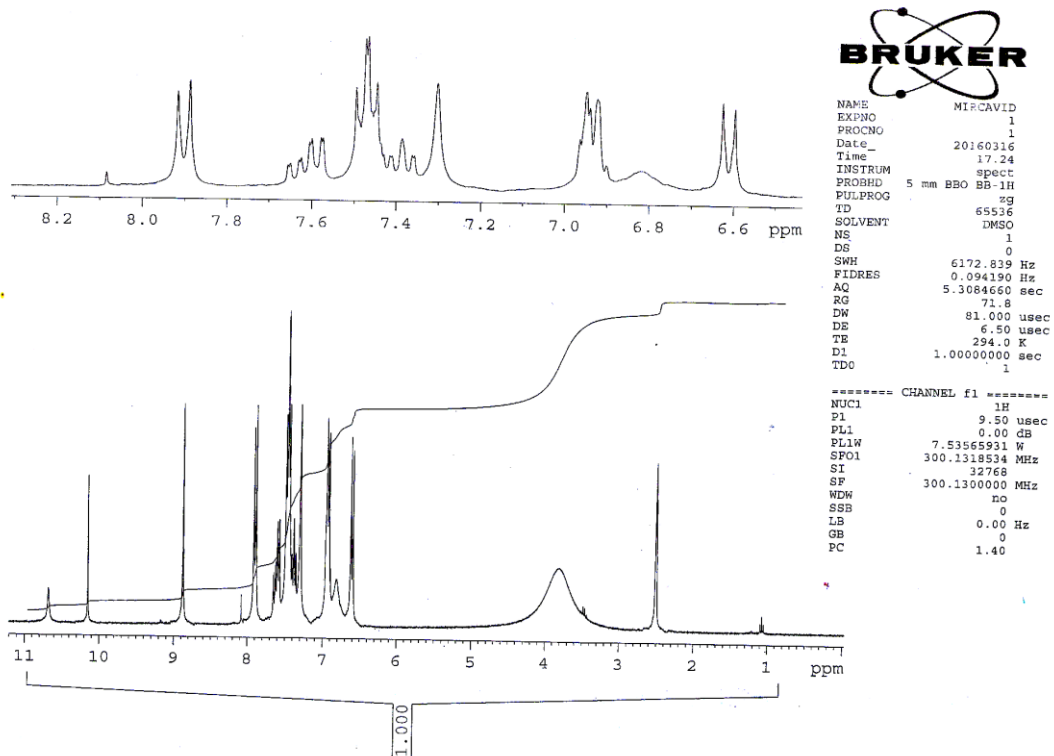
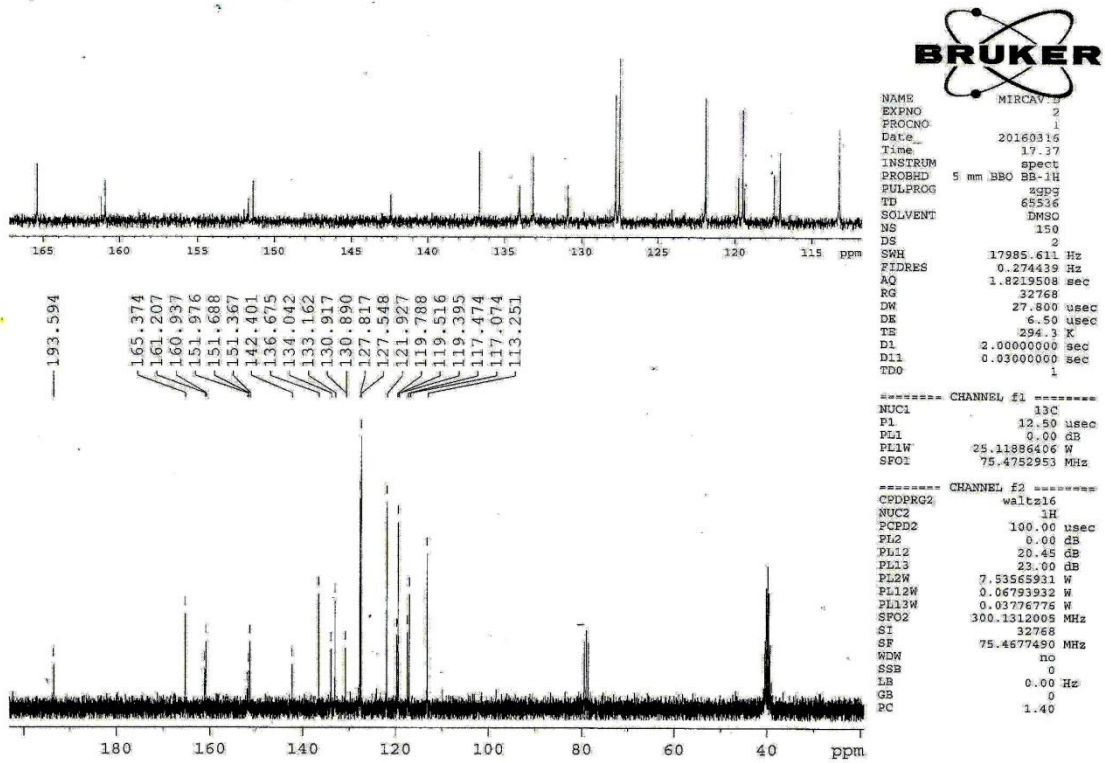
OH qrupunun protonunun siqnalın 11,39 m.h.-də, azometin qrupunun protonu 8,92 m.h. (d), aromatik tsiklin protonları isə 6,97-8,68 m.h. intervalında müşahidə olunur.





Şəkil 2.4.1. 2-((E)-(((E)-1-piridin-2-il) etiliden)hidrozono)metil)fenolun (R_1) ^1H və ^{13}C NMR-spektrləri.

Şəkil 2.4.2.-də R_2 reagentinin ^1H və ^{13}C NMR-spektrləri verilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi, NMR ^1H (DMSO- d_6 , δ , m.h.) 11.45(d, OH-Ph), 8.81(d, N=CH), 9.91(d, NH), 6.81-7.71(m, 4H, Ar). 11,25 m.h.-də siqnalın müşahidə olunması (d) OH qrupunun protonunun güclü hidrogen rabitəsi əmələ gətirməsinə dəlalət edir. Azometin qrupunun protonu 8,81 m.h. (d), indol həlqəsinin protonu isə NH 9,91 m.h. (d) müşahidə olunur. Aromatik tsiklin protonları isə 6,81-7,71 m.h. intervalında müşahidə olunur.

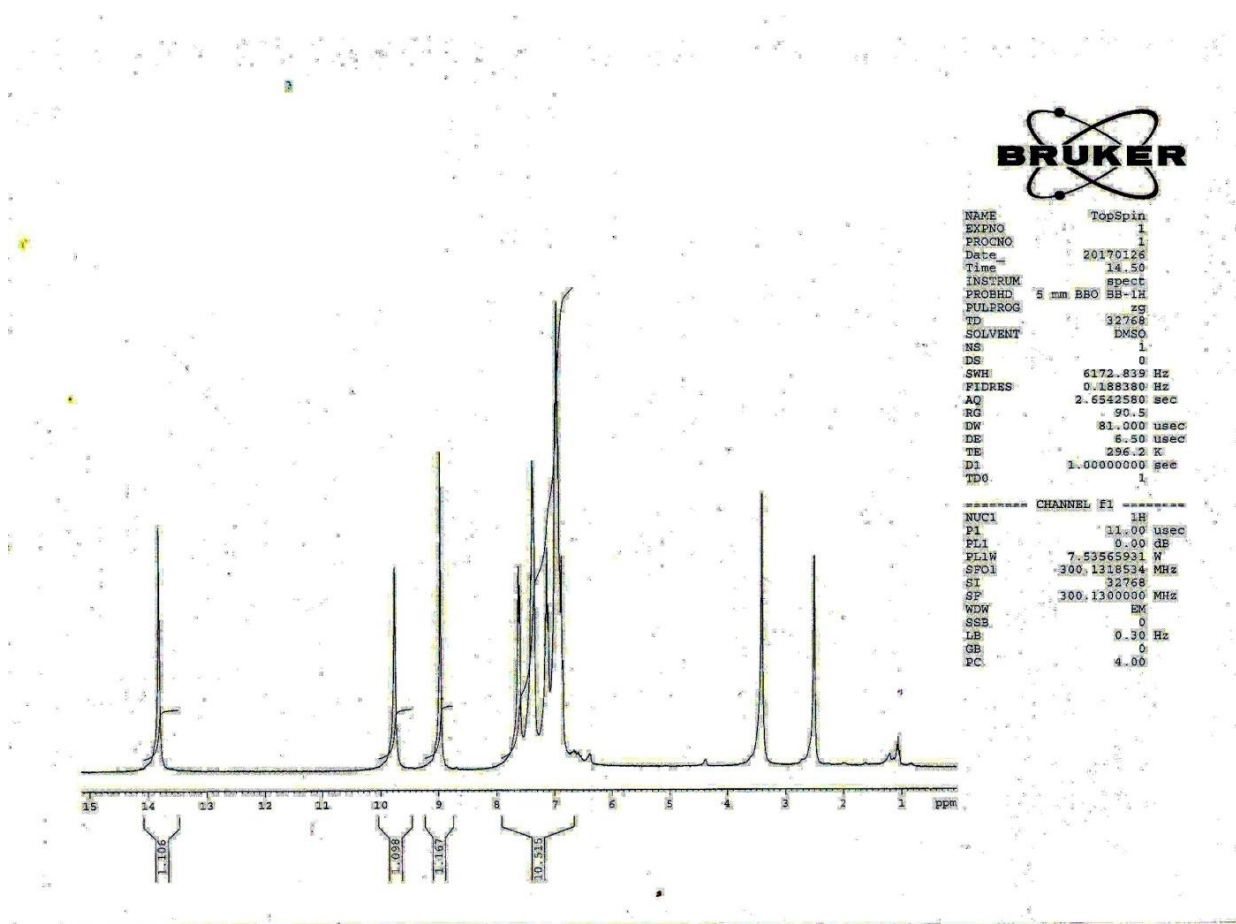


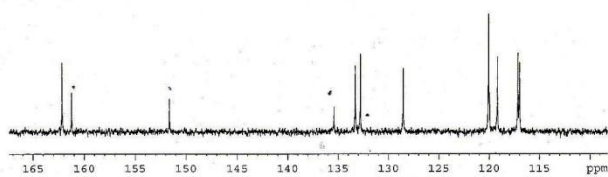
Şəkil 2.4.2. ((E)-2-hidroksibenziliden)hidrozo)indolin-2-onun ^1H və ^{13}C NMR-spektrləri.

Şəkil 2.4.3-də isə R₃ reagentinin ¹H və ¹³C NMR-spektrləri verilmişdir:

¹H NMR (DMSO -d₆,δ): 6.86-7.89(m,8H,2Ar); 9.02(s,1H,CH=); 9.82(s,1H, OH_{ar}); 13.98(s,1H,OH)

¹³C NMR (DMSO-d₆,δ): 117.12(CH_{ar}), 117.14(CH_{ar}), 119.24(CH_{ar}), 120.19(CH_{ar}), 128.71(CH_{ar}), 132.84(CH_{ar}), 133.62(CH_{ar}), 135.64(C_{tert}), 151.89(C_{tert}), 161.26(C_{tert}), 162.32(C_{tert})

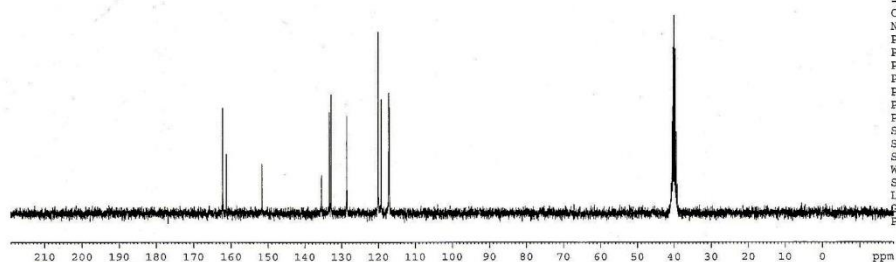




```

NAME TopSpin
EXPNO 2
PROCNO 1
Date_ 20170126
Time 15.01
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm BBO BB-1H
PULPROG zgpg
TD 65536
SOLVENT DMSO
NS 65
DS 0
SWH 17985.611 Hz
FIDRES 0.274439 Hz
AQ 1.8219508 sec
RG 32768
DW 27.800 usec
DE 6.50 usec
TE 296.6 K
D1 2.0000000 sec
D11 0.0300000 sec
TDO 1

```



```

----- CHANNEL f1 -----
NUC1 13C
P1 16.00 usec
PL1 3.00 dB
PL1W 12.58925438 W
SFO1 75.4752953 MHz

----- CHANNEL f2 -----
CPDPRG2 waltz16
NUC2 1H
PCPD2 80.00 usec
PL2 0.00 dB
PL12 17.23 dB
PL13 18.00 dB
PL2W 7.53565931 W
PL12W 0.14260058 W
PL13W 0.11943215 W
SFO2 300.1312005 MHz
SI 32768
SF 75.4677490 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 1.00 Hz
GB 0
PC 1.00

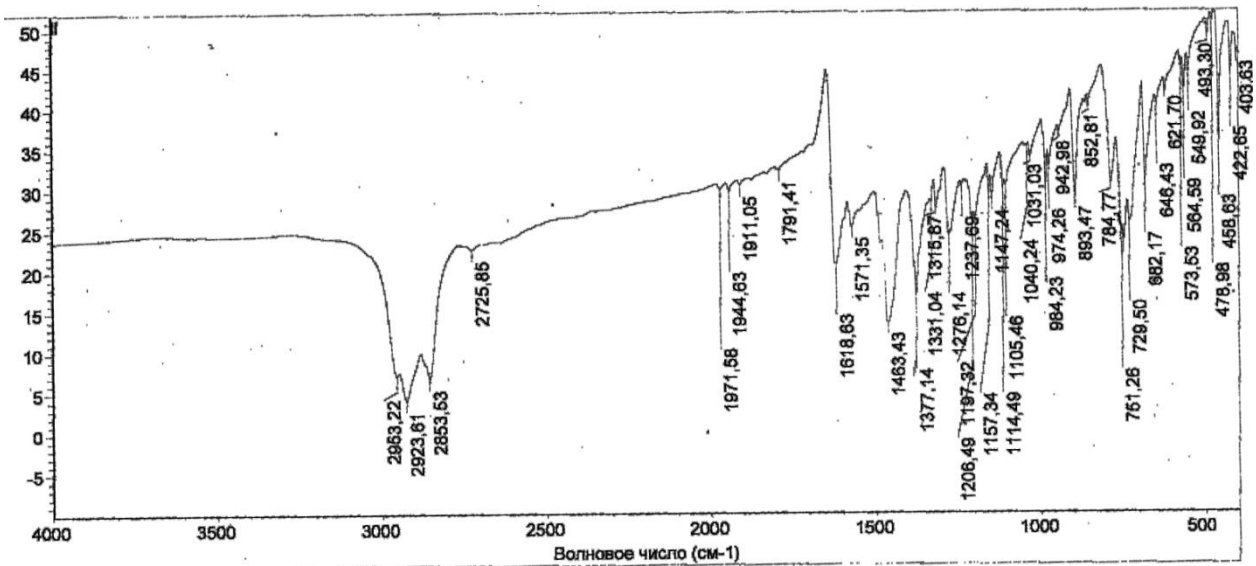
```

Şəkil 2.4.3. 2-hidroksi-3-((2-hidroksibenziliden)(amino)benzolsulfoturşunun (R_3) ^1H və ^{13}C NMR-spektrləri.

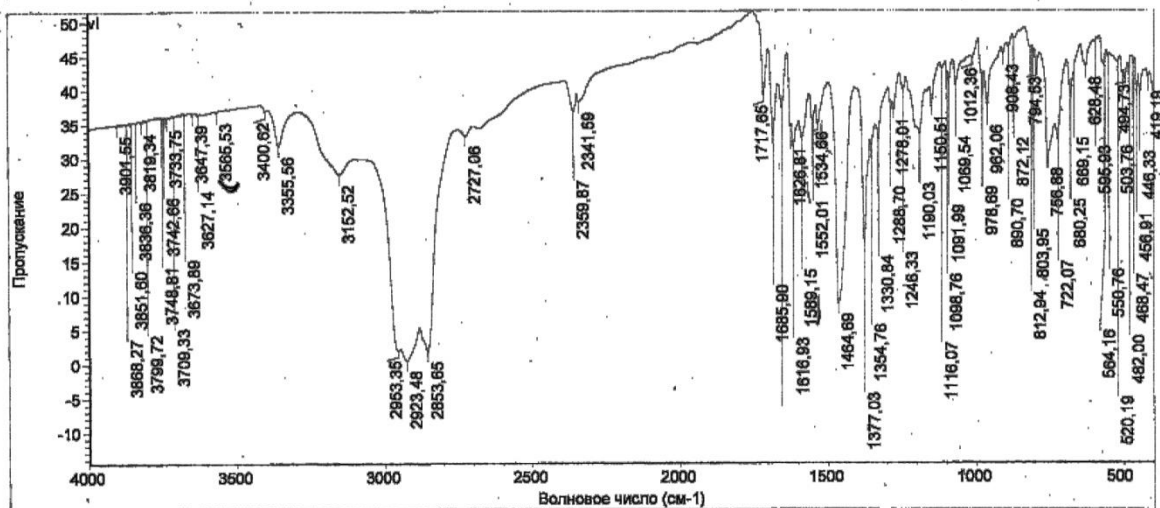
Sintez edilmiş reagentlərin identifikasiyası məqsədilə onların İQ-spektrləri çəkilmişdir. Spektrləri şərh edərkən, udma zolaqları ilə molekulların struktur elementləri arasındakı əlaqəyə dair mövcud empirik məlumatlara istinad edilmişdir [18, s.302-305, 54, s.45].

Reagentlərin spektrlərinin müqayisəsi göstərdi ki, bütün hallarda reagentlərin spektrlərində $1590\text{-}1570\text{ cm}^{-1}$ oblastında azometin qrupunun rəqslərinə aid edilə bilən yeni bir udma zolağı meydana çıxır. Ədəbiyyatdan azometin qrupunun rəqslərinin $1560\text{-}1645\text{ cm}^{-1}$ tezlik diapazonunda müşahidə edildiyi məlumdur. İQ-spektrlərdə $1270\text{-}1220\text{ cm}^{-1}$ tezlik oblastında müşahidə olunan udma zolaqları benzol həlqəsindəki hidroksi qrupun ($-\text{OH}$) deformasiya rəqsləridir. Reagentlərin hər birinin İQ-spektrində müşahidə olunan 2923 cm^{-1} tezliyindəki udma zolaqları aromatik həlqənin mövcudluğunu təsdiqləyir. Bundan başqa, reagentlərin İQ-spektrində $700\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ müşahidə olunan udma zolaqları aromatik həlqənin mövcudluğunu göstərir. 2-((E)-(((E)-1-piridin-2-il) etiliden)hidrozono)metil)fenolun (R_1) İQ-spektrində piridin

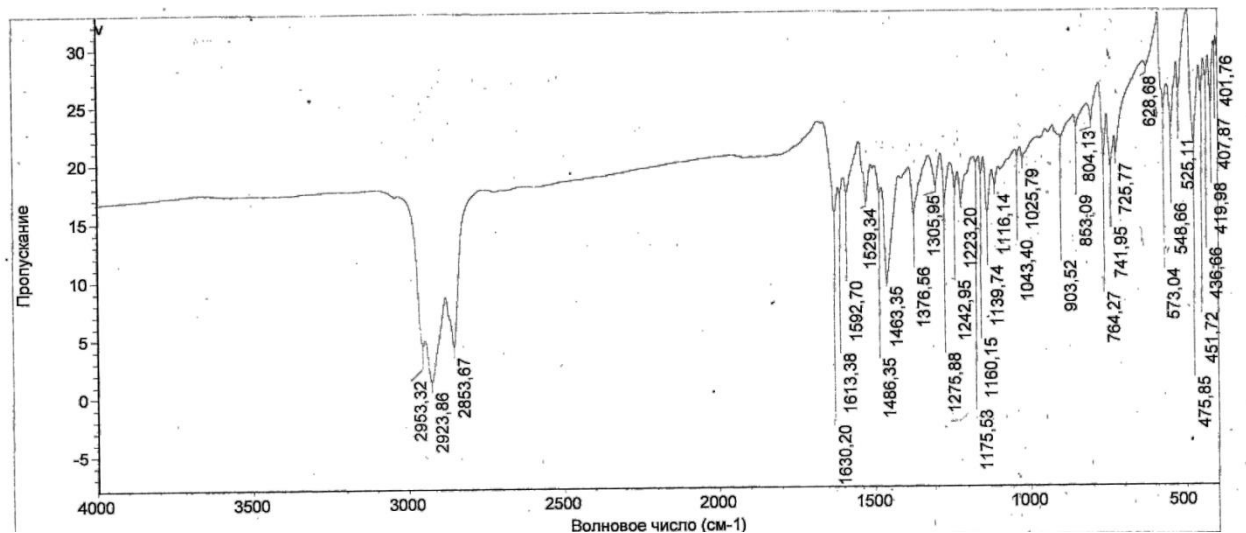
valent rəqsləri isə 1571sm^{-1} tezliyində müşahidə olunur. 3-((E)-2-hidroksibenziliden)hidrozo)indolin-2-onun (R_2) İQ-spektrində indolun NH qrupunun valent rəqslərinə uyğun olan 3565sm^{-1} tezlik oblastındakı udma zolağı və $>\text{C}=\text{O}$ rabitəsinin valent rəqslərinə uyğun olan 1715sm^{-1} tezlik oblastındakı udma zolağı müşahidə olunmuşdur. (E)-2-hidroksi-3-((2-hidroksibenziliden)(amino)benzolsul - foturşunun (R_3) İQ-spektrində isə $\text{C}-\text{SO}_3\text{H}$ rabitəsinin valent rəqslərinə uyğun olan $1160-1140\text{sm}^{-1}$ tezlik oblastındakı udma zolağı müşahidə olunmuşdur.



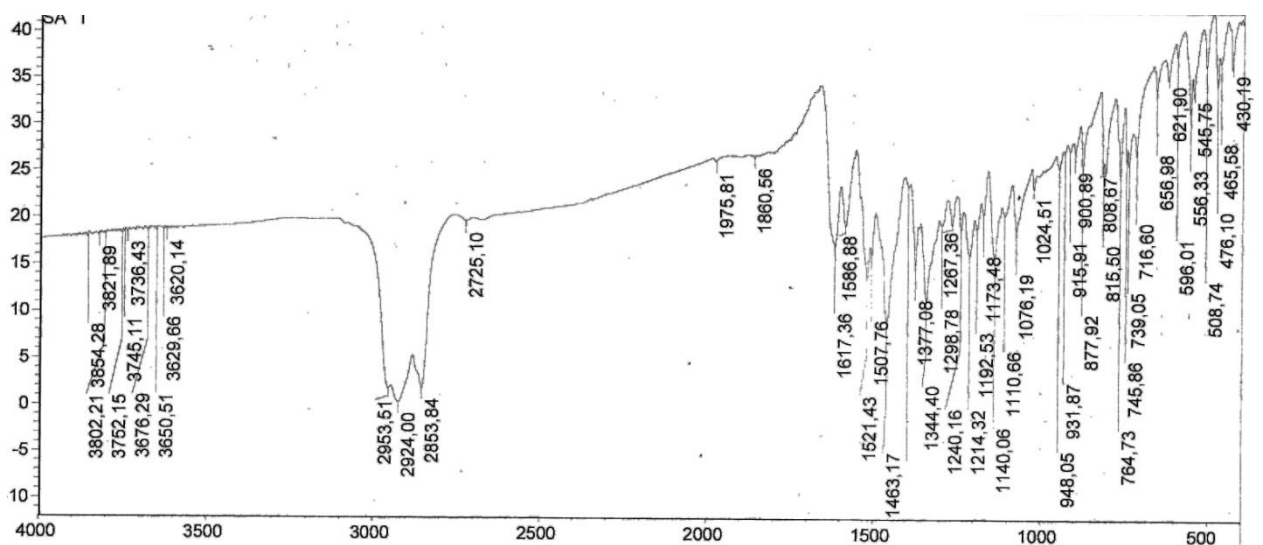
Şəkil 2.4.4. 2-(((E)-1-piridin-2-il) etiliden)hidrozo)metilfenolun infraqırmızı spektri.



Şəkil 2.4.5. 3-((E)-2-hidroksibenziliden)hidrozo)indolin-2-onun infraqırmızı spektri.



Şəkil 2.4.6. (E)-2-hidroksi-3-((2-hidroksibenziliden)(amino)benzolsulfoturşunun infraqırmızı spektri.



Şəkil 2.4.7. 2-(((4nitrofenil)imino)methyl)fenolun infraqırmızı spektri.

Rentgenstruktur analiz metodu ilə 3-((E)-2-hidroksibenziliden)hidrozo)indolin-2-on (R_2) və 2-(((1-(3-bromfenil)etiliden)-hidrozo)metil)fenol (R_4) reagentlərinin molekulyar və kristalloqrafik quruluşları müəyyən edilmişdir [38, s.81-89].

3-((E)-2-hidroksibenziliden)hidrozo)indolin-2-onun (R_2) monokristalları reagentin etil spirtində iki qat yenidən kristallaşdırılmasından alınmışdır. Bu məqsədlə, 3-((E)-2-hidroksibenziliden)hidrozo)indolin-2-on etanolda qızdırılmaqla tamamilə həll edilir, sonra otaq temperaturunda saxlanılmışdır. Təxminən 1 həftə sonra reagentin

narıncı rəngli monokristalları çökməyə başlamışdır. Alınmış kristallar filtr kağızı ilə süzölmüş və qurudulmuşdur.

3-((E)-2-hidroksibenziliden)hidrozo)indolin-2-onun rentgen struktur analizi Bruker SMART APEX II CCD difraktometrində ($T = 296 \text{ K}$, $\lambda \text{MoK}\alpha$ şüalanması, grafit monoxromator, φ - və ω -skanerləşmə, $2\theta \text{ max} = 50,6^\circ$) aparılmışdır. Əks olunma intensivliyi SADABS proqramından istifadə etməklə ölçölmüşdür [42, s.81-89]. Reagentin quruluşu birbaşa metodla şərh olunmuş, hidrogen olmayan atomlar üçün anizotrop yaxınlaşmada ən kiçik kvadratlar metodu ilə dəqiqləşdirilmişdir. Hidroksil və amin qruplarının hidrogen atomları fərqli Furiye sintezində obyektiv olaraq aşkar edilmiş və izotop yaxınlaşmadan istifadə etməklə istilik parametrləri ($U_{\text{eq}}(\text{H}) = 1,5$ $U_{\text{eq}}(\text{O})$ və $U_{\text{eq}}(\text{H}) = 1,2$ $U_{\text{eq}}(\text{N})$) dəqiqləşdirilmişdir. Digər hidrogen atomlarının koordinatları həndəsi mülahizələrdən hesablanmış və “minici” (“наездник”) modeli ilə istilik parametrləri ($U_{\text{eq}}(\text{H}) = 1,2$ $U_{\text{eq}}(\text{C})$) dəqiqləşdirilmişdir. Bütün hesablamalar SHELXTL proqram paketindən istifadə etməklə həyata keçirilmişdir [137, s.135].

Reagentin kristalları ($\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$, $M_r = 265,27$) narıncı, $T_{\text{er}}=190^\circ\text{C}$, ölçüsü $0,18 \times 0,12 \times 0,12 \text{ mm}$, rombik sinqoniyadadır: $a = 4.662(3)$, $b = 12.237(7)$, $c = 20.640(12) \text{ \AA}$, $V = 1177.4(12) \text{ \AA}^3$, fəza qrupu $P2_12_12_1$, $Z = 4$, $d_c = 1.496 \text{ q/sm}^3$, $\mu = 0.103 \text{ mm}^{-1}$. $R_1=0.0718$, $wR_2=0.1414$ kimidir [42, s.81-89].

Təcrübənin kristalloqrafik parametrləri daha ətraflı cədvəl 2.2.1.-də, hidrogen rabitələrinin parametrləri cədvəl 2.2.4.-də verilmişdir.

Kristalloqrafik parametrlər

M	265.27
Temperatur, K	296(2)
Sinqoniya	Rombik
Fəza qrupu	$P2_12_12_1$
α, β, γ	$\alpha = 90^\circ, \beta = 90^\circ, \gamma = 90^\circ$
Xananın ölçüləri, Å ,	$a=4.662(3), b=12.237(7), c=20.640(12)$
$V, \text{Å}^3$	1177.4(12)
Z	4
$\rho_{\text{vif}}, \text{q/sm}^3$	1.496
μ, mm^{-1}	0.103
$F(000)$	552
Diapazon θ	1.94 - 25.31
h, k, l sərhəddi	$-5 \leq h \leq 5, -14 \leq k \leq 14, -24 \leq l \leq 24$
Kristalın ölçüləri, mm^3	0.18 x 0.12 x 0.12
Bütün əkslərin sayı	14949
Asılı olmayan əkslərin sayı	2125
Əkslərin sayı, ($I > 2\sigma(I)$)	1246
Təyin edilmiş parametrlərin sayı	181
R-faktor ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0718, wR2 = 0.1414$
R-faktor (bütün hallarda/ hkl)	$R1 = 0.1470, wR2 = 0.2047$
GOOF, F^2	1.089
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}, e \cdot \text{Å}^3$	0.422 / -0.437

Kompleksdə atomların koordinatı ($\times 10^4$) və istilik parametrləri ($\text{Å}^2 \times 10^3$).

Atom	X	Y	Z	U_{ekv}
O(1)	10331(14)	11588(5)	4465(3)	46(2)
N(1)	13966(16)	11343(5)	5180(3)	41(2)
C(1)	12300(20)	9786(6)	4722(4)	38(2)
O(2)	5859(14)	11133(5)	3549(3)	49(2)
N(2)	10970(16)	9111(6)	4376(3)	41(2)
C(2)	11980(20)	11001(7)	4754(4)	44(2)
N(3)	8954(15)	9594(6)	3977(3)	41(2)
C(3)	15467(18)	10469(7)	5447(4)	40(2)
C(4)	17540(19)	10486(7)	5895(4)	44(2)
C(5)	18650(19)	9521(8)	6090(4)	46(2)
C(6)	17650(20)	8558(7)	5839(4)	44(2)
C(7)	15521(19)	8539(7)	5380(4)	41(2)
C(8)	14473(18)	9512(7)	5181(4)	38(2)
C(9)	7771(19)	8925(7)	3598(4)	42(2)
C(10)	5610(20)	9296(7)	3171(4)	42(2)
C(11)	4320(20)	8572(8)	2751(4)	49(2)
C(12)	2220(20)	8890(8)	2331(5)	52(2)
C(13)	1340(20)	9963(9)	2350(5)	58(3)
C(14)	2530(20)	10693(8)	2762(4)	53(2)
C(15)	4711(19)	10378(8)	3171(4)	46(2)

Atomlar arası rabitələrin uzunluğu ($\overset{\circ}{\text{Å}}$) və valent bucaqlarının dərəcəsi (dər)

Rabitə	D	Rabitə	D
O(1)-C(2)	1.210(11)	C(6)-C(7)	1.351(12)
N(1)-C(2)	1.344(11)	C(6)-H(6A)	0.9300
N(1)-C(3)	1.391(11)	C(7)-C(8)	1.369(11)
N(1)-H(1N)	0.9000	C(7)-H(7A)	0.9300
C(1)-N(2)	1.258(10)	C(9)-C(10)	1.415(12)
C(1)-C(8)	1.425(12)	C(9)-H(9A)	0.9300
C(1)-C(2)	1.496(11)	C(10)-C(11)	1.377(12)
O(2)-C(15)	1.323(10)	C(10)-C(15)	1.387(12)
O(2)-H(2O)	0.8500	C(11)-C(12)	1.366(14)
N(2)-N(3)	1.381(9)	C(11)-H(11A)	0.9300
N(3)-C(9)	1.260(10)	C(12)-C(13)	1.375(14)
C(3)-C(4)	1.338(12)	C(12)-H(12A)	0.9300
C(3)-C(8)	1.374(11)	C(13)-C(14)	1.351(13)
C(4)-C(5)	1.351(12)	C(13)-H(13A)	0.9300
C(4)-H(4A)	0.9300	C(14)-C(15)	1.378(12)
C(5)-C(6)	1.369(12)	C(14)-H(14A)	0.9300
C(5)-H(5A)	0.9300		
Bucaq	ω	Bucaq	ω
C(2)-N(1)-C(3)	111.5(7)	C(6)-C(5)-H(5A)	119.7
C(2)-N(1)-H(1N)	133.1	C(5)-C(6)-C(7)	121.5(8)
C(3)-N(1)-H(1N)	115.3	C(5)-C(6)-H(6A)	119.3
N(2)-C(1)-C(8)	125.0(8)	C(7)-C(6)-H(6A)	119.3
N(2)-C(1)-C(2)	128.9(9)	C(8)-C(7)-C(6)	117.1(8)
C(8)-C(1)-C(2)	106.1(8)	C(8)-C(7)-H(7A)	121.4
C(15)-O(2)-H(2O)	100.8	C(6)-C(7)-H(7A)	121.4
C(1)-N(2)-N(3)	113.2(7)	C(7)-C(8)-C(3)	120.6(8)
O(1)-C(2)-N(1)	125.2(8)	C(7)-C(8)-C(1)	131.7(8)
O(1)-C(2)-C(1)	129.3(9)	C(3)-C(8)-C(1)	107.7(7)
N(1)-C(2)-C(1)	105.6(8)	N(3)-C(9)-C(10)	119.4(8)
C(9)-N(3)-N(2)	112.9(7)	N(3)-C(9)-H(9A)	120.3

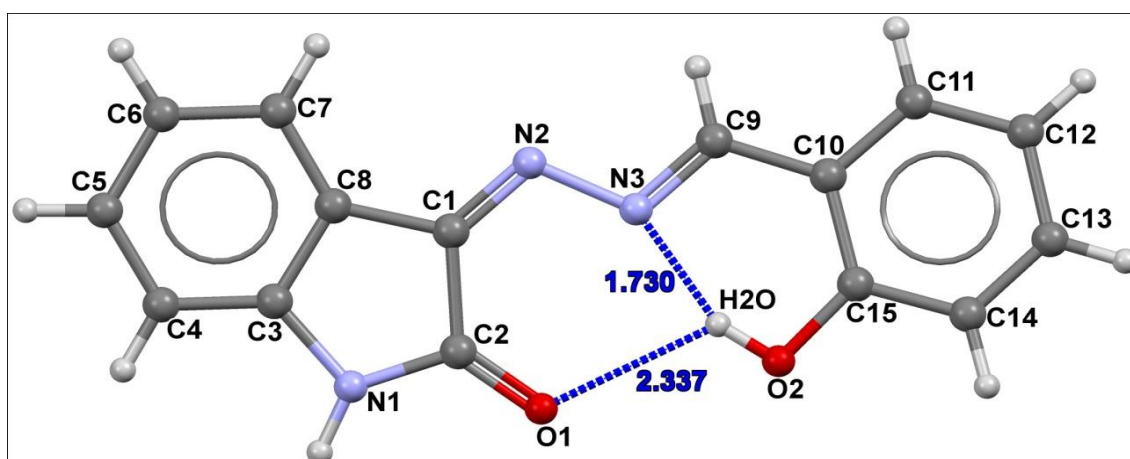
C(4)-C(3)-C(8)	122.2(8)	C(10)-C(9)-H(9A)	120.3
C(4)-C(3)-N(1)	128.7(8)	C(11)-C(10)-C(15)	118.9(9)
C(8)-C(3)-N(1)	109.2(7)	C(11)-C(10)-C(9)	119.7(8)
C(3)-C(4)-C(5)	118.0(9)	C(15)-C(10)-C(9)	121.4(8)
C(3)-C(4)-H(4A)	121.0	C(12)-C(11)-C(10)	121.9(9)
C(5)-C(4)-H(4A)	121.0	C(12)-C(11)-H(11A)	119.1
C(4)-C(5)-C(6)	120.6(8)	C(10)-C(11)-H(11A)	119.1
C(4)-C(5)-H(5A)	119.7	C(11)-C(12)-C(13)	117.8(10)
C(13)-C(12)-H(12A)	121.1	C(11)-C(12)-H(12A)	121.1
C(14)-C(13)-C(12)	121.8(10)	C(15)-C(14)-H(14A)	119.9
C(14)-C(13)-H(13A)	119.1	O(2)-C(15)-C(14)	117.7(9)
C(12)-C(13)-H(13A)	119.1	O(2)-C(15)-C(10)	123.0(8)
C(13)-C(14)-C(15)	120.2(10)	C(14)-C(15)-C(10)	119.3(9)
C(13)-C(14)-H(14A)	119.9		

Cədvəl 2.2.4.

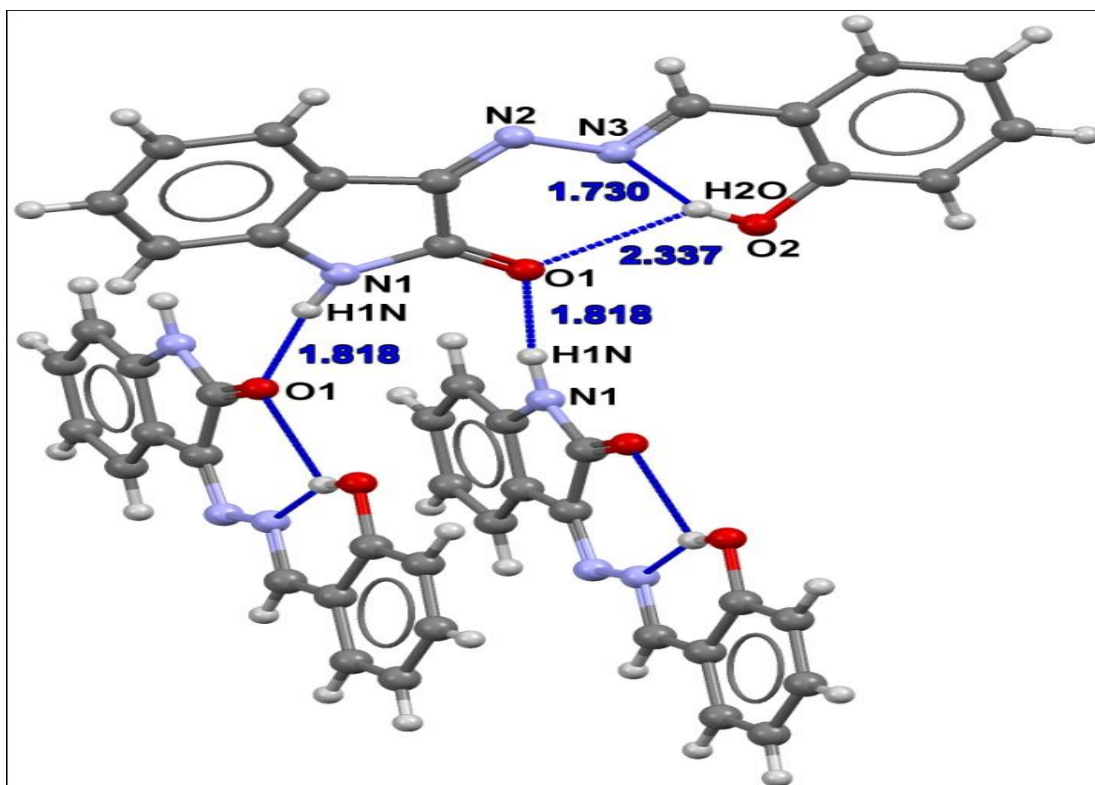
Reagentin hidrogen rabitələrinin parametrləri (Å.)

H-rabitənin tipi	D [*] -H	H...A [*]	D...A	∠(D-H...A)
O(2)-H(2O)...O(1)	0,85	2,34	2.869(9)	121.1
O(2)-H(2O)...N(3)	0,85	1,73	2.532(9)	156.4
N(1)-H(1N)...O(1) [x+1/2, -y+5/2, -z+1]	0,90	1,82	2.711(9)	171.9

*D –protondonor; A – protonakseptor



Şəkil.2.4.8. Reagentin molekulyar quruluşu.



Şəkil.2.4.9. Reagentin kristalloqrafik quruluşu.

Monokristal rombik sinqoniyaya malikdir, 2 aromatik həlqədən və beş üzvlü həlqədən ibarətdir. Molekul müstəvi quruluşa malikdir. Quruluşda 2 molekul daxili hidrogen rabitəsi mövcuddur: $N_3 \dots H_2O$ uzunluğu 1,730 Å, $O_1 \dots H_2O$ uzunluğu 2,337 Å bərabərdir.

Kristal qəfəsdə molekullar bir-birilə molekullar arası hidrogen rabitəsi ilə ($O_1 \dots H_{N1}$ uzunluğu 1,818 Å) birləşir. Hər bir molekul digər molekullarla 2 molekulası hidrogen rabitəsi vasitəsilə birləşir.

2-(((1-(3-bromfenil)etiliden)hidrozono)metil)fenol (R_4) ($C_{15}H_{13}BrN_2O$) reagentinin monokristalları reagentin etil spirtində iki qat yenidən kristallaşdırılmasından alınmışdır. Bu məqsədlə, 2-(((1-(3-bromfenil)etiliden)hidrozono)metil)fenol (R_4) etanolda qızdırılır, tamamilə həll olduqdan sonra otaq temperaturunda saxlanılmışdır. Təxminən 4 gün sonra reagentin sarı rəngli, iynəvari monokristalları çökməyə başlamışdır. Alınmış kristallar filtr kağızı ilə süzülmüş və qurudulmuşdur.

2-(((1-(3-bromfenil)etiliden)hidrozo)metil)fenolun rentgen struktur analizi Bruker SMART APEX II CCD difraktometrində ($T = 296 \text{ K}$, $\lambda \text{MoK}\alpha$ şüalanması, grafit monoxromator, φ - və ω -skanerləşmə, $2\theta \text{ max} = 50,6^\circ$) aparılmışdır. Əks olunma intensivliyi SADABS proqramından istifadə etməklə ölçülmüşdür. 16436 difraksiya əks olunması ölçülmüşdür. Müəyyən olunmuşdur ki, ekvivalent əks olunmaların intensivliklərinin orta qiyməti 3328 sərbəst difraksiya əks olunmasına bərabərdir. Reagentin kristal quruluşunun dəqiqləşdirilməsi və izah olunması üçün bu nəticələrdən istifadə edilmişdir.

2-(((1-(3-bromfenil)etiliden)hidrozo)metil)fenolun (R_4) molekulyar quruluşu və kristalların parametrləri təyin edilmişdir və aşağıdakı cədvəldə verilmişdir:

2-(((1-(3-bromfenil)etiliden)hidrozo)metil)fenolun (R_4) rentgen struktur analiz metodu ilə quruluşunun tədqiqi onun $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{BrN}_2\text{O}$ empirik formula və monoklinik sinqoniyaya malik olduğunu göstərmişdir. Tədqiqatın aparıldığı $T=296\text{K}$ temperaturda xananın parametrləri aşağıdakı kimidir: $a=16.315(9) \text{ \AA}$, $b=5.999(3) \text{ \AA}$, $c=14.576(8) \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=107,410^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=1361.2(12) \text{ \AA}^3$. Monokristalın fəza quruluşu $P2_1/c$, $Z = 4$, $\rho(\text{hesablanmış})=1,548 \text{ q/sm}^3$, udma əmsalı (μ) $3,013 \text{ mm}^{-1}$ -dir. Fərqlilik faktorlarının son qiymətləri: $R_1 = 0.1087$, $wR_2 = 0.2485$ ($I > 2\sigma(I)$ ilə 3328 difraksiya əks olunmaları üçün) və $R_1=0,1596$, $wR_2=0,2689$ (bütün sərbəst difraksiya əks olunmaları üçün). Monokristalın ölçüləri: $0.180 \times 0.160 \times 0.160 \text{ mm}^3$.

Reagentin (R_4) quruluşu birbaşa metodla şərh olunmuş, hidrogen olmayan atomlar üçün anizotrop yaxınlaşmada ən kiçik kvadratlar metodu ilə dəqiqləşdirilmişdir. Monokristal monoklinik sinqoniyaya malik olub 2 aromatik həlqədən ibarətdir. Birləşmənin tərkibində Br ionu var. Molekul müstəvi quruluşa malikdir. Quruluşda 1 molekul daxili hidrogen rabitəsi mövcuddur: $\text{H}_1 \dots \text{N}_2$ uzunluğu $1,898 \text{ \AA}$ bərabərdir.

Digər hidrogen atomlarının koordinatları həndəsi mülahizələrdən hesablanmış və “minici” (“наездник”) modeli ilə dəqiqləşdirilmişdir. Bütün hesablamalar SHELXTL proqram paketindən istifadə etməklə həyata keçirilmişdir [137, s.135].

Kristalloqrafik parametrlər (C₁₅ H₁₃ Br N₂ O)

<i>M</i>	317.18
Temperatur, K	296(2)
Dalğa uzunluğu, Å	0,71073
Sinqoniya	Monoklinik
Fəza qrupu	P2 ₁ /c
Xananın ölçüləri, Å ,	a = 16.315(9) E, b = 5.999(3) E, c = 14.576(8)
α, β, γ	$\alpha=90^\circ, \beta=107.410(16)^\circ, \gamma=90^\circ$.
V, Å ³	1361.2(12) Å ³
Z	4
$\rho_{\text{vıç}}, \text{q/sm}^3$	1.548
μ, mm^{-1}	3.013
F (000)	640
h, k, l sərəxəddi	-23<=h<=22, -7<=k<=7, -20<=l<=20
Kristalın ölçüləri, mm ³	0.180 x 0.160 x 0.160 mm ³
Bütün əkslərin sayı	16436
Asılı olmayan əkslərin sayı	0
Əkslərin sayı, (I>2 σ (I))	3328
Təyin edilmiş parametrlərin sayı	209
R-faktor (I>2 σ (I))	R ₁ = 0.1087, wR ₂ = 0.2485
R-faktor (bütün hallarda/hkl)	R ₁ = 0.1596, wR ₂ = 0.2689
GOOF, F2	1.015
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}, \text{e} \cdot \text{Å}^3$	0,906/-0,711

Kompleksdə atomların koordinatı (x10⁴) və istilik parametrləri (Å²x10³).

Atom	X	Y	Z	U _{ekv}
Br(1)	9574(1)	6222(2)	8296(1)	87(1)
N(1)	5206(4)	5194(12)	6424(5)	56(2)
N(2)	4360(4)	4449(12)	5959(5)	59(2)
O(1)	3182(3)	1716(10)	4979(5)	66(2)
C(1)	6688(4)	4235(12)	6936(5)	41(2)

Cədvəl 2.2.6.-n ardı

C(2)	7347(5)	2827(15)	6868(6)	55(2)
C(3)	8211(5)	3405(14)	7280(6)	55(2)
C(4)	8400(5)	5381(15)	7748(5)	55(2)
C(5)	7763(5)	6830(14)	7808(5)	55(2)
C(6)	6909(5)	6237(13)	7414(5)	48(2)
C(7)	5766(4)	3632(13)	6474(5)	45(2)
C(8)	5552(5)	1279(17)	6172(9)	87(3)
C(9)	3770(5)	5854(14)	5961(5)	51(2)
C(10)	2870(5)	5362(13)	5499(5)	47(2)
C(11)	2246(5)	6862(14)	5522(5)	51(2)
C(12)	1366(5)	6404(15)	5125(6)	57(2)
C(13)	1134(5)	4412(17)	4686(6)	64(2)
C(14)	1737(5)	2851(16)	4613(6)	60(2)
C(15)	2618(4)	3349(13)	5031(5)	44(2)

Cədvəl 2.2.7.

Atomlar arası rabitələrin uzunluğu ($\overset{\circ}{A}$) və valent bucaqlarının dərəcəsi (dər)

Rabitə	D	Rabitə	d
Br(1)-C(4)	1.910(8)	C(9)-C(10)	1.451(10)
N(1)-C(7)	1.296(9)	C(10)-C(11)	1.367(10)
N(1)-N(2)	1.416(9)	C(10)-C(15)	1.388(11)
N(2)-C(9)	1.280(9)	C(11)-C(12)	1.405(10)
O(1)-C(15)	1.361(8)	C(12)-C(13)	1.355(12)
C(1)-C(6)	1.381(10)	C(13)-C(14)	1.385(12)
C(1)-C(2)	1.394(10)	C(14)-C(15)	1.415(10)
C(1)-C(7)	1.496(9)		
C(2)-C(3)	1.401(10)		
C(3)-C(4)	1.356(11)		
C(5)-C(6)	1.386(10)		
C(7)-C(8)	1.489(12)		
Bucaq	ω	Bucaq	ω
C(7)-N(1)-N(2)	111.7(7)	C(11)-C(10)-C(15)	118.1(7)

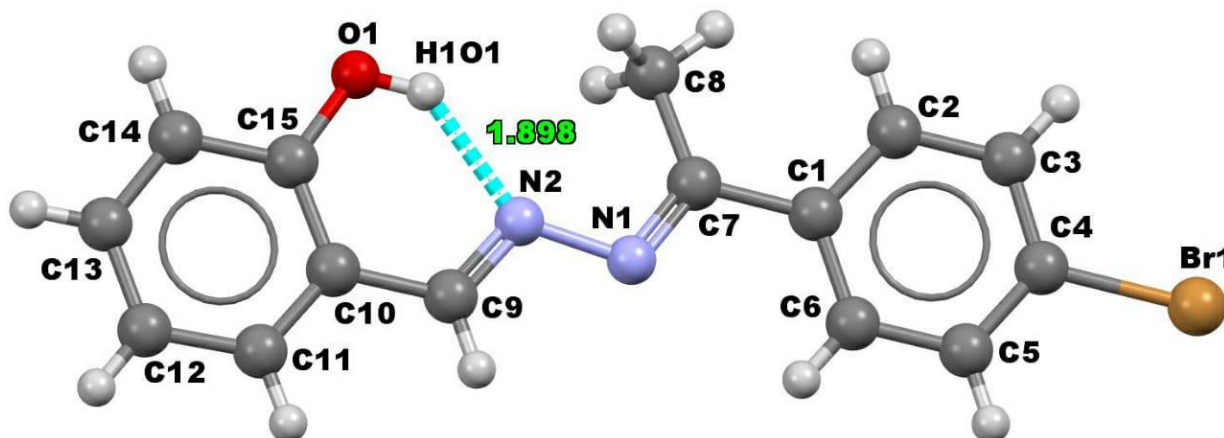
Cədvəl 2.2.7.-n ardı

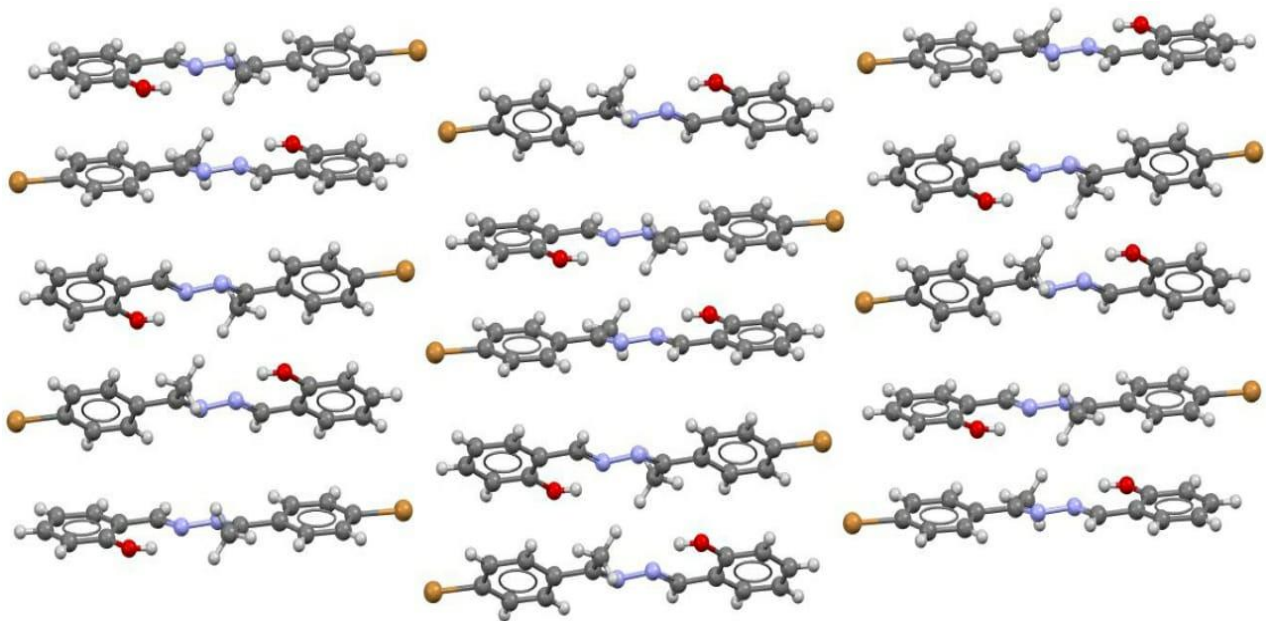
C(9)-N(2)-N(1)	114.6(7)	C(11)-C(10)-C(9)	120.9(7)
C(6)-C(1)-C(2)	118.2(7)	C(15)-C(10)-C(9)	121.1(7)
C(6)-C(1)-C(7)	120.8(6)	C(10)-C(11)-C(12)	122.6(8)
C(2)-C(1)-C(7)	120.9(7)	C(13)-C(12)-C(11)	118.3(7)
C(1)-C(2)-C(3)	121.2(8)	C(12)-C(13)-C(14)	121.8(8)
C(4)-C(3)-C(2)	118.7(7)	C(13)-C(14)-C(15)	118.5(8)
C(3)-C(4)-C(5)	121.5(7)	O(1)-C(15)-C(10)	123.2(6)
C(3)-C(4)-Br(1)	119.3(6)	O(1)-C(15)-C(14)	116.1(7)
C(5)-C(4)-Br(1)	119.2(7)	C(10)-C(15)-C(14)	120.6(7)
C(4)-C(5)-C(6)	119.7(7)		
C(1)-C(6)-C(5)	120.7(7)		
N(1)-C(7)-C(8)	124.7(7)		
N(1)-C(7)-C(1)	116.6(7)		
C(8)-C(7)-C(1)	118.5(6)		
N(2)-C(9)-C(10)	121.4(8)		

Cədvəl 2.2.8.

Reagentin hidrogen rabitənin parametrləri (Å.)

H-rabitənin tipi	D [*] -H	H...A [*]	D...A	∠(D-H...A)
O(1)-H(1O1)...N(2)	0,85	1,90	2.604(9)	139.7

Şəkil 2.4.10. C₁₅ H₁₃ Br N₂ O reagentinin molekulyar quruluşu



Şəkil.2.4.11. Reagentin kristalloqrafik quruluşu.

2.5. pH-metrik titrləmə metodu ilə reagentlərin dissosiasiya sabitlərinin təyini

Üzvi reagentlərin əsas xassələrini xarakterizə edən parametrlərdən biri də onların dissosiasiya sabitidir. Reagentlərin dissosiasiya sabitlərinin qiymətlərini bir-biri ilə müqayisə etməklə, eyni metalla hansı reagentin daha davamlı kompleks birləşmə əmələ gətirməsini əvvəlcədən demək mümkündür. Yəni reagentin dissosiasiya sabitinin mənfi loqarifmasının qiyməti (pK_0) artdıqca onun əmələ gətirdiyi kompleks birləşmənin davamlılıq sabitlərinin qiymətləri artır. Ona görə də, sintez olunan reagentlərin dissosiasiya sabitlərinin qiymətlərinin müəyyən edilməsi vacib məsələlərdən biridir. Bu məqsədlə, pH-metrik titrləmə metodu ilə sintez olunan reagentlərin dissosiasiya sabitlərinin qiymətləri müəyyən edilmişdir. [23, s.244-248, 13, s.452-459] R_3 reagentini çıxmaq şərti ilə qalan reagentlər suda həll olurlar. Ona görə də titrləmə su-spirit mühitində aparılmışdır. Titrləmə zamanı reagentlərin və KOH məhlullarını hazırlamaq üçün su-spirit (3:7) məhlulundan istifadə edilmişdir.

Su-spirt (3:7) qarışığının pH-ı Beyts düsturu vasitəsilə müəyyən edilmişdir. [14, s.212-219]

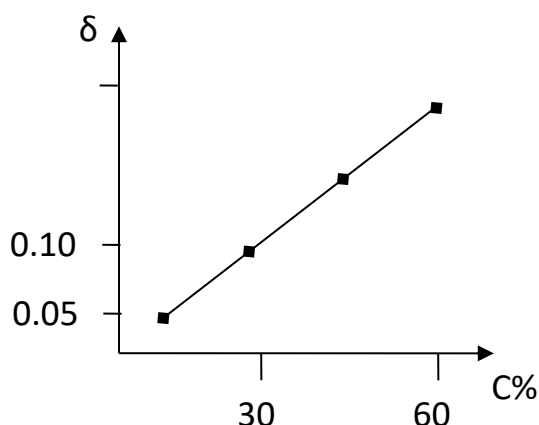
$$pm_H = pH - \bar{E}_d + \lg_m \gamma_H + \lg_s \gamma_H = pH - \delta + \lg_s \gamma_H,$$

$$pa_H \equiv -\lg_s (m_H \cdot \gamma_H) = pH - \bar{E}_d + \lg_m \gamma_H = pH - \delta,$$

$$pa_H = pH - \bar{E}_d$$

Burada, \bar{E}_d -qalıq diffuziya potensialıdır, pH-la ifadə olunur, a_H -qarışıq həlledicilərin standart halına aid edilən hidrogen ionlarının aktivliyi, $\delta = \bar{E}_d - \lg_m \gamma_H$

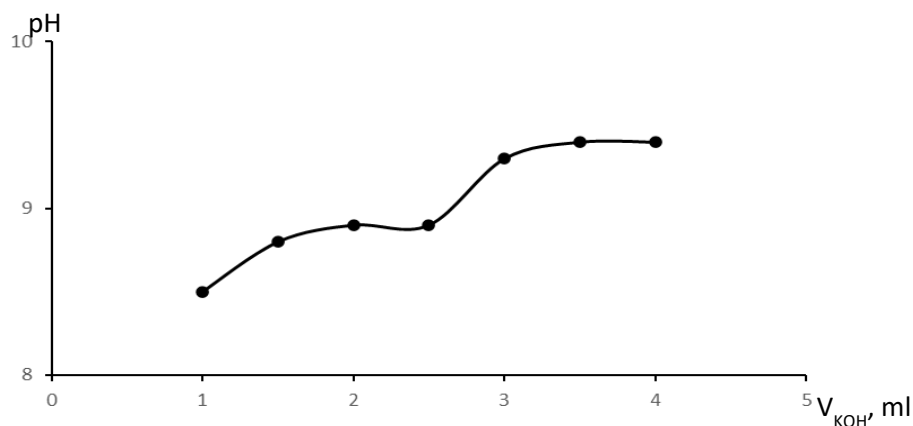
Piknometrik metod əsasında müəyyən edilmişdir ki, su-spirt məhlulunun 3:7 nisbətində spirtin faizi 60%- ə bərabərdir. Həmin faizli qatılıqda pH-ın düzəliş əmsalı şəkildən görüldüyü kimi 0,25-ə bərabərdir. Bu o deməkdir ki, hər bir ölçmədə pH-metrin göstərdiyi qiymətdən 0,25-i çıxmaq lazımdır.



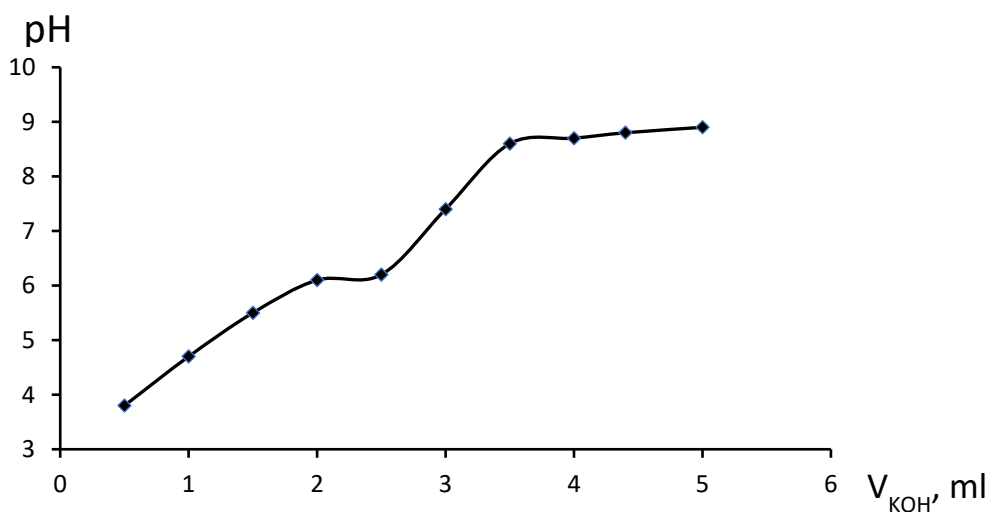
Şəkil 2.5.1. Su-etanol məhlulunda δ -nın spirtin miqdarından asılılığı.

Sintez edilmiş reagentlərin qələvi ilə titrlənməsi aşağıdakı metodika üzrə yerinə yetirilmişdir. Karbon qazından azad edilmiş distillə suyunun etanolla 3:7 nisbətində titrləmək üçün istifadə edilən reagentlər və kalium-hidroksid həll edilir. 50 sm³ həcmli, $1 \cdot 10^{-3}$ M qatılıqlı reagent məhlulu titrləmə kolbasına tökülür və maqnit qarışdırıcı ilə qarışdırmaqla mikropipetkadan hissə-hissə $2 \cdot 10^{-2}$ M qatılıqlı KOH məhlulu əlavə edilir. Titrləmə 25°C temperaturda yerinə yetirilmişdir. Məhlulların ion qüvvəsini stabil ($\mu=0,1$) saxlamaq üçün KOH -ın hesablama nəticəsində alınmış miqdarından yararlanılmışdır.

pH - $V_{\text{əsas}}$ koordinatlarında alınan nəticələrə əsasən titrləmə əyriyə qurulur. Əgər titrləmə əyrisində bir sıçrayış nöqtəsi olarsa, bu titrlənən birləşmənin bir əsaslı, iki sıçrayış nöqtəsi olarsa, iki əsaslı olduğunu göstərir. Şəkil 2.5.2. və 2.5.3.-də titrlənən reagentlərdən R_3 və R_5 reagentlərinin titrləmə əyriyələri göstərilmişdir.



Şəkil. 2.5.2. R_3 reagentinin potensiomətrik titrləmə əyrisi.



Şəkil. 2.5.3. R_5 reagentinin potensiomətrik titrləmə əyrisi.

Bir əsaslı reagentlərin dissosiasiya sabitləri aşağıdakı formula əsasən hesablanmışdır.

$$-\lg K_{dis} = \text{pH} + \lg \frac{[HA]}{[A^-]}$$

$$-\lg K_{dis} = \text{pK}$$

İki əsaslı reagentlərin dissosiasiya sabitləri ən kiçik kvadratlar metodu [13, s. 452-459] və Şvarsenbaxın riyazi metodu vasitəsilə müəyyən edilmişdir [23, s. 244-248].

$$K_1 = \frac{[H^+]\{\alpha C_R + [H^+] - [OH^-]\}}{(1-\alpha)C_R - [H^+] + [OH^-]}; \quad K_2 = \frac{[H^+]\{(\alpha-1)C_R + [H^+] - [OH^-]\}}{(2-\alpha)C_R - [H^+] + [OH^-]}$$

Burada $[H^+]$ - hidrogen ionunun tarazlıq qatılığı, $[OH^-]$ -hidroksid ionlarının tarazlıq qatılığı, C_R -reaktivin ümumi qatılığı, α -neytrallaşma nöqtəsidir. Neytrallaşma nöqtəsi aşağıdakı qayda üzrə hesablanır.

Tutaq ki, $1 \cdot 10^{-3}$ M 50 ml reagentin məhlulunu $2 \cdot 10^{-2}$ M KOH-la titrləyirik. Sistemə 0,5 ml KOH əlavə etdikdə, həmin sistemdə:

Qələvinin ümumi qatılığı:

$$0,50 \cdot 2 \cdot 10^{-2} = 50,50 \cdot X_1$$

Turşunun ümumi qatılığı:

$$50,00 \cdot 10^{-3} = 50,50 \cdot X_2$$

$$50,00 \cdot 10^{-3} = 51,00 \cdot X_2$$

$$a_1 = \frac{x_1}{x_2} = 0,2$$

$$a_2 = \frac{x_1}{x_2} = 0,4$$

$$a_{10} = \frac{x_1}{x_2} = 2,0$$

Bəzi reagentlərin dissosiasiya sabitlərinin qiymətləri aşağıdakı cədvəllərdə vermişdir.

Cədvəl 2.5.1.

(E)-2-hidroksi-3-((2-hidroksibenziliden)(amino)benzolsulfoturşunun (R₃) dissosiasiya sabitinin təyini.

V_{KOH}, ml	a	pH	$[H^+]$	$[OH^-]$	$K_{dis(I)}, K_{dis(II)}$	pK_1, pK_2
0,5	0,20	7,82	$0,15 \cdot 10^{-7}$	$0,66 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-9}$	8,39
1,0	0,40	8,53	$0,29 \cdot 10^{-8}$	$0,34 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-9}$	8,41
1,5	0,60	8,78	$0,17 \cdot 10^{-8}$	$0,6 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-9}$	8,43

Cədvəl 2.5.1.-n ardı

2,0	0,80	8,90	$0,13 \cdot 10^{-8}$	$0,8 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-9}$	8,45
2,5	1,00	8,99	$0,1 \cdot 10^{-8}$	$0,98 \cdot 10^{-5}$	–	$pK_1=8,47 \pm 0,03$
3,0	1,20	9,28	$0,83 \cdot 10^{-9}$	$0,12 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-10}$	9,16
3,5	1,40	9,32	$0,91 \cdot 10^{-9}$	$0,11 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-10}$	9,25
4,0	1,60	9,41	$0,98 \cdot 10^{-9}$	$0,10 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-10}$	9,33
4,5	1,80	9,56	$0,11 \cdot 10^{-8}$	$0,91 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	9,36
5,0	2,00	9,58	$0,12 \cdot 10^{-8}$	$0,83 \cdot 10^{-5}$	–	$pK_2=9,38 \pm 0,03$

Cədvəl 2.5.2.

2-((E)-(((E)-1-piridin-2-il)etiliden)hidrozo)metilfenol (R₁) dissosiasiya sabitinin təyini.

V _{KOH} , ml	<i>a</i>	pH	[H ⁺]	[OH ⁻]	K	pK
0,2	0,04	8,82	$0,15 \cdot 10^{-8}$	$0,66 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-11}$	10,29
0,4	0,08	9,18	$0,66 \cdot 10^{-9}$	$0,15 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-11}$	10,34
0,6	0,12	9,42	$0,38 \cdot 10^{-9}$	$0,26 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-11}$	10,40
0,8	0,16	9,58	$0,26 \cdot 10^{-9}$	$0,38 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-11}$	10,43
1,0	0,20	9,67	$0,21 \cdot 10^{-9}$	$0,47 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-11}$	10,42
1,2	0,24	9,76	$0,17 \cdot 10^{-9}$	$0,58 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-11}$	10,42
1,4	0,40	9,82	$0,15 \cdot 10^{-9}$	$0,66 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-11}$	10,40
1,6	0,60	9,82	$0,15 \cdot 10^{-9}$	$0,66 \cdot 10^{-4}$	–	$pK=10,38 \pm 0,04$

Cədvəl 2.5.3.

3-((E)-2-hidroksibenziliden)hidrozo)indolin-2-onun (R₂) dissosiasiya sabitinin təyini.

V _{KOH} , ml	<i>a</i>	pH	[H ⁺]	[OH ⁻]	K	pK
0,2	0,04	8,2	$0,6 \cdot 10^{-8}$	$0,16 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	9,6
0,4	0,08	8,4	$0,4 \cdot 10^{-8}$	$0,25 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-10}$	9,46
0,6	0,12	8,59	$0,25 \cdot 10^{-8}$	$0,4 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-10}$	9,52
0,8	0,16	8,72	$0,19 \cdot 10^{-8}$	$0,52 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-10}$	9,44
1,0	0,20	8,85	$0,14 \cdot 10^{-8}$	$0,7 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-10}$	9,44
1,2	0,24	8,94	$0,11 \cdot 10^{-8}$	$0,87 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-10}$	9,46
1,4	0,40	9,06	$0,87 \cdot 10^{-9}$	$0,11 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-10}$	9,47
1,6	0,60	9,15	$0,7 \cdot 10^{-9}$	$0,14 \cdot 10^{-4}$	–	$pK=9,48 \pm 0,03$

Cədvəl 2.5.4.

2-(((4nitrofenil)imino)metil)fenolun (R_5) dissosiasiya sabitinin təyini.

V_{KOH} , ml	α	pH	$[\text{H}^+]$	$[\text{OH}^-]$	$K_{\text{dis(I)}}, K_{\text{dis(II)}}$	$\text{p}K_1, \text{p}K_2$
0,5	0,20	3,82	$2,26 \cdot 10^{-4}$	$1,58 \cdot 10^{-11}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$	6,62
1,0	0,40	4,7	$2,29 \cdot 10^{-5}$	$0,34 \cdot 10^{-10}$	$4,3 \cdot 10^{-7}$	6,37
1,5	0,60	5,5	$0,17 \cdot 10^{-6}$	$0,6 \cdot 10^{-5}$	$1,15 \cdot 10^{-7}$	6,94
2,0	0,80	6,1	$0,13 \cdot 10^{-7}$	$0,8 \cdot 10^{-5}$	$7,1 \cdot 10^{-7}$	6,15
2,5	1,00	6,2	$0,1 \cdot 10^{-7}$	$0,98 \cdot 10^{-5}$	–	$\text{p}K_1=6,51 \pm 0,04$
3,0	1,20	7,4	$8,54 \cdot 10^{-8}$	$1,12 \cdot 10^{-7}$	$1,29 \cdot 10^{-9}$	8,99
3,5	1,40	8,6	$1,57 \cdot 10^{-9}$	$0,31 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-9}$	8,56
4,0	1,60	8,7	$0,15 \cdot 10^{-9}$	$2,67 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-9}$	8,62
4,5	1,80	8,8	$0,17 \cdot 10^{-9}$	$4,4 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-9}$	8,41
5,0	2,00	8,9	$0,13 \cdot 10^{-9}$	$4,53 \cdot 10^{-6}$	–	$\text{p}K_2=8,63 \pm 0,03$

Cədvəl 2.5.5.

2-(((1-(3-bromfenil) etiliden) hidrozo) metil) fenolun (R_4) dissosiasiya sabitinin təyini.

V_{KOH} , ml	α	pH	$[\text{H}^+]$	$[\text{OH}^-]$	K	pK
0,2	0,04	7,52	$6,96 \cdot 10^{-8}$	$0,16 \cdot 10^{-7}$	$5,52 \cdot 10^{-10}$	9,26
0,4	0,08	7,97	$8,24 \cdot 10^{-8}$	$0,25 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-10}$	9,74
0,6	0,12	8,11	$2,29 \cdot 10^{-9}$	$0,4 \cdot 10^{-6}$	$1,28 \cdot 10^{-10}$	9,89
0,8	0,16	8,69	$0,13 \cdot 10^{-9}$	$0,52 \cdot 10^{-6}$	$1,06 \cdot 10^{-10}$	9,97
1,0	0,20	8,95	$5,28 \cdot 10^{-9}$	$0,7 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-10}$	9,6
1,2	0,24	9,14	$3,06 \cdot 10^{-9}$	$0,87 \cdot 10^{-5}$	$3,65 \cdot 10^{-10}$	9,44
1,4	0,40	9,26	$2,98 \cdot 10^{-9}$	$0,11 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-10}$	9,85
1,6	0,60	9,3	$1,47 \cdot 10^{-9}$	$0,14 \cdot 10^{-5}$	–	$\text{p}K=9,66 \pm 0,02$

Reagentlərin dissosiasiya sabitlərinin qiymətləri cədvəl 2.5.6.-də verilmişdir.

R₁ – R₅ reagentlərin dissosiasiya sabitlərinin qiymətləri

	pK ₁	pK ₂
R ₁	10,72± 0,06	
R ₂	9,48± 0,03	
R ₃	8,47± 0,03	9,38± 0,04
R ₄	9,66± 0,02	
R ₅	6,51± 0,04	8,63± 0,03

Cədvəldən göründüyü kimi istifadə edilmiş reagentlərdən üçü (R₁, R₂, R₄) birəsaslı, ikisi ikiəsaslıdır. (R₃, R₅)

Cədvəldən göründüyü kimi istifadə edilmiş reagentlərdən üçü (R₁, R₂, R₄) birəsaslı, ikisi ikiəsaslıdır. (R₃, R₅)

Biz hesab edirik ki, (E)-2-hidroksi-3-((2-hidroksibenziliden)(amino)-benzolsulfoturşu (R₃) və 2-(((4nitrofenil)imino)metil)fenolda (R₅) pK₁ aminofenol hissəsindəki hidrosil qrupundan, pK₂ isə müvafiq şəkildə salisil aldehidi hissəsindəki hidrosil qrupundan, H⁺ ionlarının ayrılma hadisəsini səciyyələndirir. Daxil edilmiş elektroakseptor qruplar (–SO₃H, –NO₂) molekulun aromatik hissəsində orto- vəziyyətdə yerləşən –OH-da hidrogen ionunun mütəhərrikliyini artırır.

Metalın reagentin hansı forması ilə kompleksmələgəlmə reaksiyasına girdiyini dəqiqləşdirmək məqsədilə bilinən tənliklərdən istifadə etməklə, (E)-2-hidroksi-3-((2-hidroksibenziliden)(amino)-benzolsulfoturşu (R₃) və 2-(((4nitrofenil)imino)metil)fenolun (R₅) dissosiasiya sabitlərinin qiymətinə əsasən onların molekulyar və dissosiasiya etmiş formalarının mol hissələri hesablanmış (cədvəl 2.5.7. və cədvəl 2.5.8.) və məhlulda paylanma diaqramı qurulmuşdur (şək. 2.5.4. və şək. 2.5.5.):

İkiəsaslı reagentlərin paylanma diaqramları aşağıdakı düsturların köməyi ilə qurulmuşdur:

$$\alpha_{H_2R} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{H_2R} [H^+] + K_{H_2R} K_{HR^-}};$$

$$\alpha_{HR^-} = \frac{K_{H_2R} [H^+]}{[H^+]^2 + K_{H_2R} [H^+] + K_{H_2R} K_{HR^-}};$$

$$\alpha_{R^{2-}} = \frac{K_{H_2R} K_{HR^-}}{[H^+]^2 + K_{H_2R} [H^+] + K_{H_2R} K_{HR^-}}$$

Cədvəl 2.5.7.

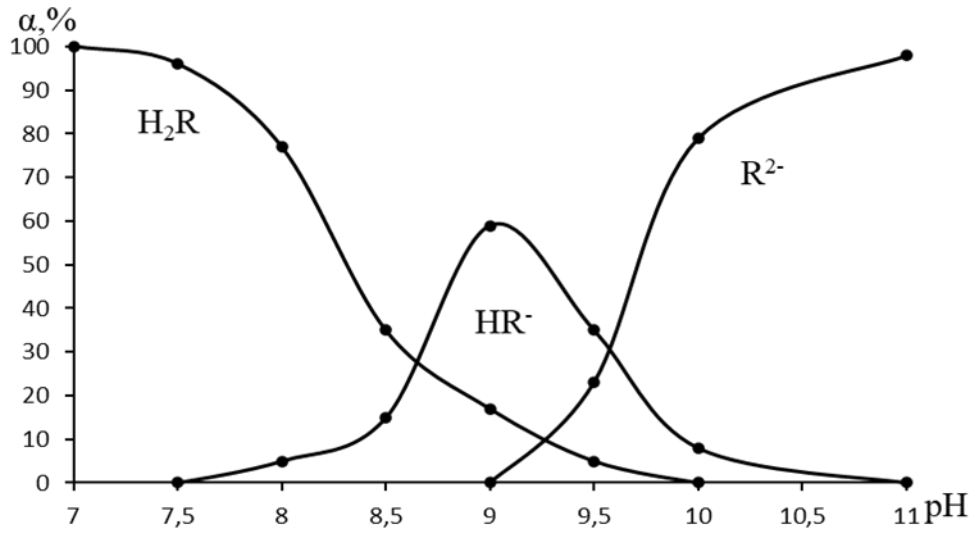
Müxtəlif pH-da R₃-ün molekulyar və ion formalarının mol hissələri

pH	7	8	9	10	11
α_{H_3R}	100	77	17	0	0
$\alpha_{HR^{2-}}$	0	7	59	20	2
$\alpha_{R^{3-}}$	0	0	23	79	100

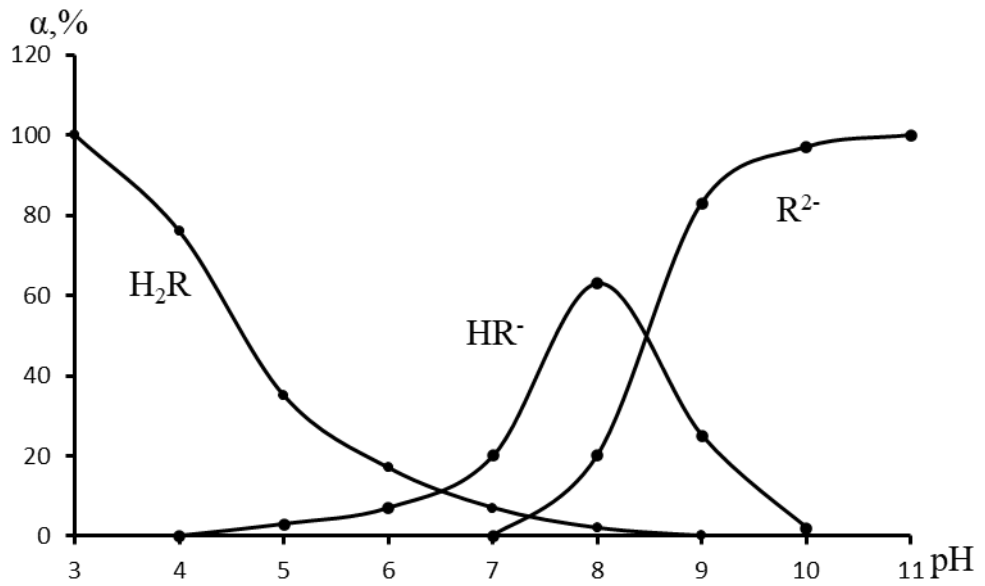
Cədvəl 2.5.8.

Müxtəlif pH-da R₅-in molekulyar və ion formalarının mol hissələri

pH	3	4	5	6	7	8	9	10	11
α_{H_3R}	100	76	35	17	7	2	0		
$\alpha_{HR^{2-}}$	0,02	3	7	20	63	25	2	0	
$\alpha_{R^{3-}}$					0	20	83	97	100



Şəkil. 2.5.4. R₃ reagentinin məhlulda paylanma diaqramı.



Şəkil. 2.5.5. R₅ reagentinin məhlulda paylanma diaqramı.

Şəkil 2.5.4.-də pH 8,47 və pH 9,38 qiymətlərində, şəkil 2.5.5.-də isə pH 6,51 və pH 8,63 qiymətlərində əyrilər kəsişir və bu kəsişmə nöqtələri pK-nın qiymətlərinə (R₃ üçün pK₁=8,47; pK₂=9,38, R₅ üçün isə pK₁=6,51; pK₂=8,63) uyğun gəlir.

II FƏSLİN XÜLASƏSİ

Bu fəsil dissertasiya işində istifadə olunmuş cihazlar, metal, reagent və üçüncü komponentlərin məhlullarının hazırlanması, reagentlərin sintezi, onların quruluş və xassələrinin öyrənilməsinə həsr edilmişdir.

II fəsildə ədəbiyyatdan məlum olan metodika üzrə 5 üzvi reagentdən - hidrazonlar əsasında sintez olunmuş - 2-((E)-(((E)-1-piridin-2-il)etiliden)hidrozono)metilfenol (R_1), 3-((E)-2-hidroksibenziliden)hidrozo)indolin-2-on (R_2), 2-(((1-(3-bromfenil)etiliden)hidrozono)metil)fenol (R_4) və aromatik aminlər əsasında sintez olunmuş - (E)-2-hidroksi-3-((2-hidroksibenziliden)(amino)-benzolsulfoturşu (R_3), 2-(((4nitrofenil)imino)metil)fenoldan (R_5) istifadə olunmuşdur.

Təqdim olunan işdə müxtəlifliqəndli komplekslərin alınması məqsədilə üçüncü komponent kimi kation tip səthi-aktiv maddələrdən (KSAM) – setilpiridin xlorid (SPCl), setilpiridin bromid (SPBr) və setiltrimetilammonium bromid (STMABr), qeyri-ionogen səthi-aktiv maddə - triton X-114, hidrofob aminlər və digər azotlu birləşmələrdən - difenilquanidin, trifenilquanidin, 4-aminoantipirin, diantipirilmetan, diantipirilfenilmetan, diantipirilpropilmetan, 8-oksixinolinin məhlullarından istifadə edilmişdir.

Sintez edilmiş reagentlərin quruluş və xassələri rentgen quruluş analiz, NMR, İQ-spektroskopiya metodları ilə identifikasiya edilmiş, təmizliyi isə kağız xromatoqrafiyası metodu ilə yoxlanılmışdır.

Reagentlərin hamısının quruluşu NMR və İQ-spektroskopiya analiz metodu ilə tədqiq edilmiş, 3-((E)-2-hidroksibenziliden)hidrozo)indolin-2-on (R_2) və 2-(((1-(3-bromfenil)etiliden)-hidrozono)metil)fenol (R_4) reagentlərinin isə RQA metodu ilə molekulyar və kristalloqrafik quruluşları müəyyən edilmişdir.

R_2 və R_4 reagentlərinin monokristalları onların etanolda iki qat yenidən kristallaşdırılması ilə alınmışdır. Hər iki reaktivin monokristalının kristalloqrafik parametrləri, molekullarında rabitələrin uzunluğu, valent bucaqları və torsion bucaqları müəyyən edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, R_2 reagenti rombik, R_4 reagenti isə monoklinik sinqoniyaya malikdir. R_2 reagentinin mümkün olan izomerlərindən ancaq

3-(((E)-2-hidroksibenziliden)indolin-2-on izomerinin alınması molekul daxili hidrogen rabitələrinin $N\cdots H-O$ (1.730 Å) və $=O\cdots HO$ (2.337 Å) mövcudluğu ilə əlaqədardır və bu isə onun bir əsaslı bidentat liqand kimi (azometindəki azot, amid qrupunun oksigeni və salisil aldehydinin hidroksil qruplarının eyni istiqamətdə olması) metal ionları ilə asanlıqla koordinasiyaya girərək kompleksin alınmasına şərait yaradır. R_4 reagentinin monokristalında $O-H\cdots N$ tip molekul daxili hidrogen rabitəsi yaranır.

pH-metrik titrləmə metodu ilə su-spirt mühitində sintez edilmiş reagentlər titrlənərək dissosiasiya sabitlərinin qiymətləri müəyyən edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, sintez edilmiş reagentlərdən ikisi ikiəsaslı (R_3, R_5), qalanları isə birəsaslı (R_1, R_2, R_4) zəif üzvi turşulardır. R_3 və R_5 reagentləri ikiəsaslı turşular olduğu üçün onların mərhələli dissosiasiya sabitləri (pK_1 və pK_2), R_1, R_2 , və R_4 reagentləri birəsaslı turşular olduğu üçün isə bir dissosiasiya sabiti (pK) təyin edilmişdir.

R_3 və R_5 reagentlərində pK_1 aminofenol hissəsindəki hidroksil qrupundan, pK_2 isə müvafiq şəkildə salisil aldehydi hissəsindəki hidroksil qrupundan, H^+ ionlarının ayrılma hadisəsini səciyyələndirir. Daxil edilmiş elektroakseptor qruplar ($-SO_3H, -NO_2$) molekulun aromatik hissəsində orto- vəziyyətdə yerləşən $-OH$ qrupundakı hidrogen ionunun mütəhərriqliyini artırır.

pH-dan asılı olaraq, reagentlərin hansı ion formasında olduğunu müəyyən etmək üçün paylanma diaqramları qurulmuşdur. Metalın reagentin hansı formada kompleksəmələgəlmə reaksiyasına girdiyini dəqiqləşdirmək məqsədilə bilinən düsturlardan istifadə olunmaqla, reagentin dissosiasiya sabitlərinin qiymətinə ($pK_1=8,47$; $pK_2=9,38$ və $pK_1=6,51$; $pK_2=8,63$) uyğun şəkildə onun molekulyar və dissosiasiya etmiş formalarının mol hissələri müəyyən olunmuş və məhlulda paylanma diaqramı qurulmuşdur.

Göründüyü kimi, R_3 reagenti mühitin pH-dan asılı olaraq, üç formada – molekulyar (H_2R) və iki ion formasında (HR^- , R^{2-}) olur. R_3 reagenti neytral pH-a qədər ($pH=7,5$) molekulyar formada olur, pH-ın sonrakı qiymətlərində isə dissosiasiya edərək, anion formalarına keçir. R_5 reagenti də mühitin pH-dan asılı olaraq, üç formada – molekulyar (H_2R) və iki ion formasında (HR^- , R^{2-}) olur. R_5 reagenti turş mühitdə ($pH=3$) molekulyar formada olur, pH-ın sonrakı qiymətlərində isə dissosiasiya edərək,

anion formalarına keçir. Birəsaslı R_1 , R_2 , və R_4 reagentləri isə mühitin pH-dan asılı olaraq, iki formada – molekulyar (HR) və ion formasında (R^-) olur.

III FƏSİL

REAGENTLƏRİN DƏMİR(III) VƏ MİS(II) İLƏ KOMPLEKS ƏMƏLƏ GƏTİRMƏSİNİN MÜXTƏLİF FİZİKİ–KİMYƏVİ ANALİZ METODLAR İLƏ TƏDQIQI

3.1. Potensiometrik titrləmə metodu ilə tədqiq edilən reagentlərin bəzi metallarla əmələ gətirdikləri komplekslərin davamlılıq sabitlərinin təyini.

Fotometrik analiz metodu ilə metalları təyin etmək üçün üzvi reagentlərdən geniş istifadə edilir. Bu reagentlər içərisində xelat əmələ gətirən üzvi reagentlər xüsusi əhəmiyyətə malikdir. Bu sinif üzvi reagentlər metal ionu ilə tsiklik birləşmə əmələ gətirir. Bu zaman liqandın tərkibində ən azı iki atom metal ionu ilə birləşərək, tsiklik birləşmə əmələ gətirir. Bu tip tsiklik kompleks birləşmələr yüksək davamlılığa malik olurlar.

Ona görə də analitik kimyada yeni üzvi reagentlərin metal ionları ilə əmələ gətirdikləri kompleks birləşmələrin davamlılığının öyrənilməsi vacib problemlərdən biridir. Kompleks birləşmələrin davamlılıq sabitlərinin qiymətini müəyyən etməklə, onların analitik xassələrini əvvəlcədən proqnozlaşdırmaq olar.

Davamlılıq sabitini öyrənməklə, digər kompleksəmələgətiricilər iştirakında kompleksəmələgəlmə reaksiyasının nə dərəcədə seçici olmasını bilmək olar. Məlumdur ki, davamlılıq sabiti yüksək olan kompleks birləşmələrin analitik xarakteristikaları da yüksək olur. Kompleks birləşmələrin davamlılığını təyin etmək üçün bir çox metodlardan istifadə olunur. Bu metodlar içərisində ekspressliyi və sadəliyi ilə xarakterizə olunan pH-metrik titrləmə metodu daha geniş tətbiq olunur.

Tədqiqat zamanı $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ duzlarının məhlulları hesablanmış nümunə çəkilərinin distillə suyunda həll olunaraq hazırlanmışdır. Reagentlərin (R_1 , R_2 , R_3 , R_4 və R_5) isə su - spirt qarışığından ibarət məhlullarından istifadə olunmuşdur.

İstifadə olunmuş məhlulların pH-ı da Beyts tənliyinə əsasən müəyyən edilmişdir. 50 ml həcmə malik $2 \times 10^{-3} \text{M}$ qatılıqlı reagent və metalın $2 \times 10^{-3} \text{M}$ məhlulları titrləmə kolbasına tökülür və maqnit qarışdırıcı ilə qarışdırmaqla mikropipetkadan hissə-hissə $8 \cdot 10^{-2} \text{M}$ qatılıqlı kalium-hidroksid məhlulu əlavə edilərək, potensiometrlik titrləmə aparılmışdır. Məhlulların ion qüvvəsini sabit ($\mu=0,1 \text{ mol/l}$) saxlamaq üçün KCl-in hesablanmış miqdarından [17, s.146-147] istifadə edilmişdir. Reagentlərin bəzi metallarla əmələ gətirdikləri komplekslərin davamlılıq sabitləri isə Martel və Çaberağın riyazi metodu [95, s.5052-5056] ilə müəyyən edilmişdir:

$$[L^{2-}] = \frac{(2-a) \cdot C_R - [H^+] + [OH^-]}{[H^+] \cdot K_1 + 2[H^+]^2 \cdot K_1 \cdot K_2}$$

$$\alpha_L = 1 + [H^+] \cdot K_1 + [H^+]^2 \cdot K_1 \cdot K_2$$

$$k = \frac{C_R - [L^{2-}] \cdot \alpha_L}{[L^{2-}]^2 \alpha_L}$$

burada, C_R -liqandın məhlulda ümumi qatılığı, $[L^{2-}]$ - liqandın tarazlıq qatılığı, K_1 və K_2 reagentin tarazlıq sabitləri, $C_R = C_{Me} = 2 \times 10^{-3} \text{M}$, $M:R=1:2$, n -əmələgəlmə funksiyası (bir metal atomu ilə birləşmiş liqand molekullarının sayı), a -neytrallaşma nöqtəsidir.

Məlumdur ki, komplekslərin davamlılıqları mərkəzi atomun təbiəti, onun dövrü sistemdə mövqeyi, yükü və liqandın tərkibi, quruluşu, xassələrindən asılıdır. Komplekslərin davamlılıqları hər şeydən əvvəl mərkəzi atomların energetik elektron səviyyələrində liqandların təsiri ilə baş verən dəyişikliklərdən asılıdır.

Hidrazon və aromatik aminlər əsasında sintez edilmiş reagentlərin bir sıra metallarla əmələ gətirdikləri komplekslərin davamlılıq sabitləri cədvəl 3.1.1.-də verilmişdir.

Metalların reagentlərlə əmələ gətirdikləri komplekslərin davamlılıq sabitləri

Reagent	Fe ³⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Cd ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺
R ₁	7,92±0,03	7,81±0,04	7,44±0,03	7,16±0,04	6,53±0,03	6,38±0,02	6,26±0,01
R ₂	9,23±0,04	7,12±0,05	6,45±0,04	6,24±0,06	5,75±0,06	5,35±0,05	5,16±0,04
R ₃	7,12±0,02	6,64±0,04	6,28±0,05	5,87±0,02	5,58±0,03	5,28±0,03	5,44±0,02
R ₄	7,82±0,04	7,62±0,03	7,46±0,01	6,85±0,03	6,60±0,02	6,41±0,04	7,30±0,05
R ₅	7,55±0,03	7,32±0,05	6,62±0,05	6,72±0,03	5,54±0,04	5,63±0,04	6,34±0,02

Potensiometrik titrləmənin nəticələrindən (cədvəl 3.1) göründüyü kimi R₁-R₅ reagentlərinin komplekslərinin davamlılığının dəyişməsi verilən qayda üzrədir:

R₁: Fe>Cu>Ni>Co>Zn>Cd>Mn>Mg>Ca

R₂: Fe>Cu>Ni>Co>Zn>Cd >Mn>Mg>Ca

R₃: Fe>Cu>Ni>Co>Zn>Cd >Mn>Mg>Ca

R₄: Fe>Cu>Ni>Co>Zn>Cd >Mn>Mg>Ca

R₅: Fe>Cu>Ni>Co>Zn>Cd >Mn>Mg>Ca

Komplekslərin davamlılığının yuxarıda verilən şəkildə dəyişməsi metalın təbiəti (dövri sistemdə mövqeyi, ion radiusu, ionlaşma potensialı, çökmə pH-ı, və s.) və reagentlərin tərkibindəki funksional qruplarının mənfi induktiv effektləri ilə əlaqədardır. Məlumdur ki, reagentlərin funksional qruplarının mənfi induktiv effekti azaldıqca onların metal ionları ilə əmələ gətirdikləri komplekslərin davamlılığı artır.

Cədvəl 3.1-dən göründüyü kimi, R₁-R₅ reagentlərinin hər birinin digər metal ionları ilə əmələ gətirdiyi komplekslərlə müqayisədə Fe(III) ilə əmələ gətirdiyi komplekslər daha yüksək davamlılıqla xarakterizə olunurlar. Bu nəticə isə R₁-R₅ reagentlərindən istifadə etməklə, dəmirin(III) müxtəlif mürəkkəb obyektlərdə (yəni digər ionların iştirakında) seçici təyini həyata keçirməyə imkan verir.

Nümunə kimi Mn(II)-in R₃ ilə kompleksinin davamlılıq sabiti aşağıdakı kimi hesablanmışdır:

$$[L^{2-}] = \frac{(2-a) \cdot C_{H_2L} - [H^+] + [OH^-]}{[H^+] \cdot K_1 + 2[H^+]^2 \cdot K_1 \cdot K_2}$$

$$\alpha_{L(H)} = 1 + [H^+] \cdot K_1 + [H^+]^2 \cdot K_1 \cdot K_2'$$

$$k = \frac{C_{H_2L} - [L^{2-}] \cdot \alpha_{L(H)}}{[L^{2-}]^2 \alpha_{L(H)}}$$

$$C_{Mn} = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$C_{HL} = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

HL⁻ ($K_1^1 = 1/K_2$ və $K_2^2 = 1/K_1$) və a neytrallaşma nöqtəsidir.

Dissosiasiya sabitləri:

$$pK_1 = 8,47 \rightarrow K_1 = 3,38 \times 10^{-9}$$

$$pK_2 = 9,38 \rightarrow K_2 = 3,96 \times 10^{-10}$$

Protonlaşma sabitləri:

$$K_1' = 1/K_2 = 1/3,96 \times 10^{-10} = 2,5 \times 10^9 \text{ M və}$$

$$K_2' = 1/K_1 = 1/3,38 \times 10^{-9} = 3 \times 10^8 \text{ M}$$

Təcrübə aşağıdakı kimi aparılmışdır.

$2 \times 10^{-3} \text{ M}$ 50 ml H_2L və $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ Cd^{2+} məhlulu $8 \times 10^{-2} \text{ M}$ KOH məhlulu ilə titrlənir.

a) 0,50 ml $8 \times 10^{-2} \text{ M}$ KOH məhlulunu 50,0 ml $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ Cd^{2+} və H_2L məhluluna əlavə edirik. Bu zaman pH-ın qiyməti dəyişir.

$$pH = 7,71 \quad [H^+] = 0,19 \times 10^{-7} \text{ və } [OH^-] = 0,51 \times 10^{-6} \text{ M.}$$

KOH-ın ümumi qatılığı:

$$0,50 \text{ ml } 8 \times 10^{-2} \text{ M} = 50,5 \text{ ml } X_1 \text{ M} \rightarrow x_1 = 7,92 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$Cd^{2+} + H_2L$ ümumi qatılığı:

$$50,0 \text{ ml } 2 \times 10^{-3} \text{ M} = 50,5 \text{ ml } X_2 \text{ M} \rightarrow x_2 = 1,98 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{Neytrallaşma nöqtəsi: } a = \frac{x_1}{x_2} = \frac{7,92 \cdot 10^{-4}}{1,98 \cdot 10^{-3}} = 0,40$$

$$[L^{2-}] = \frac{(2-a) \cdot C_{H_2L} - [H^+] + [OH^-]}{[H^+] \cdot K_1 + 2[H^+]^2 \cdot K_1' \cdot K_2'}$$

$$\frac{\{(2-0,4) \cdot 2 \cdot 10^{-3} - 0,19 \cdot 10^{-7} + 0,51 \cdot 10^{-6}\}}{0,19 \cdot 10^{-7} \cdot 2,5 \cdot 10^9 + 2(0,19 \cdot 10^{-7})^2 \cdot 2,5 \cdot 10^9 \cdot 3 \cdot 10^8} = 5,43 \cdot 10^{-6} M$$

$$\alpha_{L(H)} = 1 + [H^+] \cdot K_1' + [H^+]^2 \cdot K_1' \cdot K_2' = 1 + 0,19 \cdot 10^{-7} \cdot 2,5 \cdot 10^9 + (0,19 \cdot 10^{-7})^2 \cdot$$

$$\cdot 2,5 \cdot 10^9 \cdot 3 \cdot 10^8 = 0,32 \cdot 10^3$$

$$k = \frac{2 \cdot 10^{-3} - 5,43 \cdot 10^{-6} \cdot 0,32 \cdot 10^3}{(5,43 \cdot 10^{-6})^2 \cdot 0,32 \cdot 10^3} = 0,28 \cdot 10^5 \rightarrow \log k = 5,58$$

b) 1,00ml $10^{-2} M$ KOH məhlulunu 50 ml $2 \times 10^{-3} M$ Cd^{2+} və H_2L məhluluna əlavə etdikdən sonra $pH=7,90$ olur. $pH 7,90=[H^+] \rightarrow 0,13 \times 10^{-7}$ və $[OH^-] = 0,8 \times 10^{-6} M$.

KOH-ın ümumi qatılığı:

$$1,00 \text{ ml } 8 \times 10^{-2} M = 51,0 \text{ ml } X_1 M \rightarrow x_1 = 1,57 \times 10^{-3} M$$

$Cd^{2+} + H_2L$ ümumi qatılığı:

$$50,0 \text{ ml } 2 \times 10^{-3} M = 51,0 \text{ ml } X_2 M \rightarrow x_2 = 1,96 \times 10^{-3} M$$

Neytrallaşma nöqtəsi:

$$a = \frac{x_1}{x_2} = \frac{1,57 \cdot 10^{-3}}{1,96 \cdot 10^{-3}} = 0,80$$

$$[L^{2-}] = \frac{(2-a) \cdot C_{H_2L} - [H^+] + [OH^-]}{[H^+] \cdot K_1 + 2[H^+]^2 \cdot K_1' \cdot K_2'}$$

$$\frac{\{(2-0,8) \cdot 2 \cdot 10^{-3} - 0,13 \cdot 10^{-7} + 0,8 \cdot 10^{-6}\}}{0,13 \cdot 10^{-7} \cdot 2,5 \cdot 10^9 + 2(0,13 \cdot 10^{-7})^2 \cdot 2,5 \cdot 10^9 \cdot 3 \cdot 10^8} = 8,5 \cdot 10^{-6} M$$

$$\alpha_{L(H)} = 1 + [H^+] \cdot K_1' + [H^+]^2 \cdot K_1' \cdot K_2' = 1 + 0,13 \cdot 10^{-7} \cdot 2,5 \cdot 10^9 + (0,13 \cdot 10^{-7})^2 \cdot$$

$$\cdot 2,5 \cdot 10^9 \cdot 3 \cdot 10^8 = 0,16 \cdot 10^3$$

$$k = \frac{2 \cdot 10^{-3} - 8,5 \cdot 10^{-6} \cdot 0,16 \cdot 10^3}{(8,5 \cdot 10^{-6})^2 \cdot 0,16 \cdot 10^3} = 0,53 \cdot 10^5 \rightarrow \log k = 5,58$$

Hesablama bu şəkildə davam etdirilir.

Tədqiq olunan komponentlərin davamlılıq sabitləri də eyni qayda üzrə hesablanmışdır.

Cədvəl 3.1.2.

Cd (II) R₃ reagenti ilə kompleksinin davamlılıq sabitinin hesablanması.

V _{KOH}	α	pH	[H ⁺], M	[OH ⁻]	[L ²⁻], M	$\alpha_{L(H)}$	lgK
0,50	0,40	7,71	$0,19 \times 10^{-7}$	$0,51 \times 10^{-6}$	$5,43 \times 10^{-6}$	$0,32 \times 10^3$	5,58
1,00	0,80	7,90	$0,13 \times 10^{-7}$	$0,8 \times 10^{-6}$	$8,5 \times 10^{-6}$	$0,16 \times 10^3$	5,58
1,50	1,20	8,06	$0,87 \times 10^{-8}$	$0,11 \times 10^{-5}$	$6,4 \times 10^{-5}$	$1,53 \times 10^4$	5,54
2,00	1,60	8,21	$0,6 \times 10^{-8}$	$0,16 \times 10^{-6}$	$4,34 \times 10^{-5}$	$3,16 \times 10^4$	5,56
2,50	2,00	8,53	$0,29 \times 10^{-8}$	$0,34 \times 10^{-5}$			

3.2. Dəmir(III) və misin(II) sintez edilmiş reagentlərlə əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrin elektrik keçiriciliyinin konduktometrik analiz metodu ilə öyrənilməsi

Elektrik keçiriciliyi elektrolit məhlullarının mühüm fiziki xassələrindən biridir. Elektrik keçiriciliyi elektrik gərginliyinin təsiri ilə məhlulun elektrik cərəyanını keçirmək qabiliyyətini xarakterizə edir. O, elektrolit məhlulunun təbiətindən, yükündən, onların hərəkət sürətindən, ionların qatılığından və s. asılıdır. Məhlulların elektrik keçiriciliyinin ölçülməsi onların bir sıra xassələrinin öyrənilməsinə imkan verir. Bu məqsədlə, konduktometrik analiz metodundan istifadə edilir. Kompleks əmələgəlmə reaksiyalarının tədqiqində bu metod geniş tətbiq olunur [75, s.95-130, 55, s.113, 63, s.156-158].

Bu metod vasitəsilə kompleksəmələgəlmə reaksiyaları adətən su və bufer sistemdə titrlənməklə tədqiq edilir. Kompleks birləşmələrin elektrik keçiriciliyinin qiymətini bilməklə onların bir-birinə nəzərən davamlılıqları haqqında fikir söyləmək olur.

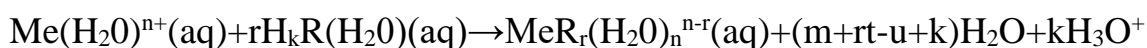
Təcrübədən alınan nəticələrə əsasən müəyyən edilmişdir, konduktometrik titrləməni bufer sistemdə apardıqda sistemin xüsusi elektrik keçiriciliyi azalır. Bu əsasən kompleksəmələgəlmə reaksiyası zamanı ayrılan hərəkətli hidroksonium ionlarının bufer məhlulu tərəfindən tutulması və mütəhərrik metal ionlarının

kompleksin tərkibinə keçməsiylə izah olunur. Konduktometrik titrləməni su mühitində apardıqda isə kompleksəmələgəlmə reaksiyası zamanı H^+ ionlarının ayrılması nəticəsində xüsusi elektrik keçiriciliyi yüksəlir.

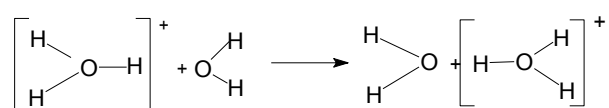
Buradan belə nəticə çıxır ki, sulu məhlulda kompleksəmələgəlmə reaksiyası zamanı nə qədər çox proton (yəni H_3O^+) ayrılarsa, həmin məhlulun xüsusi elektrik keçiriciliyi daha çox olmalıdır. Su mühitində kompleks birləşmə nə qədər çox davamlı olarsa, həmin kompleksin kompleksəmələgəlmə reaksiyası zamanı sistemin xüsusi elektrik keçiriciliyi daha yüksək olur. Yəni, su mühitində xüsusi elektrik keçiriciliyinin qiyməti kompleks birləşmənin davamlılığı ilə düz mütənasibdir.

Buna əsasən su mühitində konduktometrik titrləmə zamanı yüksək xüsusi elektrik keçiriciliyi ilə xarakterizə olunan kompleksəmələgəlmə reaksiyasının daha geniş analitik imkanlara malik olacağını qabaqcadan söyləyə bilərik.

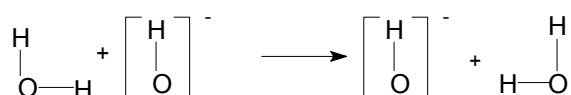
Qabaqcadan görülən işdə göstərilir ki, sistemin xüsusi elektrik keçiriciliyinin artması aşağıda göstərilən kompleksəmələgəlmə reaksiyası ilə əlaqədardır.



Bildiyimiz kimi, hidroksonium (H_3O^+) və hidroksil (OH^-) ionları yaxşı hərəkətililiklərlə səciyyələnirlər. Bu proses elektrik keçiriciliyinin estafet keçiriciliyi mexanizmi vasitəsilə şərh edilir. Estafet mexanizminin qaydasına görə çox hərəkətli hissəcik olan proton (H^+) elektrik sahəsində bir sıra su molekullarından digərinə keçərək, H_3O^+ ionun yüksək hərəkətililiyi üçün şərait yaradır:



Hidroksil ionun yüksək mütəhərriqliyi isə aşağıda göstərilən estafet mexanizmi ilə izah olunur:



H_3O^+ ionun mütəhərriqliyinin OH^- ionuna nisbətən yüksək olması protonun su molekulu ilə H_3O^+ ionu ilə müqayisədə daha davamlı rabitə əmələ gətirməsi ilə izah olunur.

3-((E)-2-hidroksibenziliden)hidrozo)indolin-2-on (R_2) və (E)-2-hidroksi-3-((2-hidroksibenziliden)(amino)-benzolsulfoturşunun (R_3) bəzi metallarla əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrin xüsusi elektrik keçiriciliyinin qiyməti müəyyən edilmişdir. Konduktometrik titrləmə zamanı metalların kimyəvi təmiz $FeCl_3 \times 6H_2O$, $CuSO_4 \times 5H_2O$, $NiSO_4 \times 7H_2O$, $CoSO_4 \times 7H_2O$, $Cd(NO_3)_2 \times 4H_2O$, $ZnSO_4 \times 7H_2O$, $MnCl_2 \times 4H_2O$, $MgSO_4 \times 7H_2O$, $Ca(NO_3)_2 \times 4H_2O$ duzlarından hazırlanmış 50 ml 1×10^{-3} M suda məhlullarından, R_2 və R_3 reagentlərinin isə 1×10^{-3} M su-spirt məhlullarından istifadə edilmişdir. Titrənən məhlulun ümumi həcmi 50 sm³ bərabərdir. Konduktometrik titrləmə 25°C temperaturda aparılmışdır. Titrant kimi 10^{-3} mol/l R_2 və R_3 reagentlərindən istifadə olunmuşdur. Titrəmə zamanı məhlulu qarışdırmaq üçün maqnit qarışdırıcıdan istifadə olunmuşdur. Bir sıra metalların 3-((E)-2-hidroksibenziliden)hidrozo)-indolin-2-on (R_2) və (E)-2-hidroksi-3-((2-hidroksibenziliden)(amino)-benzolsulfoturşu (R_3) ilə titrlənməsindən alınmış nəticələr aşağıdakı cədvəllərdə verilmişdir. (cədvəl 3.2.1 və cədvəl 3.2.2.-də)

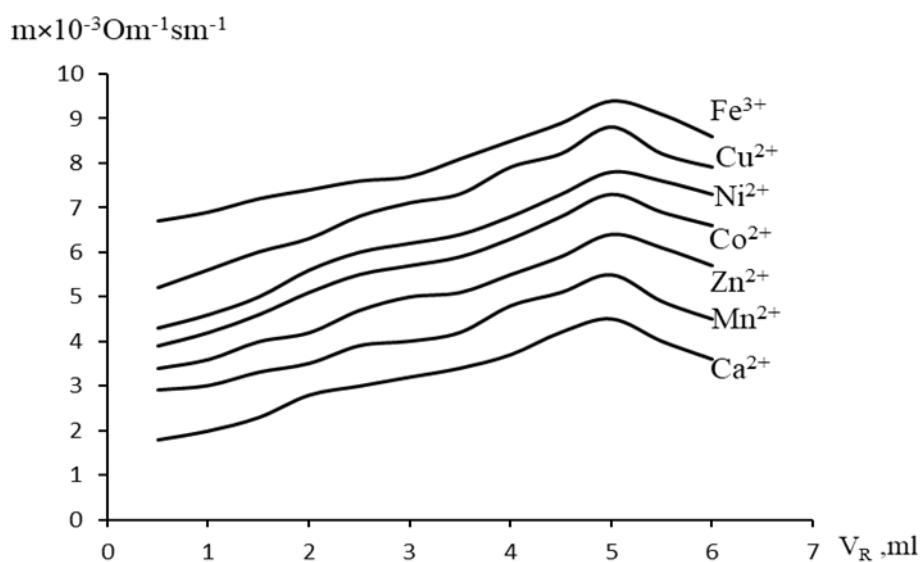
Cədvəl 3.2.1.

3-((E)-2-hidroksibenziliden)hidrozo)indolin-2-onun (R_2) bir sıra metalların duzlarının məhlulları ilə konduktometrik titrlənməsi ($m \times 10^{-3} \text{ Om}^{-1} \text{ sm}^{-1}$)

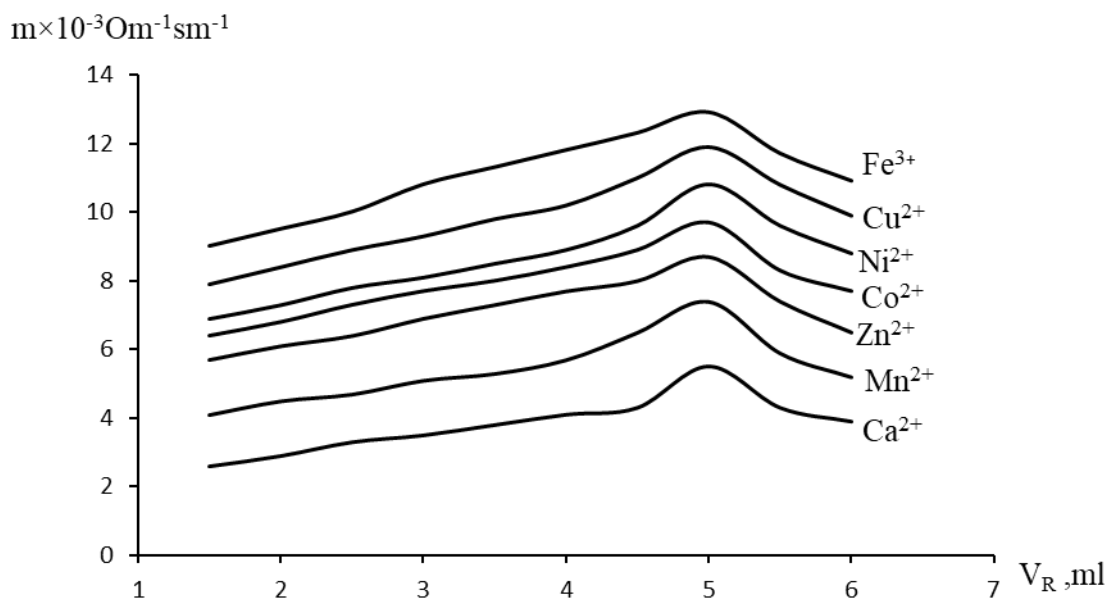
V_R, ml	Fe(III)	Cu(II)	Ni(III)	Co(II)	Zn(II)	Mn(II)	Ca(II)
0,5	6,7	5,2	4,3	3,9	3,4	2,9	1,8
1,0	6,9	5,6	4,6	4,2	3,6	3	2
1,5	7,2	6	5	4,6	4	3,3	2,3
2,0	7,4	6,3	5,6	5,1	4,2	3,5	2,8
2,5	7,6	6,8	6	5,5	4,7	3,9	3
3,0	7,7	7,1	6,2	5,7	5	4	3,2
3,5	8,1	7,3	6,4	5,9	5,1	4,2	3,4
4,0	8,5	7,9	6,8	6,3	5,5	4,8	3,7
4,5	8,9	8,2	7,3	6,8	5,9	5,1	4,2
5,0	9,4	8,8	7,8	7,3	6,4	5,5	4,5
5,5	9,1	8,2	7,6	6,9	6,1	4,9	4
6,0	8,6	7,9	7,3	6,6	5,7	4,5	3,6

(E)-2-hidroksi-3-((2-hidroksibenziliden)(amino)benzolsulfoturşunun (R₃) bir sıra metalların duzlarının məhlulları ilə konduktometrik titrlənməsi ($m \times 10^{-3} \text{Om}^{-1} \text{sm}^{-1}$)

V _R ,ml	Fe(III)	Cu(II)	Ni(III)	Co(II)	Zn(II)	Mn(II)	Ca(II)
0,5	8,3	7,1	6,2	5,5	4,5	3,2	1,8
1,0	8,6	7,4	6,6	6	5,3	3,8	2,4
1,5	9	7,9	6,9	6,4	5,7	4,1	2,6
2,0	9,5	8,4	7,3	6,8	6,1	4,5	2,9
2,5	10	8,9	7,8	7,3	6,4	4,7	3,3
3,0	10,8	9,3	8,1	7,7	6,9	5,1	3,5
3,5	11,3	9,8	8,5	8	7,3	5,3	3,8
4,0	11,8	10,2	8,9	8,4	7,7	5,5	4,1
4,5	12,3	11	9,6	8,9	8	5,7	4,3
5,0	12,9	11,9	10,8	9,7	8,7	6,1	5,5
5,5	11,7	10,8	9,6	8,3	7,4	5,9	4,3
6,0	10,9	9,9	8,8	7,7	6,5	5,2	3,9



Şəkil 3.2.1. 3-((E)-2-hidroksibenziliden)hidrozo)indolin-2-onun bir sıra metalların duzlarının məhlullarının konduktometrik titrləmə ayrılırları.



Şəkil 3.2.2. (E)-2-hidroksi-3-((2-hidroksibenziliden)(amino) benzolsulfo turşunun (R₃) bir sıra metalların duzlarının məhlullarının konduktometrik titrləmə ayriləri.

Şəkil 3.2.1. və şəkil 3.2.2.-dən görüldüyü kimi, metalların duzlarının məhlullarının reagentlərlə konduktometrik titrlənməsi zamanı sistemin xüsusi elektrik keçiriciliyi artır və ekvivalent nöqtəsindən sonra azalır. Şəkillərdən də görüldüyü kimi, bütün hallarda metalların təbiətindən asılı olaraq, elektrik keçiriciliyinin dəyişməsi aşağıdakı sıra üzrədir:

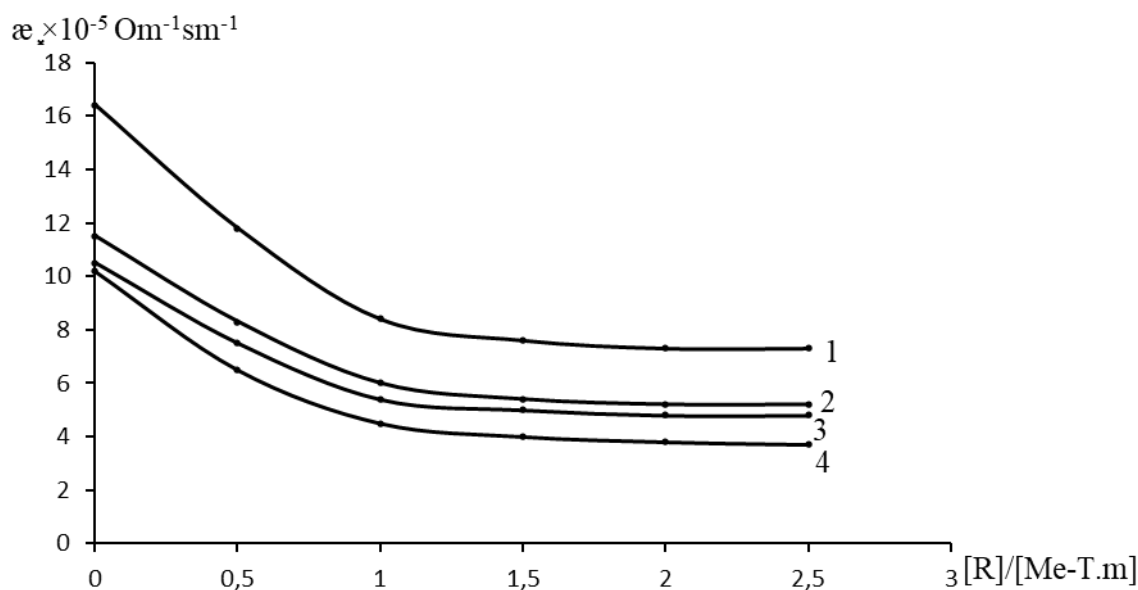


Dəmirin(III) və misin(II) 3-((E)-2-hidroksibenziliden)hidrazo)indolin-2-on (R₂) və 2-((E)-(((E)-1-piridin-2-il)etiliden)hidrazono)metil)fenol (R₁) ilə əmələ gətirdiyi binar (Fe(III)R₂ və Cu(II)R₁) və müxtəlifliqandlı kompleks birləşmələrin (Fe(III)R₂-8-oksixinolin, Fe(III)R₂-DFQ, Fe(III)R₂-DAM VƏ Cu(II)R₁-TFQ, Cu(II)R₁-DFQ) bufer sistemdə xüsusi elektrik keçiricilikləri konduktometrik titrləmə metodu ilə öyrənilmişdir [57, s.156-158, 69, s.65-68]. Xüsusi elektrik keçiriciliyi dəmirin(III) və misin(II) optimal kompleks əmələ gəlmə pH-da ölçülmüşdür. İkili sistemlərdə ümumi həcmi 50 ml olan dəmirin(III) və misin (II) $1 \cdot 10^{-3}$ M məhlulunun optimal pH-da $2 \cdot 10^{-3}$ M reagent məhlulu ilə, üçlü sistemlərdə isə eyni qatılıqlı metal və reagent məhlulu $1 \cdot 10^{-2}$ M üçüncü komponentlərin məhlulu ilə titrlənmişdir. Titrləmə 25°C temperaturda aparılmışdır. titrləmə zamanı məhlulu qarışdırmaq üçün maqnit qarışdırıcıdan istifadə

olunmuşdur.

Konduktometrik titrləmə əyriləri $\kappa - \frac{[R]}{[Me-T.m]}$ koordinatlarında qurulmuşdur [75, s.95-130].

Şəkil 3.2.3. və 3.2.4-də dəmir(III) və misin(II) 3-((E)-2-hidroksibenziliden)hidrazo)indolin-2-on (R_2) və 2-((E)-(((E)-1-piridin-2-il)etiliden)hidrazono)metil)fenol (R_1) ilə əmələ gətirdiyi binar və müxtəlifliqandlı kompleks birləşmələrinin konduktometrik titrləmə əyriləri göstərilmişdir. Şəkil 3.2.3., 3.2.4-dən və cədvəl 3.2.3., cədvəl 3.2.4.-dən də görüldüyü kimi, titrantın (reagentin) həcmnin artması ilə bufer mühitində sistemin xüsusi elektrik keçiriciliyi azalmağa başlayır və müəyyən qiymətə çatdıqdan sonra isə sabit qalır. Bufer sistemdə xüsusi elektrik keçiriciliyinin qiyməti sistemin davamlılığı ilə tərs mütənasibdir, yəni xüsusi elektrik keçiriciliyinin qiyməti kiçik olan sistem daha davamlı sistem hesab olunur.

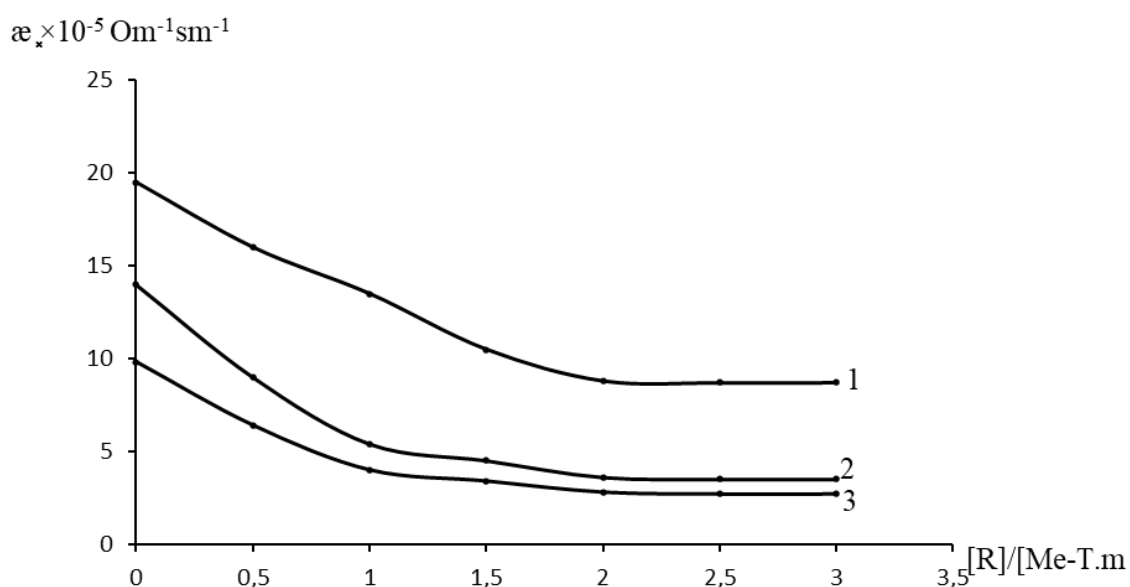


Şəkil 3.2.3. Dəmirin(III) optimal pH-da R_2 reagenti ilə üçüncü komponentlər iştirakında əmələ gətirdiyi komplekslərin konduktometrik titrləmə əyriləri.

1. Fe(III) R_2 , 2. Fe(III) R_2 -8-oksixinolin, 3. Fe(III) R_2 -DFQ, 4. Fe(III) R_2 -DAM

Optimal pH-da dəmirin(III) binar və müxtəlifliqandlı komplekslərinin xüsusi elektrik keçiricilikləri ($m \times 10^{-5} \text{Om}^{-1} \text{sm}^{-1}$)

	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
Fe(III)R ₂ -DAM	6,52	4,61	4,03	3,80	3,79
Fe(III)R ₂ -DFQ	7,50	5,43	5,06	4,82	4,82
Fe(III)R ₂ -8-oksixinolin	8,30	6,10	5,42	5,20	5,21
Fe(III)R ₂	11,8	8,43	7,64	7,33	7,33



Şəkil 3.2.4. Misin(II) optimal pH-da R₁ reagenti ilə üçüncü komponentlər iştirakında əmələ gətirdiyi komplekslərin konduktometrik titrləmə ayrılırları. 1. Cu(II)R₁, 2. Cu(II)R₁-TFQ, 3. Cu(II)R₁-DFQ

Optimal pH-da misin(II) binar və müxtəlifliqandlı komplekslərinin xüsusi elektrik keçiricilikləri ($m \times 10^{-5} \text{Om}^{-1} \text{sm}^{-1}$)

	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Cu(II)R ₁	16	13,2	10,5	8,8	8,7	8,7
Cu(II)R ₁ -DFQ	6,4	4	3,4	2,8	2,7	2,7
Cu(II)R ₁ -TFQ	9	5,4	4,5	3,6	3,5	3,5

Cədvəl və şəkillərdən belə nəticəyə gəlmək olar ki, bufer məhlulunda müxtəlifliqandlı komplekslərin xüsusi elektrik keçiricilikləri binar komplekslərlə müqayisədə kiçikdir, yəni onların davamlılığı binar komplekslərə nisbətən yüksəkdir. Bu isə onu deməyə əsas verir ki, fotometrik təyinatda bu tip komplekslərin, yəni müxtəlifliqandlı komplekslərin seçicilikləri binar komplekslərə nisbətən yüksək olacaq.

3.3. Dəmirin(III) və misin(II) yeni bərk kompleks birləşmələrinin sintezi, quruluşu və xassələrinin öyrənilməsi

Ədəbiyyatdan məlumdur ki, kompleks birləşmələr geniş tətbiq sahəsinə malikdirlər. Onlardan müxtəlif bioloji sistemlərdə katalizator kimi, polimer, boya istehsalında, dərman və əczaçılıq sahələrində geniş tətbiq edilir. Hidrazonun metal kompleksləri isə antibakterial, vərəm əleyhinə, antifungal, antişiş, antiviral, iltihab əleyhinə və s. kimi geniş spektrli bir sıra təsirlərə malikdir. Buna görə də yeni komplekslərin sintezi, onların quruluş və xassələrinin öyrənilməsi də koordinasiya kimyada xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Ona görə də Fe(III) və Cu(II)-in yeni komplekslərinin sintezi, onların quruluş və xassələrinin öyrənilməsi həm nəzəri, həm də praktik əhəmiyyət kəsb edir. Fe(III) və Cu(II)-in sintez olunmuş reagentlər əsasında yeni kompleks birləşmələri alınmış, onların quruluş və xassələri İQ-spektroskopiya və termoqravimetrik analiz metodları ilə müəyyən edilmişdir.

Kompleks birləşmələr aşağıdakı metodika üzrə sintez edilmişdir. Reagentin 50 ml $2 \cdot 10^{-2}$ M etanolda məhluluna 10 ml $1 \cdot 10^{-2}$ M FeCl₃-ün HNO₃ əlavə edilmiş suda məhlulu, mis komplekslərində isə $1 \cdot 10^{-2}$ M CuSO₄·5H₂O suda məhlulu əlavə edilir. Reaksiya qarışığı 70°C-də 40 dəq müddətində su hamamında qızdırılır. Məhlul soyudularaq, süzülür, bir müddətdən sonra süzülmüş məhluldan ayrılmış kristallar etanolda yenidən kristallaşdırılır və vakuumda otaq temperaturunda qurudulur.

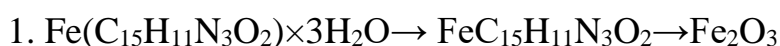
NETZSCH Proteus 6 cihazı vasitəsilə tədqiq olunan kompleks birləşmələrin termiki analizi öyrənilmişdir. Temperaturun təsiri altında maddələrin xassələrinin dəyişməsinə öyrənən termiki analizdə bir neçə metodu ayırırlar. Differensial-termiki analiz (DTA) – nümunənin müəyyən sürətlə qızdırılması və ya soyudulmasına və tədqiq olunan nümunənin baxılan temperatur intervalında heç bir dəyişikliyə uğramayan müqayisə nümunəsi ilə (etalonla) temperatur fərqinin zamandan asılılığının qeyd olunmasına əsaslanan tədqiqat metodudur.

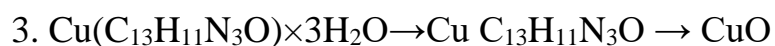
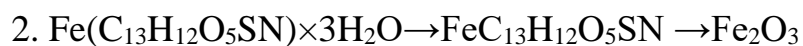
Termoqravimetriya və ya termoqravimetrik analiz (TQ) – temperaturdan asılı olaraq nümunənin kütləsinin dəyişməsinin qeyd olunmasına əsaslanan termiki analiz metodudur. Analizin nəticələri TQ-əyriləridir – nümunənin kütləsinin (və ya nümunənin kütlə dəyişikliyinə) temperatur və ya zamandan asılılığıdır.

2-((E)-(((E)-1-piridin-2-il)etiliden)hidrozono)metil)fenolun (R₁) mis(II), 3-((E)-2-hidroksibenziliden)hidrozo)indolin-2-onun (R₂) həm mis(II), həm də dəmir(III) ilə, (E)-2-hidroksi-3-((2-hidroksibenziliden)(amino)-benzolsulfoturşunun (R₃) isə dəmir(III) ilə əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrin termiki parçalanması tədqiq edilmişdir.

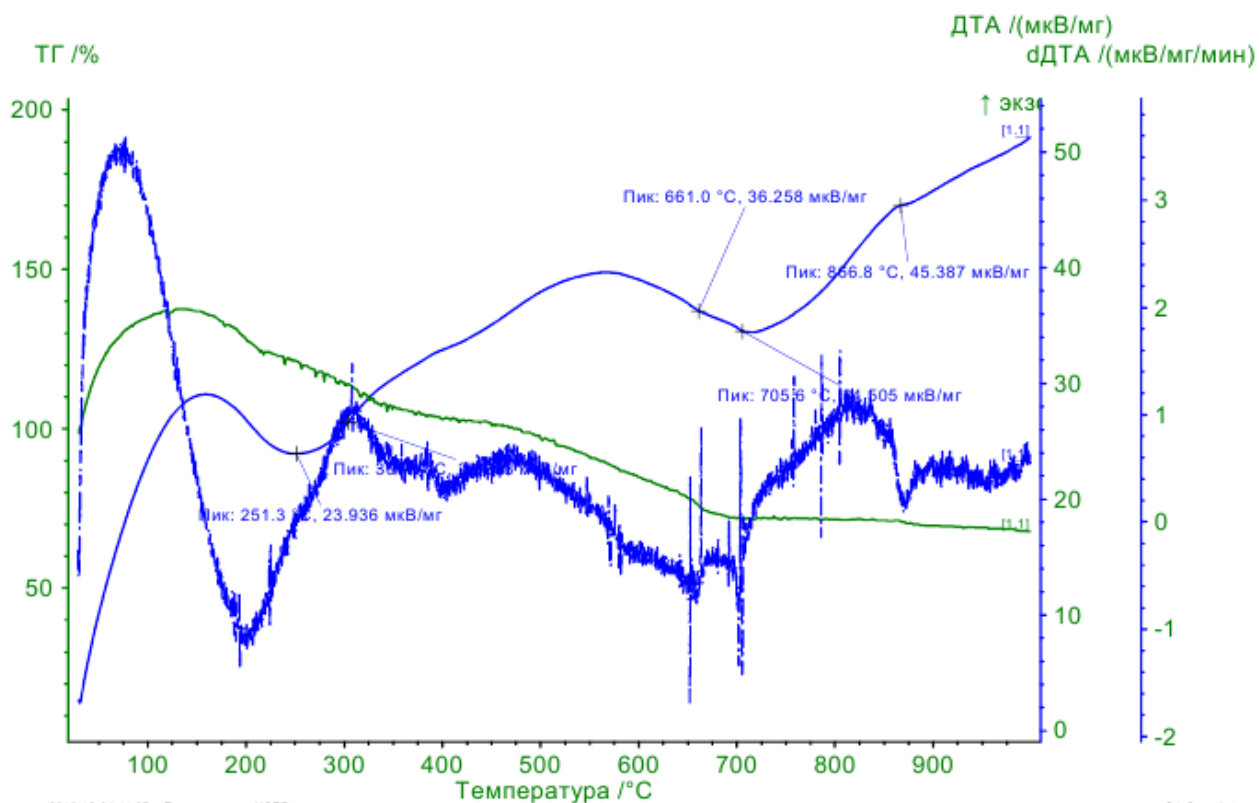
Tədqiq etdiyimiz kompleks birləşmələrin – Fe(III)-R₂ (1), Fe(III)-R₃ (2) və Cu(II)-R₁ (4) termiki parçalanması iki mərhələdə baş verir: birinci mərhələdə su molekullarının çıxması, ikinci mərhələdə isə susuz kompleks birləşmənin metal oksidinə qədər parçalanması baş verir. Termoqrafiqrammadan göründüyü kimi, susuz kompleks birləşmələrin parçalanması hissə-hissə baş verir. Parçalanmanın son məhsulu metal oksidləridir. Bütün hallarda kompleks birləşmələrdən suyun dehidratlaşmasının maksimum temperaturu 200°C-dir. Cu(II)-R₂ kompleksinin termiki parçalanması üç mərhələdə baş verir: birinci və ikinci mərhələdə suyun ayrılması, üçüncü mərhələdə isə susuz kompleksin parçalanması [29, s.78-83].

Termoqravimetrik analizdən alınan nəticələrə əsasən birləşmələrin parçalanması sxemini aşağıdakı kimi göstərmək olar:

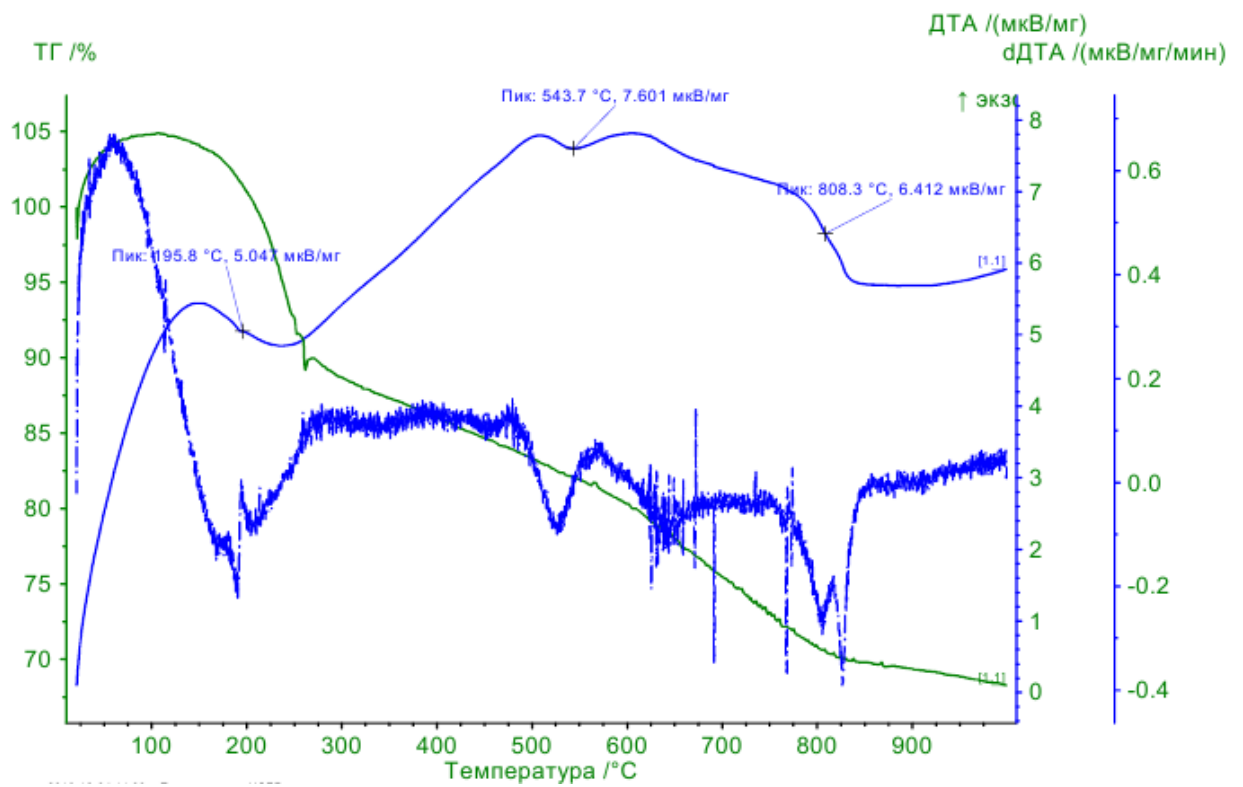




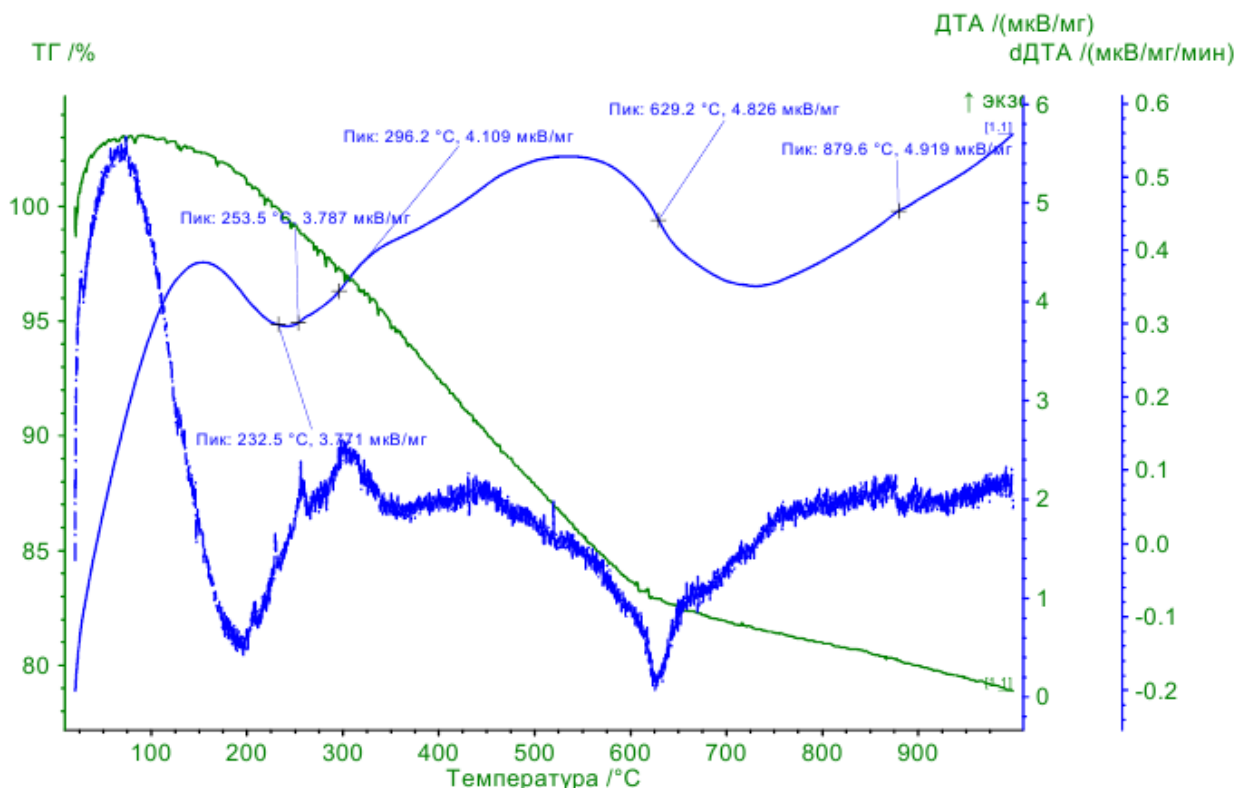
Bərk halda alınmış kompleks birləşmələrin termogravimetrik analizinin nəticələri şəkl. 3.3.1, 3.3.2, 3.3.3 və şəkl. 3.3.4-də verilmişdir.



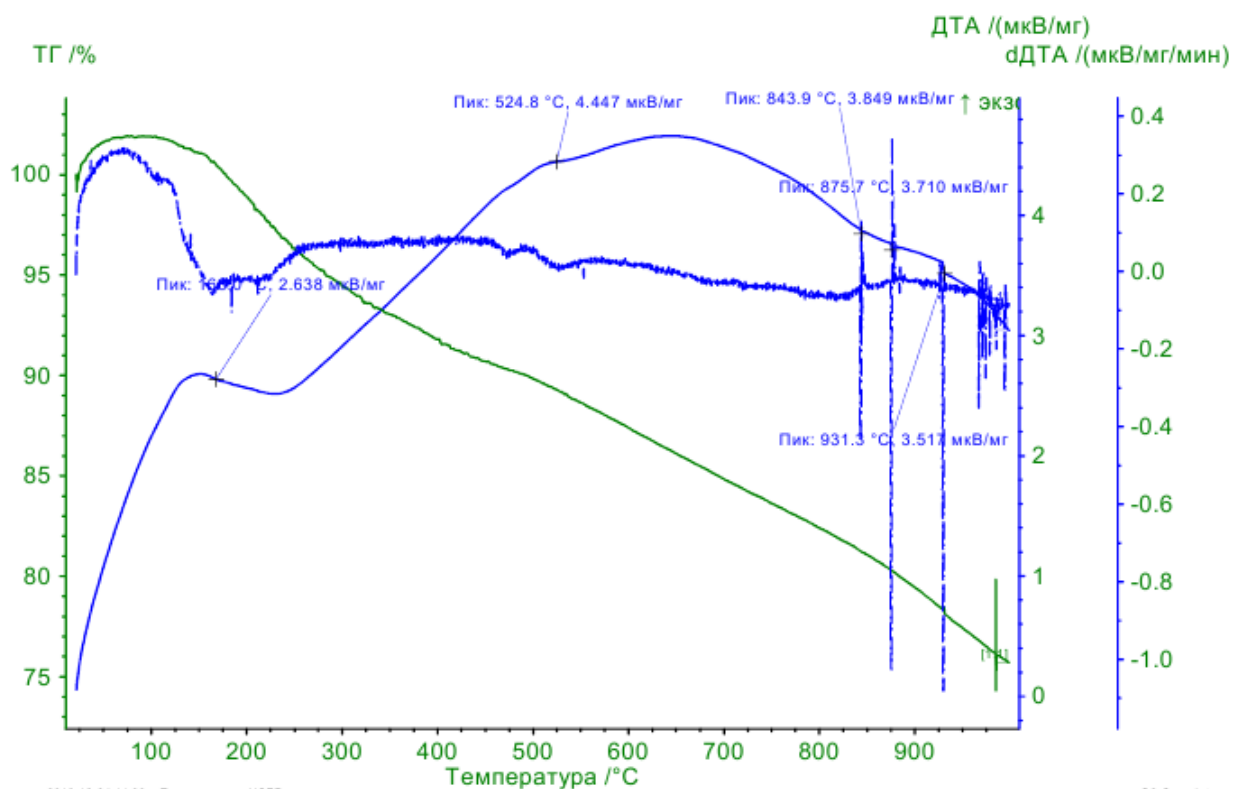
Şəkil 3.3.1. R₁-Cu kompleks birləşməsinin əsas termiki xarakteristikaları



Şəkil 3.3.2. R₂-Fe kompleks birləşməsinin əsas termiki xarakteristikaları

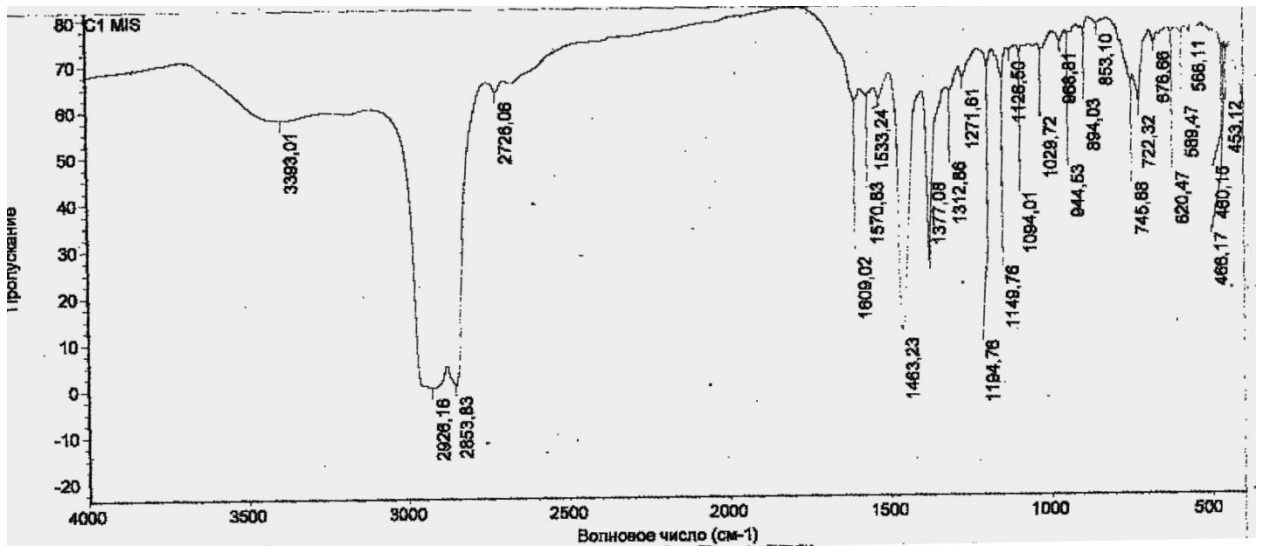


Şəkil 3.3.3. R₃-Fe kompleks birləşməsinin əsas termiki xarakteristikaları

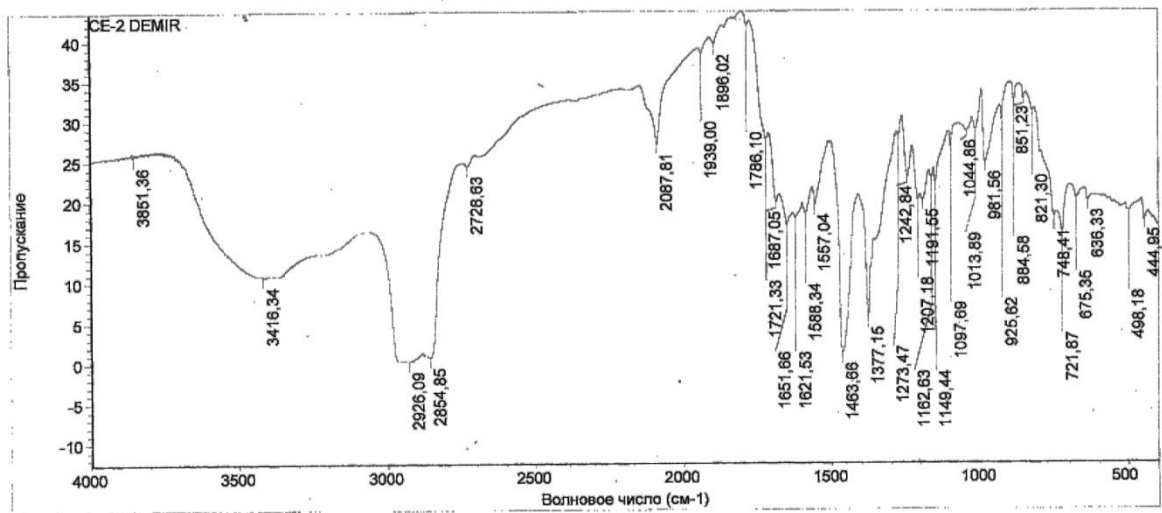


Şəkil 3.3.4. R₂-Cu kompleks birləşməsinin əsas termiki xarakteristikaları

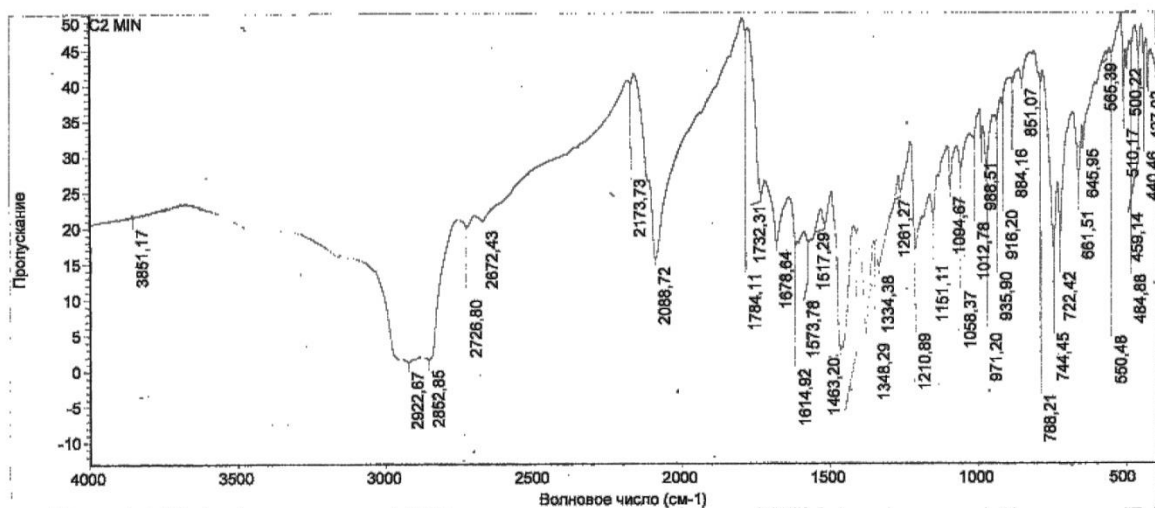
Sintez olunan dəmir(III) və mis(II) komplekslərinin quruluşu haqqında müəyyən məlumat almaq məqsədilə bu birləşmələrin İQ spektrləri çəkilmişdir. Tədqiqat Nicolet is10 cihazında 4000-500 sm^{-1} dalğa uzunluğu intervalında aparılmışdır. Nümunə KBr ilə tabletka şəklində istifadə olunmuşdur. Kompleks birləşmələrin infraqırmızı spektrləri şəkil 3.3.5, 3.3.6, 3.3.7. və 3.3.8-də əks olunmuşdur.



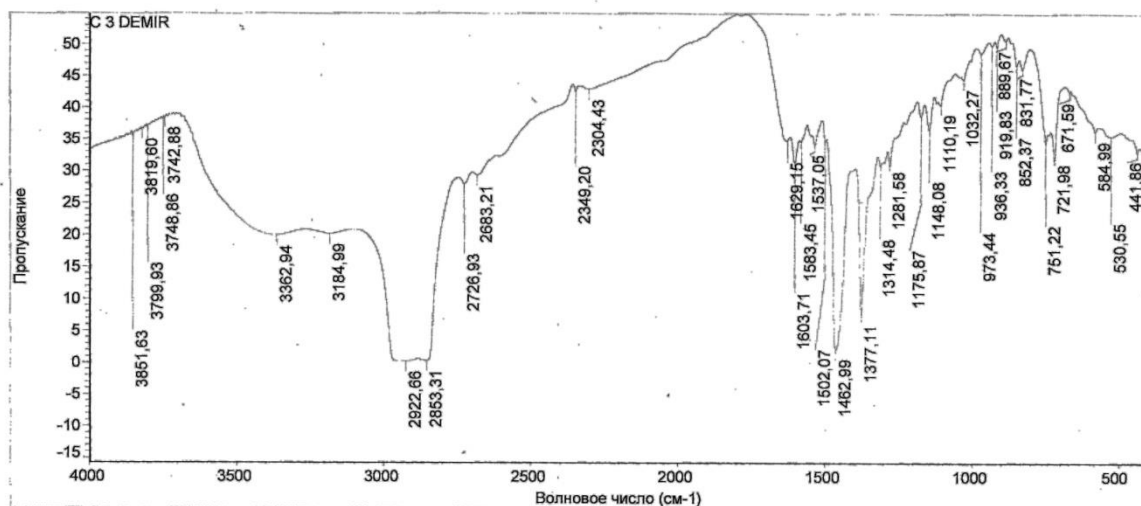
Şəkil 3.3.5. 2-((E)-(((E)-1-piridin-2-il) etiliden)hidrozo)metil)fenolun Cu(II) ilə əmələ gətirdiyi kompleksin İQ spektri



Şəkil 3.3.6. 3-((E)-2-hidroksibenziliden)hidrozo)indolin-2-onun Fe(III) ilə əmələgətirdiyi kompleksin İQ spektri



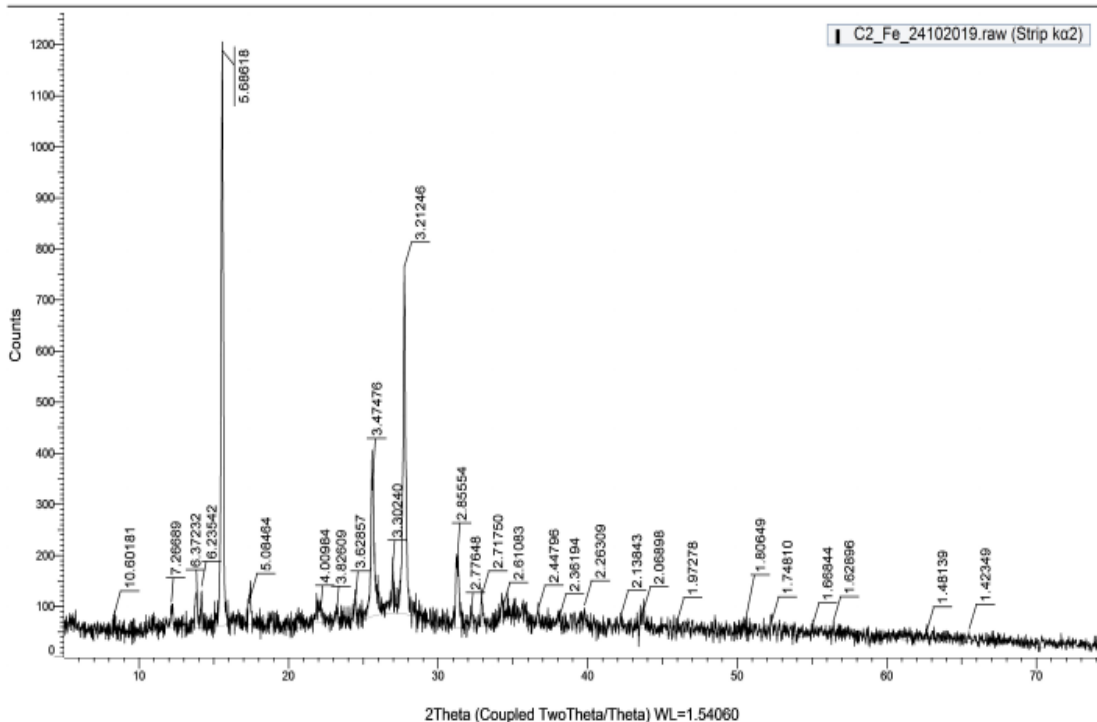
Şəkil 3.3.7. 3-((E)-2-hidroksibenziliden)hidrozo)indolin-2-onun Cu(II) ilə əmələ gətirdiyi kompleksin İQ spektri



Şəkil 3.3.8. (E)-2-hidroksi-3-((2-hidroksibenziliden)(amino)benzolsulfo-turşunun Fe(III) ilə əmələ gətirdiyi kompleksin İQ spektri

Fe(III)-R₂ və Cu(II)-R₂ komplekslərinin həmçinin rentgen-faza spektrləri çəkilmişdir. Tədqiqat BRUKER D2 PHASER cihazında aparılmışdır. Nümunə KBr ilə tabletka şəklində aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, tədqiq olunan komplekslər kristallik quruluşa malikdir.

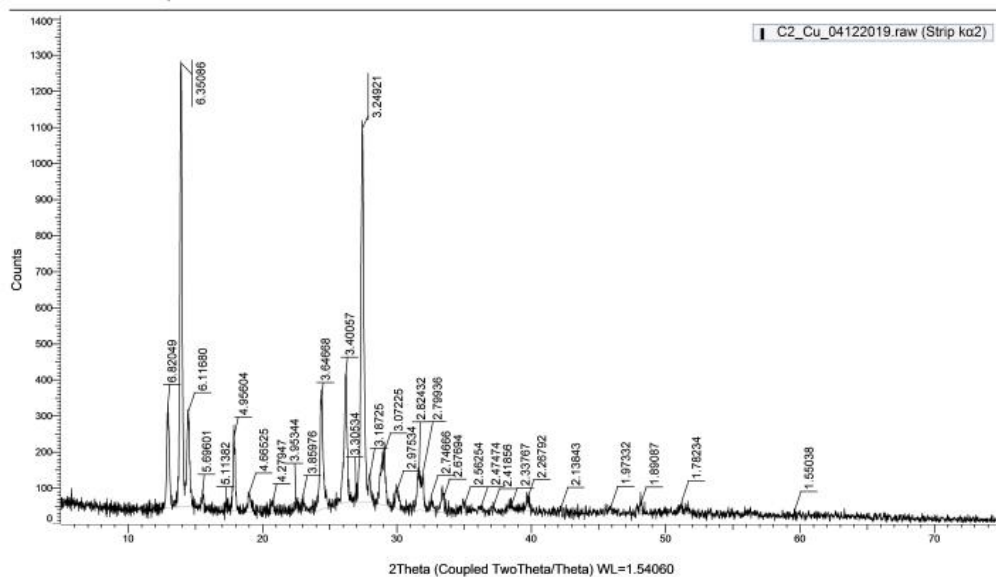
Commander Sample ID



Peak List #5

Angle	d Value	Rel. Intensity
8.333	10.60181	2.6%
12.170	7.26689	4.6%
13.886	6.37232	6.0%
14.192	6.23542	7.4%
15.571	5.68618	100.0%
17.427	5.08463	4.5%
22.151	4.00984	2.2%
23.229	3.82609	2.1%
24.513	3.62857	4.7%
25.616	3.47476	22.1%
26.977	3.30241	8.4%
27.748	3.21246	60.4%
31.300	2.85554	11.7%
32.215	2.77648	2.0%
32.934	2.71750	5.3%
34.320	2.61083	2.4%
36.682	2.44796	2.3%
38.068	2.36194	1.4%
39.799	2.26309	3.9%
42.227	2.13843	2.5%
43.716	2.06898	3.1%
45.967	1.97278	2.0%
50.479	1.80649	1.4%
52.291	1.74810	2.5%
54.992	1.66844	1.5%
56.443	1.62896	2.4%
62.663	1.48139	1.4%
65.522	1.42349	2.2%

Şəkil 3.3.9. 3-((E)-2-hidroksibenziliden)hidrozo)indolin-2-onun Fe(III) ilə əmələ gətirdiyi kompleksin rentgen-faza spektri



Peak List #4

Angle	d Value	Rel. Intensity
12.970	6.82049	23.5%
13.933	6.35086	100.0%
14.469	6.11681	21.4%
15.544	5.69601	3.4%
17.327	5.11381	1.2%
17.883	4.95604	16.9%
19.008	4.66525	4.5%
20.739	4.27947	2.4%
22.471	3.95344	1.6%
23.024	3.85976	3.7%
24.389	3.64668	24.2%
26.185	3.40057	28.4%
26.953	3.30534	1.0%
27.428	3.24921	84.1%
27.972	3.18725	5.5%
29.041	3.07225	11.8%
30.009	2.97534	4.1%
31.655	2.82432	8.4%
31.944	2.79936	8.5%
32.574	2.74666	3.6%
33.447	2.67694	3.1%
34.987	2.56254	1.4%
36.271	2.47474	1.2%
37.144	2.41856	0.8%
38.479	2.33767	0.7%
39.711	2.26792	2.6%
42.227	2.13843	2.0%
45.953	1.97332	1.9%
48.080	1.89087	1.8%
51.213	1.78234	2.8%
59.583	1.55038	1.4%

Şəkil 3.3.10. 3-((E)-2-hidroksibenziliden)hidrozo)indolin-2-onun Cu(II) ilə əmələ gətirdiyi kompleksin rentgen-faza spektri

III FƏSLİN XÜLASƏSİ

III fəsildə hidrazon və aromatik aminlər əsasında sintez olunmuş reagentlərin Cu(II) və Fe(III) ilə kompleksmələgətirməsi potensiometrlik və konduktometrlik titrləmə metodları ilə tədqiq edilmişdir.

Hidrazon və aromatik aminlər əsasında sintez olunmuş reagentlərin (R₁-R₅) Fe(III), Co(II), Cu(II), Ni(II), Mn(II), Cd(II), Zn(II) ionları ilə əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrin davamlılıq sabitləri potensiometrlik titrləmə metodu ilə müəyyən olunmuşdur. Potensiometrlik titrləmənin nəticələrinə əsasən müəyyən edilmişdir ki, reagentlərin metallarla əmələ gətirdiyi komplekslərin davamlılığının dəyişməsi verilən sıra üzrə baş verir: Fe³⁺>Cu²⁺>Ni²⁺>Co²⁺>Cd²⁺>Mn²⁺>Zn²⁺

Komplekslərin davamlılığının verilən şəkildə dəyişməsi metalın təbiəti (dövri sistemdə mövqeyi, ion radiusu, ionlaşma potensialı, hidratlaşma entalpiyası, və s.) və reagentin tərkibindəki funksional qrupların mənfi induktiv effektləri ilə əlaqədardır. Reagentlərin funksional qruplarının mənfi induktiv effekti azaldıqca onların metal ionları ilə əmələ gətirdikləri komplekslərin davamlılığı artır. R₁-R₅ reagentlərinin hər birinin digər metal ionları ilə əmələ gətirdiyi komplekslərlə müqayisədə Fe(III) ilə əmələ gətirdiyi komplekslər daha yüksək davamlılıqla xarakterizə olunurlar. Bu nəticə isə R₁-R₅ reagentlərindən istifadə etməklə, dəmirin(III) müxtəlif mürəkkəb obyektlərdə (yəni digər ionların iştirakında) seçici təyini həyata keçirməyə imkan verir.

Konduktometrlik metod vasitəsilə kompleksmələgəlmə reaksiyaları adətən su və bufer sistemdə titrlənməklə tədqiq edilir. Kompleks birləşmələrin elektrik keçiriciliyinin qiymətini bilməklə onların bir-birinə nəzərən davamlılıqları haqqında fikir söyləmək olur.

Təcrübədən alınan nəticələrə əsasən müəyyən edilmişdir, konduktometrlik titrləməni bufer sistemdə apardıqda mühitin xüsusi elektrik keçiriciliyi zəifləyir. Bu əsasən kompleksmələgəlmə reaksiyası zamanı ayrılan hərəkətli H₃O⁺ ionlarının bufer məhlulu tərəfindən tutulması və hərəkətli metal ionlarının kompleksin tərkibinə keçməsiylə izah olunur. Konduktometrlik titrləməni su mühitində aparən zamanı sistemin xüsusi elektrik keçiriciliyi artır, bu sistemdə mütəhərrik hissəciklərin

miqdarının artması ilə əlaqədardır.

3-((E)-2-hidroksibenziliden)hidrozo)indolin-2-on (R_2) və (E)-2-hidroksi-3-((2-hidroksibenziliden)(amino)-benzolsulfoturşu (R_3) ilə bir sıra bir sıra metalların duzlarının məhlullarının konduktometrik titrləmə əyriləri qurulmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, metalların duzlarının məhlullarının reagentlərlə konduktometrik titrlənməsi zamanı sistemin xüsusi elektrik keçiriciliyi artır və ekvivalent nöqtəsindən sonra azalır. Bu zamanı sistemin xüsusi elektrik keçiriciliyinin artması daxili kompleks birləşmənin yaranması zamanı H^+ ionlarının ayrılması ilə əlaqədardır. Ekvivalent nöqtəsindən sonra sistemin xüsusi elektrik keçiriciliyinin azalması isə reagentin protonlaşması ilə izah edilmişdir.

Bütün hallarda metalların təbiətindən asılı olaraq, elektrik keçiriciliyinin dəyişməsi aşağıdakı sıra üzrədir:



Dəmirin(III) və misin(II) 3-((E)-2-hidroksibenziliden)hidrozo)indolin-2-on (R_2) və 2-((E)-((E)-1-piridin-2-il)etiliden)hidrozono)metil)fenol (R_1) ilə əmələ gətirdiyi binar ($Fe(III)R_2$ VƏ $Cu(II)R_1$) və müxtəlifliqandlı kompleks birləşmələrin ($Fe(III)R_2$ -8-oksixinolin, $Fe(III)R_2$ -DFQ, $Fe(III)R_2$ -DAM VƏ $Cu(II)R_1$ -TFQ, $Cu(II)R_1$ -DFQ) bufer sistemdə xüsusi elektrik keçiricilikləri konduktometrik titrləmə metodu ilə öyrənilmişdir. Xüsusi elektrik keçiriciliyi dəmirin(III) və misin(II) optimal kompleks əmələ gəlmə pH-da ölçülmüşdür. Titrantın (reagentin) həcmnin artması ilə bufer mühitində sistemin xüsusi elektrik keçiriciliyi azalmağa başlayır və müəyyən qiymətə çatdıqdan sonra isə sabit qalır. Bufer sistemdə xüsusi elektrik keçiriciliyinin qiyməti sistemin davamlılığı ilə tərs mütənasibdir, yəni xüsusi elektrik keçiriciliyinin qiyməti kiçik olan sistem daha davamlı sistem hesab olunur.

Müəyyən olunmuşdur ki, bufer məhlulunda müxtəlifliqandlı komplekslərin xüsusi elektrik keçiricilikləri binar komplekslərlə müqayisədə kiçikdir, yəni onların davamlılığı binar komplekslərə nisbətən yüksəkdir. Bu isə onu deməyə əsas verir ki, fotometrik təyinatda bu tip komplekslərin, yəni müxtəlifliqandlı komplekslərin seçicilikləri binar komplekslərə nisbətən yüksək olacaq.

Dəmir(III) və misin(II) hidrazon və aromatik aminlər əsasında sintez olunmuş reagentlərlə əmələ gətirdiyi bərk kompleks birləşmələr termoqravimetrik analiz metodu ilə tədqiq edilmişdir. 2-((E)-(((E)-1-piridin-2-il)etiliden)hidrozo)metilfenolun (R₁) mis(II), 3-((E)-2-hidroksibenziliden)hidrozo)indolin-2-onun (R₂) həm mis(II), həm də dəmir(III) ilə, (E)-2-hidroksi-3-((2-hidroksibenziliden)(amino)-benzolsulfoturşunun (R₃) isə dəmir(III) ilə əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrin termiki parçalanması öyrənilmişdir. Tədqiq etdiyimiz kompleks birləşmələrin – Fe(III)-R₂ (1), Fe(III)-R₃ (2) və Cu(II)-R₁ (4) termiki parçalanması iki mərhələdə baş verir: birinci mərhələdə su molekullarının çıxması, ikinci mərhələdə isə susuz kompleks birləşmənin metal oksidinə qədər parçalanması baş verir. Bütün hallarda kompleks birləşmələrdən suyun dehidratlaşmasının maksimum temperaturu 200°C-dir. Cu(II)-R₂ kompleksinin termiki parçalanması üç mərhələdə baş verir: birinci və ikinci mərhələdə suyun ayrılması, üçüncü mərhələdə isə susuz kompleksin parçalanması.

İQ-spektroskopiya və rentgen-faza metodları vasitəsilə komplekslərin quruluşu haqqında fikir söylənilmişdir.

IV FƏSİL

DƏMİRİN(III) VƏ MİSİN(II) REAGENTLƏRLƏ KOMPLEKS ƏMƏLƏ GƏTİRMƏSİNİN TƏDQIQI

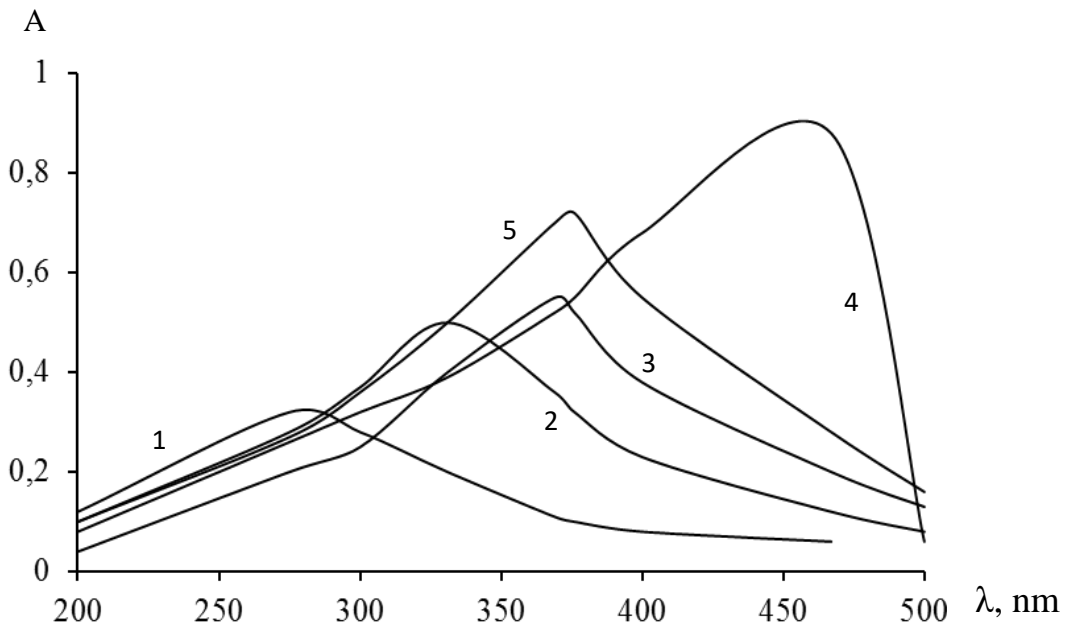
4.1. Dəmirin(III) 3-((E)-2-hidroksibenziliden)hidrazo)indolin-2-on (R_2) ilə diantipirilmetan (DAM), 8-oksixinolin və difenilquanidin (DFQ) iştirakında kompleks əmələ gətirməsinin spektrofotometrik tədqiqi

Fotometrik analiz metodunda metalların təyini metodikasını işləmək üçün onların rəngli birləşmələrindən istifadə olunur. Vizual yolla müəyyən edilmişdir ki, sintez etdiyimiz reagentlər Fe^{3+} və Cu^{2+} ionları ilə rəngli kompleks birləşmələr əmələ gətirir. Bu reagentlərin bir sıra metallarla əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrin davamlılıq sabitinin və xüsusi elektrik keçiriciliyinin öyrənilməsinə əsasən müəyyən edilmişdir ki, tədqiq olunan kompleks birləşmələr içərisində ən yüksək davamlılığa malik olan birləşmələr Fe(III) və Cu(II) kompleksləridir. Bu deyilənlərə əsasən belə qərara gəlinir ki, bu komplekslər analitik parametrlərinə görə başqa komplekslərdən üstün olmalıdır. Ona görə də fotometrik metod vasitəsilə Fe^{3+} və Cu^{2+} ionlarının tədqiq olunan reagentlərlə əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələr tədqiq olunmuşdur.

Ədəbiyyatdan məlumdur ki, fotometrik analizdə analitik reaksiyaların parametrlərini artırmaq məqsədilə binar kompleksə üçüncü komponentlərin iştirakından (təsirindən) geniş istifadə edilir. Üçüncü komponent olaraq, işdə hidrofob aminlərdən və səthi aktiv maddələrdən istifadə edilir. Bir çox üçüncü komponentlərin təsiri öyrənilmiş və yalnız analitik əhəmiyyət kəsb edən komplekslər tədqiq edilmişdir.

Dəmirin(III) R_2 reagenti ilə bir binar və üçüncü komponentlər iştirakında əmələ gələn üç qarışıqlıqandlı kompleks birləşmələri tədqiq edilmişdir [42, s.81-89]. Müxtəlifliqandlı komplekslər almaq üçün diantipirilmetan, 8-oksixinolin və difenilquanidindən istifadə edilmişdir. Dəmir(III) ionu R_2 reagenti ilə açıq qırmızı

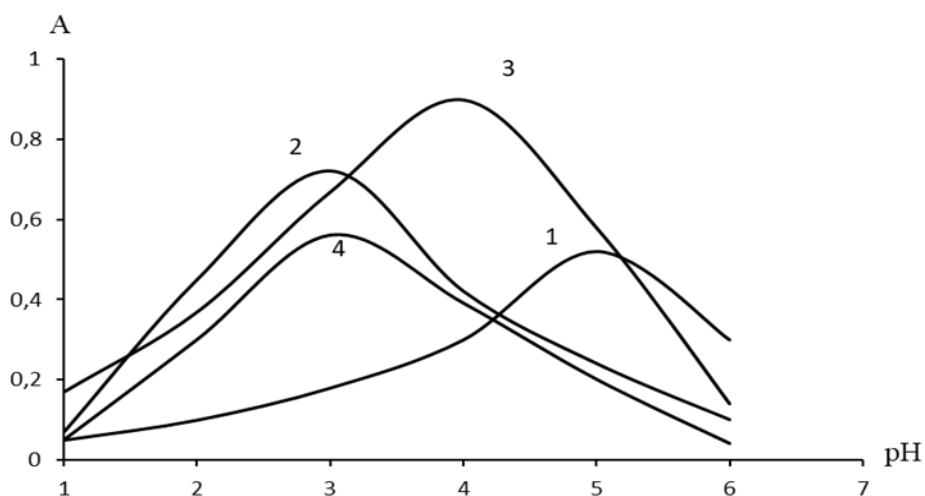
rəngə malik kompleks birləşmə əmələ gətirir. Kompleks əmələ gəlmənin optimal şəraitini təyin etmək məqsədilə sistemin pH-dan (pH 1-14) asılı olaraq işıqudma əyrisi müəyyənləşdirilmişdir. Bu zaman tutumu 25 ml olan kolbalara 1 ml $1 \cdot 10^{-3}$ M dəmir(III) məhlulu, 2 ml $1 \cdot 10^{-3}$ M R_2 tökülür. Məhlullar uyğun pH-a malik məhlullarla xəttə kimi durulaşdırılır. Optiki sıxlıqları $l=1$ sm qalınlıqlı küvetlərdə reagent fonunda Lambda-40 spektrofotometrində ölçülür. Şəkil 4.1.1-də dəmirin(III) R_2 ilə və üçüncü komponentlər iştirakında əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrin pH-dan asılılığı verilmişdir.



Şəkil.4.2.1. Fe(III)-in binar və müxtəlifliqandlı kompleks birləşmələrinin optimal pH-da udma spektrləri: 1- R_2 , 2- FeR_2 , 3- $Fe(III)-R_2-DAM$, 4- $Fe(III)-R_2-8-oksixinolin$, 5- $Fe(III)-R_2-DFQ$

Reagentin və onun diantipirilmətan (DAM), 8-oksixinolin, difenilquanidin (DFQ) iştirakında və iştirakı olmadan dəmir(III) əmələ gətirdiyi komplekslərin işıqudma spektrləri şəkil 4.1.1.-də verilmişdir. Reagentin işıqudması 275 nm-də (əyri 1), onun dəmir(III) əmələ gətirdiyi binar kompleksin 331 nm-də (əyri 2) maksimaldır. Diantipirilmətan, 8-oksixinolin, difenilquanidin (DFQ) iştirakında və iştirakı olmadan dəmir(III) müvafiq müxtəlifliqandlı komplekslər əmələ gətirir: $Fe(III)-R_2-DAM$, $Fe(III)-R_2-8-oksixinolin$, $Fe(III)-R_2-DFQ$. Şəkil 4.1.1.-dən görünür ki, müxtəlifliqandlı komplekslərin əmələ gəlməsi zamanı binar kompleksin spektrinə nəzərən batoxrom

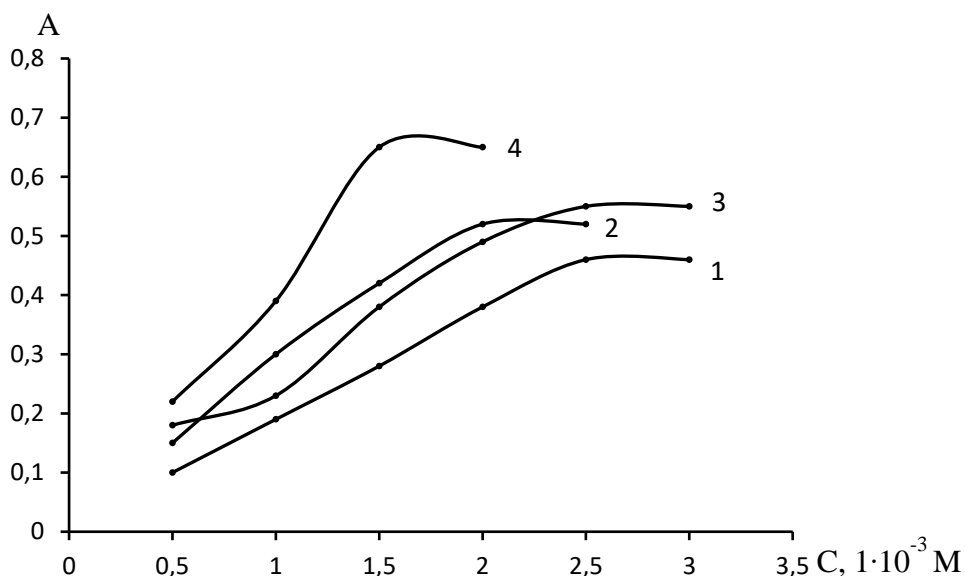
sürüşmə müşahidə edilir. Fe(III)-R₂-DAM, Fe(III)-R₂-8-oksixinolin və Fe(III)-R₂-DFQ komplekslərinin maksimal işıqudması 376 nm, 467nm və 369 nm-ə uyğundur. (3, 4 və 5 əyriləri) [42, s.81-89].



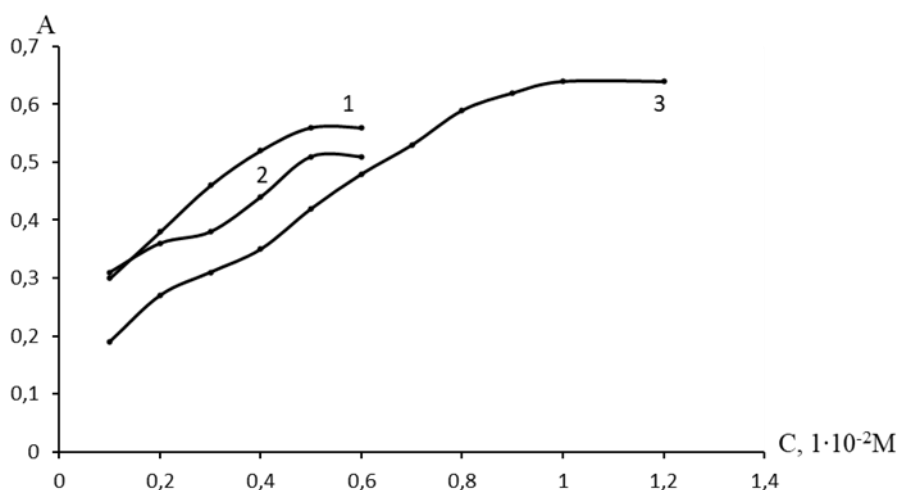
Şəkil 4.1.2. Optimal dalğa uzunluğunda λ_{opt} dəmirin(III) komplekslərinin işıqudmasına pH-ın təsiri. 1-Fe(III)-R₂, 2-Fe(III)-R₂-DAM, 3-Fe(III)-R₂-8-oksixinolin, 4-Fe(III)-R₂-DFQ

Dəmirin(III) R₂ reagentilə binar kompleksi zəif turş mühitdə əmələ gəlir və pH 5,0 bərabərdir. (əyri 1) (Şəkil 4.1.2.) Müxtəlifliqandlı komplekslərin əmələ gəlməsi zamanı maksimal pH binar komplekslə müqayisədə daha turş mühitə sürüşür. pH_{opt} Fe(III)-R₂-DAM (əyri 2), Fe(III)-R₂-8-oksixinolin (əyri 3), Fe(III)-R₂-DFQ (əyri 4) uyğun olaraq, 3,0, 4,0 və 3,0 bərabərdir.

Şəkil 4.1.3-də kompleksəmələgəlməyə reagentin qatılığının, şəkil 4.1.4- də isə üçüncü komponentin qatılığının təsiri verilmişdir.



Şəkil 4.1.3. 1-Fe(III)-R₂, 2-Fe(III)-R₂-DFQ, 3-Fe(III)-R₂-8-oksixinolin, 4-Fe(III)-R₂-DAM sistemlərində reagentin qatılığının kompleksmələgəlməyə təsiri. C_{Fe}=C_R= 1·10⁻³ M; λ=400 nm; pH=5, 3, 4; 3, KFK-2, l=1sm



Şəkil 4.1.4. 1-Fe(III)-R₁-8-oksixinolin, 2-Fe(III)R₂-DFQ, 3-Fe(III)R₂-DAM sistemlərində üçüncü komponentin qatılığının kompleksmələgəlməyə təsiri. C_{Fe}=C_R= 1·10⁻³ M; C_{III}=1·10⁻² M; λ=400 nm; pH= 4, 3, 3; KFK-2, l=1sm

Müəyyən olunmuşdur ki, kompleksmələgəlməyə Fe(III) - R₂ kompleksində 2,5 ml 1·10⁻³ M reagent, Fe(III)R₂-DAM kompleksində 1,5 ml 1·10⁻³ M reagent, 1ml 10⁻² M diantipirilmətan; Fe(III)R₂-DFQ kompleksində 2 ml 1·10⁻³ M reagent, 0,5 ml 10⁻² M difenilquanidin, FeR₂-8-oksixinolin kompleksində isə 2,5 ml 1·10⁻³ M reagent, 0,5 ml 10⁻² M 8-oksixinolin tələb olunmuşdur.

Fe(III)-in R₂ reagenti ilə əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrin mühüm spektrofotometrik göstəriciləri cədvəl 4.1.1.-də verilmişdir.

Cədvəl 4.1.1.

Fe(III)-in R₂ reagenti ilə əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrin mühüm spektrofotometrik göstəriciləri

Kompleks	pH	λ_{\max} , nm	ϵ_{MeR}	Me:R	Ber qanununa təbəccilik mkq/ml intervalı,
Fe(III)-R ₂	5	331	12500	1:2	0,448-1,792
Fe(III)-R ₂ -DAM	3	376	18000	1:1:2	0,112-2,24
Fe(III)-R ₂ -8-oksixinolin	4	467	22000	1:2:2	0,179-2,24
Fe(III)-R ₂ -DFQ	3	369	16000	1:1:1	0,224-2,24

Cədvəl 4.1.1.-dən göründüyü kimi binar kompleksə nisbətən müxtəlifliqandlı komplekslərdə optimal kompleksmələgəlmə daha turş mühitdə müşahidə edilir. Buna əsasən müxtəlifliqandlı komplekslərin daha davamlı olmasını ehtimal etmək olar.

Komplekslərin molyar udma əmsalları dərəcəli qrafikin köməyilə təyin olunmuşdur.

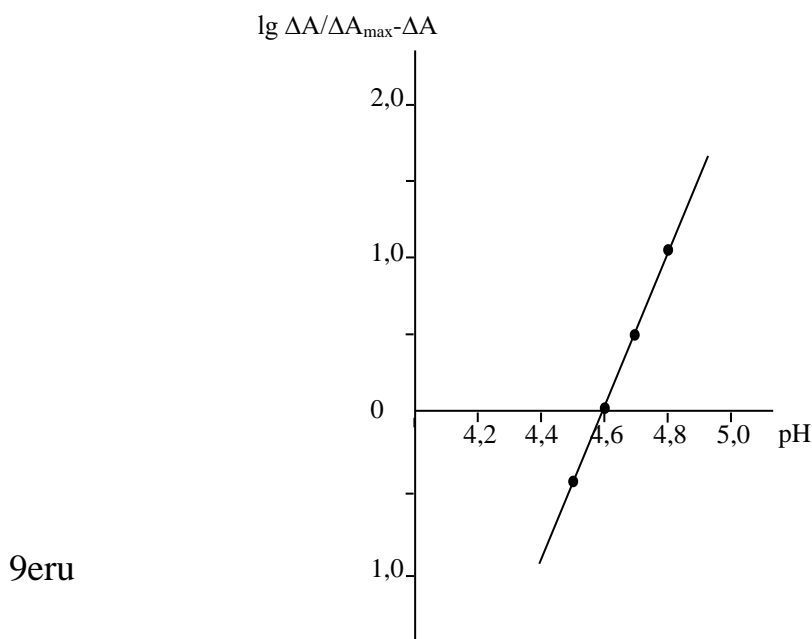
Bu kompleks birləşmələr komponentlərin məhlullarının qarışdırılmasından dərhal sonra yaranırlar. Məhlulun optiki sıxlığının 2 sutka ərzində sabit qalması məhlulda davamlı kompleks birləşmənin əmələ gəlməsinə dəlalət edir. Binar kompleks 60°C-yə, müxtəlifliqandlı komplekslər isə 80°C-yə kimi davamlıdır. Reaksiyaya girən komponentlərin kompleksdə nisbəti müxtəlif fiziki-kimyəvi metodlarla - izomolyar seriyalar, Starik-Barbanelin nisbi çıxımı və tarazlıq sürüşməsi metodları ilə müəyyən edilmişdir [15, s. 437-446, 19, s.178].

Bütün metodlar göstərmişdir ki, binar kompleksdə komponentlərin nisbəti Fe(III)-R₂ 1:2, müxtəlifliqandlı komplekslərdə isə Fe(III)-R-8-oksixinolin =1:2:2, Fe(III)-R₂-DAM=1:1:2 və Fe(III)-R₂-DFQ=1:1:1. Komplekslərin molyar udma əmsalları dərəcəli qrafikin köməyilə təyin olunmuşdur.

Kompleksmələgəlmə prosesi zamanı ayrılan protonların sayının təyin edilməsi üçün Astaxov metodundan istifadə olunmuşdur [14, s.2069-2076]. Bu məqsədlə müxtəlif pH-a malik və qarşılıqlı təsirdə olan komponentlərin

kompleksəmələgəlmənin intensiv pH intervalında ekvimolyar qatılığa malik məhlullar seriyasından istifadə olunur. Sonra optimal şəraitdə sistemlərin hər biri üçün məhlulların optiki sıxlıqları ölçülür.

Fe(III)-R₂ sistemində $\lg \frac{\Delta A}{\Delta A_{\max} - \Delta A} = f(\text{pH})$ qrafiki asılılığı şəkil 4.1.5-də verilmişdir.



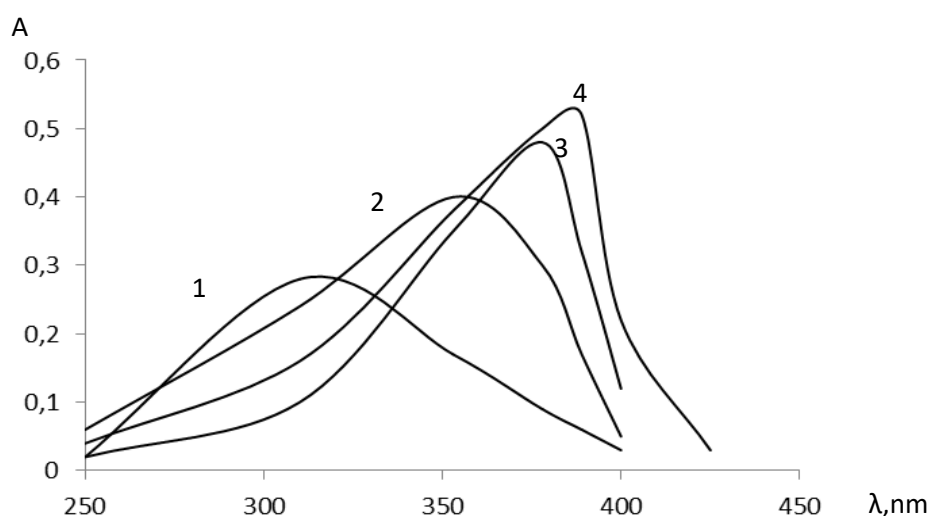
Şəkil. 4.1.5. Fe(III)R₂ sistemində kompleksəmələgəlmə zamanı ayrılan protonların sayının təyini.

Fe(III)-R₂ sistemi üçün kompleksəmələgəlmənin Astaxov metodu ilə tədqiqi göstərir ki, kompleksəmələgəlmə zamanı 2 proton ayrılır, yəni $\lg \frac{\Delta A}{\Delta A_{\max} - \Delta A}$ ilə pH asılılığının bucaq əmsalı $\text{tg}\alpha=2$ -dir. Analoji şəkildə digər sistemlər üçün də kompleksəmələgəlmə zamanı ayrılan protonların sayı müəyyən olunmuşdur.

4.2. Dəmir(III) (E)-2-hidroksi-3-((2-hidroksibenziliden)(amino)benzolsulfoturşu (R₃) ilə diantipirilfenilmetan (DAFM) və 8-oksixinolin iştirakında kompleksəmələgətirməsinin spektrofotometrik tədqiqi

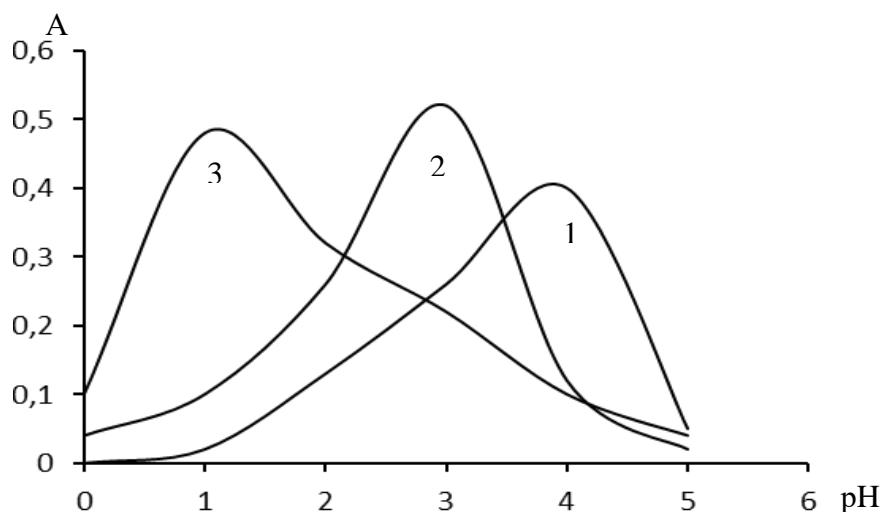
Vizual yolla müəyyən etdik ki, dəmir(III) ionu R₃ reagenti ilə tünd-qırmızı rəngə

malik kompleks birləşmə yaradır. Kompleks birləşmənin əmələ gəlməsinin optimal şəraitini müəyyənləşdirdik. Bunun üçün sistemin pH-dan (pH 1-14) asılı olaraq udma spektri müəyyən edilmişdir. Bu məqsədlə, həcmi 25 ml olan kolbalara 1 ml $1 \cdot 10^{-3}$ M dəmir(III) məhlulu, 2 ml $2 \cdot 10^{-3}$ M R_3 məhlulu tökülür və uyğun bufer məhlullarla xəttə kimi durulaşdırılır. Optiki sıxlıqları qalınlığı 1 sm olan küvetlərdə reagent fonunda ölçülür. Şəkil 4.2.1-də dəmirin(III) R_3 reagentilə üçüncü komponent – diantipirilfenilmetan (DAFM), 8-oksixinolin iştirakında və iştirakı olmadan əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrin pH-dan asılılığı verilmişdi.



Şəkil 4.2.1. Diantipirilfenilmetan, 8-oksixinolin iştirakında və iştirakı olmadan reagent və onun dəmir(III) əmələ gətirdikləri komplekslərin məhlullarının optimal pH-da udma spektrləri: 1- R_3 , 2- $Fe R_3$, 3- $Fe R_3$ -DAFM, 4- $Fe R_3$ -8-oksixinolin

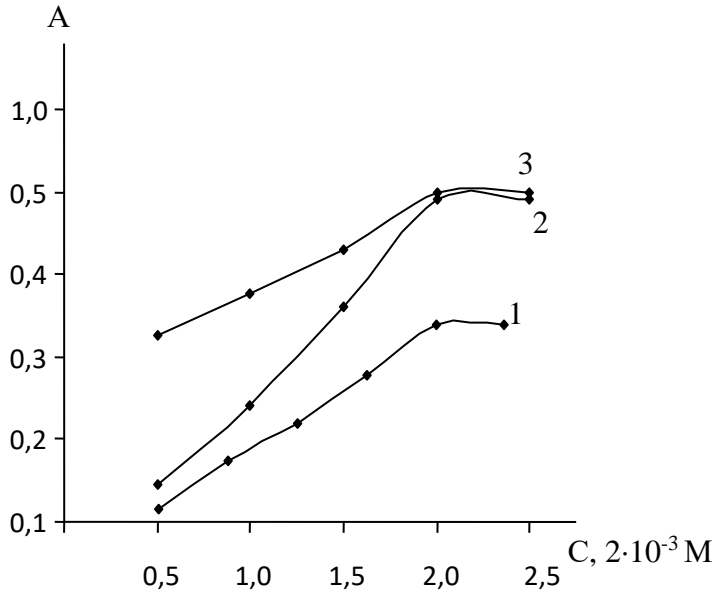
Reagentin və onun diantipirilfenilmetan(DAFM), 8-oksixinolin iştirakında və iştirakı olmadan dəmir(III) əmələ gətirdiyi komplekslərin işıq udma spektrləri şəkil 4.2.2.-də verilmişdir [39, s.48-54]. Reagentin işıq udması 310 nm-də (əyri 1), onun dəmir(III) əmələ gətirdiyi binar kompleksin 353 nm-də (əyri 2) maksimaldır. Reagent diantipirilfenilmetan, 8-oksixinolin iştirakında dəmir(III) müvafiq müxtəlifliqandlı komplekslər əmələ gətirir: $Fe(III)$ - R_3 -DAFM, $Fe(III)$ - R_3 -8-oksixinolin. $Fe(III)$ - R_3 -DAFM və $Fe(III)$ - R_3 -8-oksixinolin komplekslərinin maksimal işıq udması 378 nm və 389 nm-ə uyğundur. (3 və 4 əyriyə).



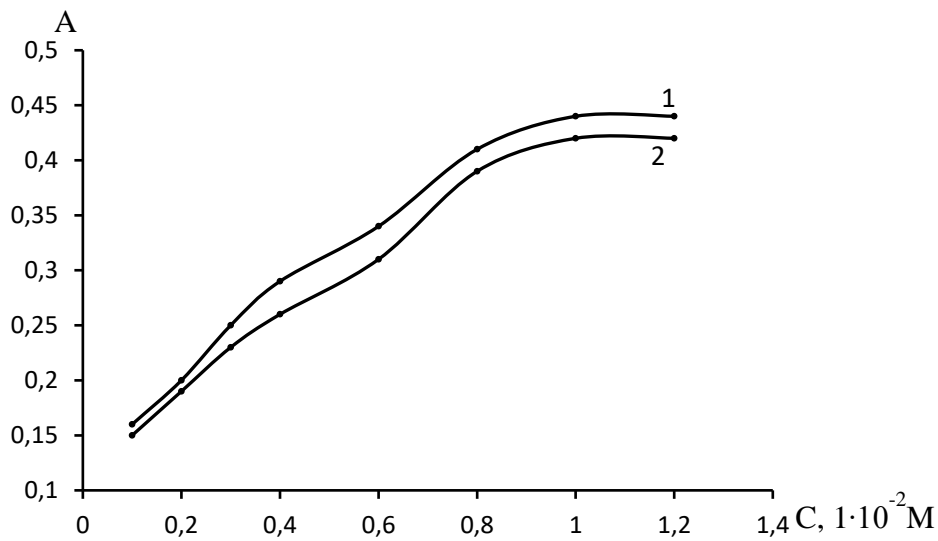
Şəkil 4.2.2. Optimal dalğa uzunluğunda λ_{opt} dəmirin(III) komplekslərinin işıq udmasına pH-ın təsiri: 1-Fe(III)R₃, 2-Fe(III)R₃-8-oksixinolin, 3-Fe(III)R₃-DAFM

Dəmirin (III) reagentlə binar kompleksi zəif turş mühitdə əmələ gəlir və pH 4,0 bərabərdir. (əyri 1) (Şəkil 4.2.2.) Müəyyən olunmuşdur ki, üçüncü komponent - diantipirilfenilmetan və 8-oksixinolin iştirakında müxtəlifliqandlı komplekslərin əmələ gəlməsi zamanı maksimal pH binar komplekslə müqayisədə daha turş mühitə sürüşür: pH_{opt} Fe(III)-R₃-DAFM (əyri 3) və Fe(III)-R₃-8-oksixinolin (əyri 2) üçün uyğun olaraq, 1,0 və 3,0 bərabərdir.

Kompleksəmələgəlməyə reagentin və üçüncü komponentin qatılığının təsiri şəkil 4.2.3. və 4.2.4- də verilmişdir.



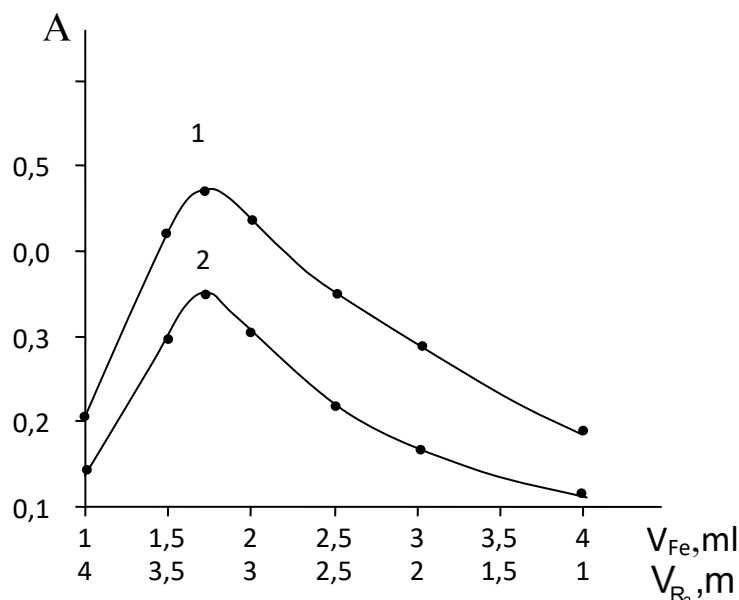
Şəkil 4.2.3. 1-Fe(III)R₃, 2-Fe(III)R₃-DAFM, 3-Fe(III)R₃-8-oksixinolin sistemlərində reagentin qatılığının kompleksmələgəlməyə təsiri. C_{Fe}=1·10⁻³ M; C_R= 2·10⁻³ M; λ=400 nm; pH=4, 1, 3; KFK-2, l=1sm



Şəkil 4.2.4. 1-Fe(III)R₃-DAFM, 3-Fe(III)R₃-8-oksixinolin sistemlərində üçüncü komponentin qatılığının kompleksmələgəlməyə təsiri. C_{Fe}=1·10⁻³ M; C_R= 2·10⁻³ M; C_{III}=1·10⁻² M; λ=400 nm; pH= 1, 3; KFK-2, l=1sm

Müəyyən olunmuşdur ki, kompleksmələgəlməyə Fe(III)-R₃ kompleksində 2,5 ml 2·10⁻³ M reagent, Fe(III)R₃-DAFM kompleksində 2 ml 2·10⁻³ M reagent, 1ml 10⁻² M diantipirilfenilmetan; Fe(III)R₃-8-oksixinolin kompleksində isə 2 ml 2·10⁻³ M reagent, 1 ml 10⁻² M 8-oksixinolin tələb olunmuşdur.

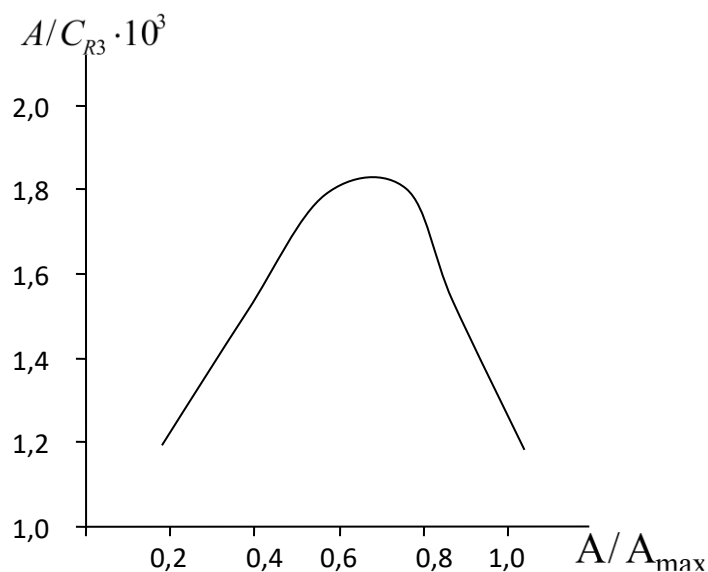
Şəkil 4.2.5.-də binar kompleksin tərkibindəki komponentlərin nisbəti izomolyar seriyalar metodu vasitəsilə müəyyən olunmuşdur. Bu zaman molyar qatılığı eyni olan komponentlər qarşılıqlı təsirdə olmalı və bu komponentlər elə nisbətdə əlavə olunmalıdır ki, məhlulun ümumi həcmi sabit qalsın ($V_{Me}+V_R=const$).



Şəkil. 4.2.5. İzomolyar seriyalar metodu ilə Fe(III)-R₃ kompleksinin tərkibinin

Verilən metoddə qarışıqın ümumi həcmində komponentlərin ikisinin də son miqdarının qram-mollarının cəmi hər zaman dəyişməz qalır ($C_{Me}+C_R=const$). Kompleks güclü dissosiasiya edirsə və ya məhlulda kompleks qarışığı varsa onda bu metodun nəticəsi səhv olur.

Starik-Barbanelin nisbi çıxım metodu isə kompleksin tərkibindəki komponentlər nisbətini dəqiq təyin etməyə imkan verir. Şəkil 4.2.6.-da Starik-Barbanel metodu ilə Fe(III)-R₃ kompleksində komponentlər nisbətini təyini verilmişdir.



Şəkil 4.2.6. Starik-Barbanel metodu ilə Fe(III)-R₃ sistemində komponentlər

Fe(III)-R₃ binar kompleksində komponentlərin nisbəti 1:2 kimidir. Müxtəlifliqandlı komplekslərdə isə komponentlərin nisbətinin Fe(III)-R₃-DAFM=1:2:1, Fe(III)-R₃-8-oksixinolin =2:2:1 kimi olduğu müəyyən olunmuşdur.

Fe(III)-in R₃ reagenti ilə əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrin mühüm spektrofotometrik göstəriciləri cədvəl 4.2.1.-də verilmişdir.

Cədvəl 4.2.1.

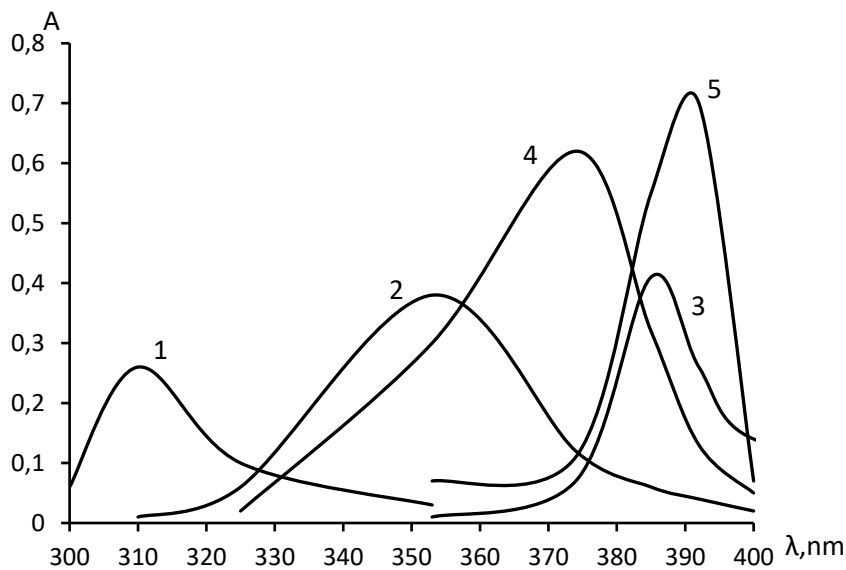
Fe(III)-in R₃ reagenti ilə əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrin mühüm spektrofotometrik göstəriciləri

Kompleks	pH	λ_{\max} , nm	ϵ_{MeR}	Me:R	Ber qanununa tabeçilik intervalı, mkq/ml
Fe(III)-R ₃	4	353	10000	1:2	0,448-2,24
Fe(III)-R ₃ -DAFM	1	378	13000	1:2:1	0,112-3,36
Fe(III)-R ₃ -8-oksixinolin	3	389	16000	2:2:1	0,112-2,24

Binar kompleks Fe(III)-R₃ 50°C-yə, müxtəlifliqandlı komplekslər isə 80°C-yə kimi davamlıdır.

4.3. Dəmir(III) E)-2-hidroksi-3-((2-hidroksibenziliden)(amino)benzolsulfoturşu (R₃) reagenti ilə səthi-aktiv maddələr iştirakında kompleksmələgətməsinin spektrofotometrik tədqiqi

Ədəbiyyatdan məlumdur ki, kation səthi-aktiv maddələr (KSAM) – setilpiridin xlorid (SpCl), setilpiridin trimetil ammonium bromid (STMABr) müxtəlif liqandlı komplekslər əmələ gətirməyə meyillidi. Bundan əvvəlki başlıqda da göstərdik ki, dəmir(III) R₃ reagentilə qarşılıqlı təsir zamanı maksimal işıq udması pH 4 ($\lambda=353\text{nm}$) olan rəngli kompleks əmələ gətirir. Reagentin özünün işıq udması isə $\lambda=310\text{ nm}$ -dədir. Səthi-aktiv maddələrin təsirindən müxtəlifliqandlı komplekslər əmələ gəlir: Fe(III)R₃-SpCl, Fe(III)R₃-STMABr, Fe(III)R₃-TritonX-114 maksimum udması 374 nm, 392 nm, 385 nm-ə uyğundur [36, s.395-402].

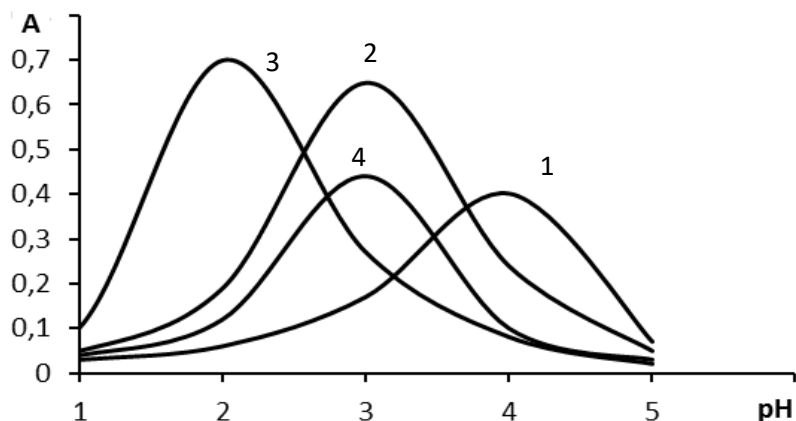


Şəkil 4.3.1. Setilpiridin xlorid, setilpiridin trimetil ammonium bromid və Triton X-114 iştirakında və iştirakı olmadan reagent və onun dəmir(III) əmələ gətirdikləri komplekslərin məhlullarının optimal pH-da udma spektrləri: 1-R₃, 2-Fe(III)R₃, 3- Fe(III)R₃-Triton X-114, 4- Fe(III)R₃- SpCl, 5-Fe(III)R₃-STMABr

Göründüyü kimi, üçüncü komponentlərin iştirakında həm reagentin, həm də binar kompleksin udma spektrlərinə nəzərən batoxrom (3, 4 və 5 əyriləri) effektlər müşahidə edilir. Əmələ gələn assosiatların udma zolağının batoxrom sürüşməsinə reagentin π -elektron sisteminin maksimal delokallaşması səbəb olur ki, bu həm də

kation səthi-aktiv maddələrin təsirindən sulfo qrupun mənfi induktiv effektinin artması ilə izah oluna bilər. Müəyyən olunmuşdur ki, kation səthi-aktiv maddələr reagentin tərkibində olan hidrosil qrupuna deyil, məhz sulfo qrupa təsir göstərir.

Komplekslərin optiki sıxlığının məhlulun pH-dan asılılığının tədqiqi göstərir ki, müxtəlifliqandlı komplekslər turş mühidə əmələ gəlir.



Şəkil 4.3.2. Optimal dalğa uzunluğunda λ_{opt} dəmirin(III) komplekslərinin işıqudmasına pH-ın təsiri: 1-Fe(III)-R₃, 2-Fe(III)R₃- SpCl, 3-Fe(III)R₃- STMABr, 4-Fe(III)R₃-Triton X-114

Müxtəlifliqandlı kompleks birləşmələr komponentlərin məhlullarının qarışdırılmasından dərhal sonra əmələ gəlir və məhlulun optiki sıxlığı uzun müddət sabit qalır. Bu isə məhlulda davamlı kompleks birləşmənin əmələ gəlməsinə dəlalət edir. Reaksiyaya girən komponentlərin kompleksdə nisbəti izomolyar seriyalar, Starik-Barbanelin nisbi çıxımı və tarazlıq sürüşməsi metodları ilə müəyyən edilmişdir.

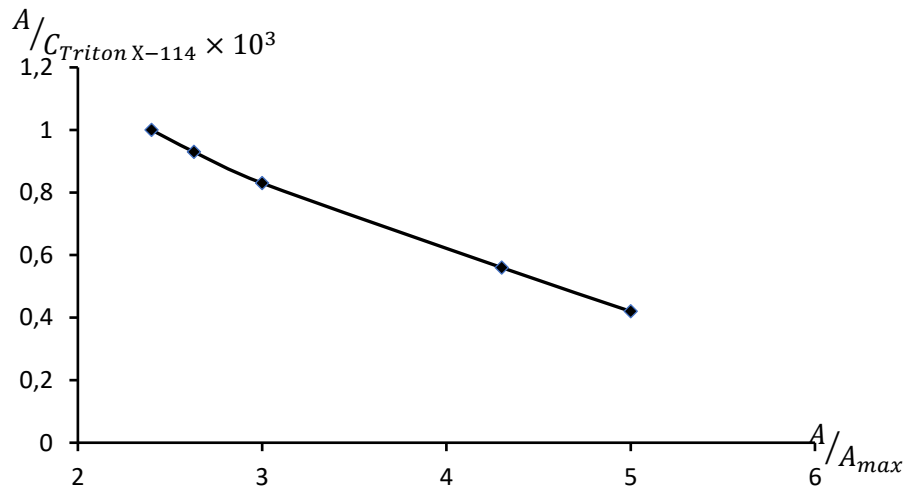
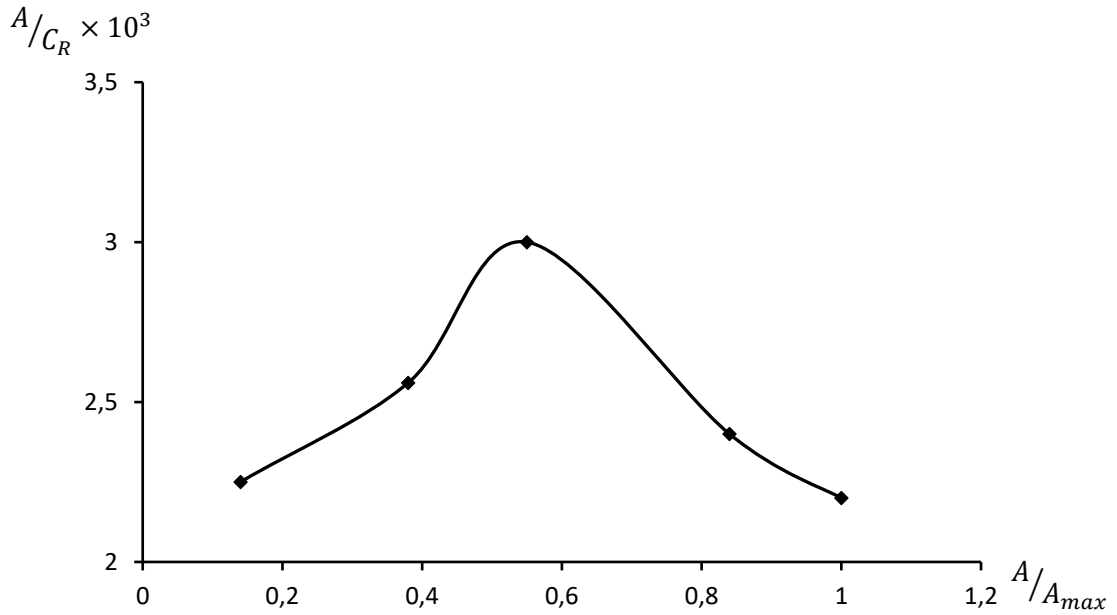
Starik-Barbanel metodu stexiometrik əmsalları dəqiq müəyyən etməyə şərait yaradır və kompleksin davamlılığından, bir-birilə təmasda olan maddələrin qatılıq intervalından asılı deyil, bütün stexiometrik reaksiyalar üçün istifadə edilə bilər.

Kompleksin tərkibini verilən metodla müəyyənləşdirmək məqsədilə metalın qatılığını dəyişməmək, reagentin qatılığını isə dəyişmək şərtlə məhlullar sırası düzəldilir. Sonra nisbi çıxım əyriyə $A/C_R - A/A_{max} (C_{Me} = const)$ koordinatlarında qurulur.

Əgər reaksiya tənliyi $Me + nR \Rightarrow MeR_n$ şəklində olarsa, onda «n» əyriyə əsasən aşağıdakı ifadəyə görə hesablanır:

$$n = \frac{1}{1 - \frac{A}{A_{\max}}} ; \quad A/C_R = \max$$

Şəkil 4.3.3.və şəkil 4.3.4. -də Starik-Barbanel metodu ilə Fe(III)-R₃ kompleksində komponentlər nisbətini təyini verilmişdir. Fe(III)-R₃ kompleksində komponentlərin nisbəti 1:2 kimidir.



Şəkil. 4.3.3. və 4.3.4. Fe(III)-R₃ –Triton X-114 sistemində komponentlərin nisbətini Starik-Barbanel metodu ilə təyini.

Əgər qrafiki asılılıq xəttidirsə, tərkib vahidə bərabərdir. Bütün metodlar göstərir ki, Fe(III)-R₃ binar kompleksində komponentlərin nisbəti 1:2, müxtəlifliqandlı

komplekslərdə isə $\text{Fe(III)R}_3\text{-TritonX-114}=1:2:1$, $\text{Fe(III)R}_3\text{-SpCl}=1:1:2$, $\text{Fe(III)R}_3\text{-STMABr}=1:1$ kimidir. Molyar udma əmsalının qiymətləri dərəcəli qrafikdən tapılmışdır. Ber qanununa tabeçilik intervalı müəyyən edilmişdir. (Cədvəl 4.3.1.). Fe(III) -in R_3 reagenti ilə əmələ gətirdiyi binar və qarışıqlıqandlı komplekslərin mühüm spektrofotometrik göstəriciləri cədvəl 4.3.1.-də verilmişdir.

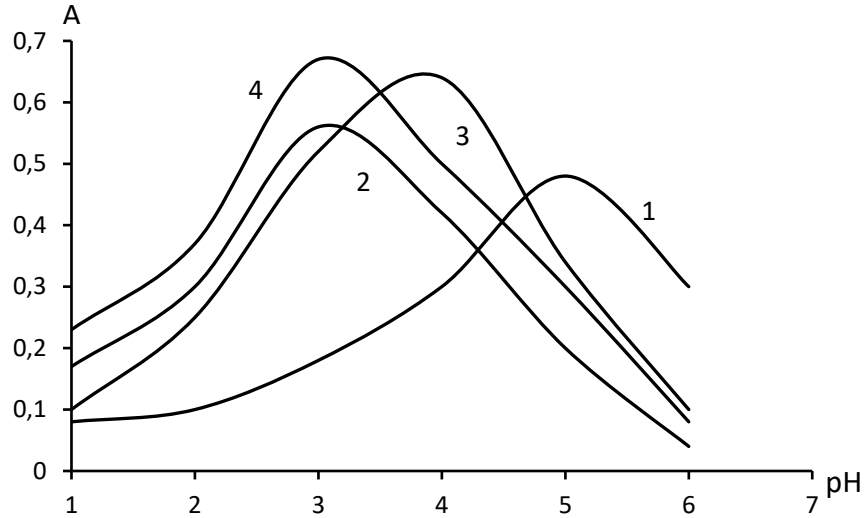
Cədvəl 4.3.1.

Fe(III) -in R_3 reagenti ilə əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrin mühüm spektrofotometrik göstəriciləri

Kompleks	pH_{opt}	λ_{max} , nm	ϵ	Ber qanununa tabeçilik intervalı, mkq/ml	Me:R	$\text{Lg}\beta$
$\text{Fe(III)R}_3\text{-SpCl}$	3	374	16250	0.112 - 4.48	1:1:2	$9,84\pm 0,20$
$\text{Fe(III)R}_3\text{-STMABr}$	2	392	19000	0.112 - 4.48	1:1:1	$10,08\pm 0,16$
$\text{Fe(III)R}_3\text{-TritonX-114}$	3	385	11000	0.224 - 2.24	1:2:1	$9,45\pm 0,25$

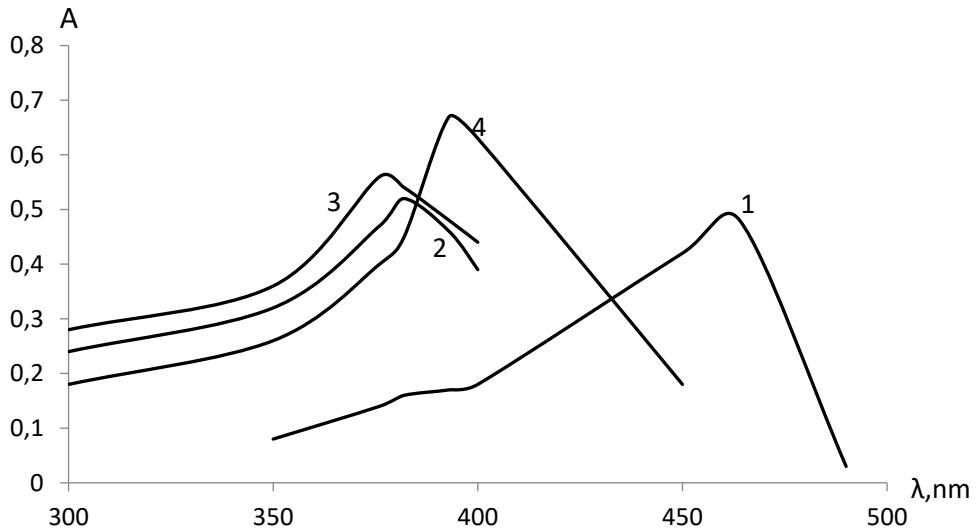
4.4. Dəmirin(III) 2-(((1-(3-bromfenil) etiliden)hidrozo)metil)fenol (R_4) ilə diantipirilmetan və onun homoloqları iştirakında spektrofotometrik tədqiqi

Dəmirin(III) diantipirilmetan (DAM), diantipirilfenilmetan (DAFM) və diantipirilpropilmetan iştirakında R_4 reagenti ilə əmələ gətirdiyi sarı rəngli kompleks birləşmənin optimal şəraitini müəyyən etmək üçün pH-ın 1-14 qiymətlərində komplekslərin işıqudma spektrləri qurulmuşdur. Təcrübə yuxarıda qeyd edildiyi kimi yerinə yetirilmişdir. Dəmirin(III) R_4 reagenti ilə üçüncü komponentlər iştirakında əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrin optiki sıxlığının maksimum dalğa uzunluğunda pH-dan asılı olaraq dəyişməsi şəkil 4.4.1.-də verilmişdir.



Şəkil 4.4.1. Dəmirin(III) R_4 ilə üçüncü komponentlər iştirakında kompleksəmələgətirməsinin pH-dan asılılığı: 1. $Fe(III)R_4$, 2. $Fe(III)R_4$ -DAPM, 3. $Fe(III)R_4$ -DAM, 4. $Fe(III)R_4$ -DAFM

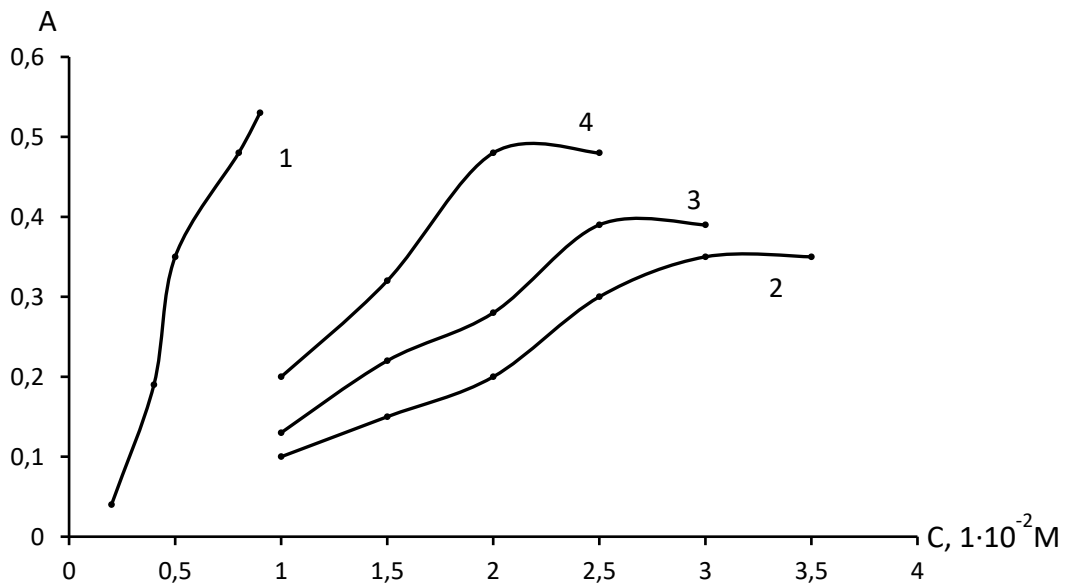
Şəkil 4.4.1.-dən də bəlli olur ki, dəmirin(III) R_4 reagenti ilə əmələ gətirdiyi binar kompleksin optimal pH-ı 5-ə uyğundur. Müxtəlifliqandlı kompleks birləşmələrin əmələ gəlməsi ilə kompleksəmələgəlmənin optimal pH-ı daha turş mühitə doğru sürüşmüş və uyğun olaraq, $Fe(III)R_4$ -DAPM üçün pH=3, $Fe(III)R_4$ -DAM üçün pH=4 və $Fe(III)R_4$ -DAFM üçün pH=3-dür.



Şəkil 4.4.2. Üçüncü komponentlər iştirakında dəmirin(III) R_4 ilə komplekslərinin udma spektrləri. 1. $Fe(III)R_4$, 2. $Fe(III)R_4$ -DAPM, 3. $Fe(III)R_4$ -DAM, 4. $Fe(III)R_4$ -DAFM. $C_{Fe}=1 \cdot 10^{-3}$ M; $C_R=2 \cdot 10^{-3}$ M; λ_{40} , $\ell=1$ sm, fon- R+X

Şəkil 4.4.2.-dən göründüyü kimi, Fe(III)-R₄, Fe(III)-R₄-DAPM, Fe(III)-R₄-DAM və Fe(III)-R₄-DAFM sistemlərinin udma spektrləri yalnız bir maksimum ilə xarakterizə olunması pH-ın həmin qiymətində sabit tərkibli komplekslərin əmələgəlməsinə dəlalət edir. Əmələ gələn kompleks birləşmələrin maksimum işıq udması uyğun olaraq, Fe(III)-R₄ üçün 464 nm, Fe(III)-R₄-DAPM üçün 387 nm, Fe(III)-R₄-DAM üçün 376 nm və Fe(III)-R₄-DAFM üçün 393 nm dalğa uzunluğunda müşahidə olunur. Şəkil 4.4.2.-dən göründüyü kimi, üçüncü komponentlərin təsirindən binar kompleksin spektrinə nəzərən gibsoxrom sürüşmə müşahidə edilir. Bu isə ona dəlalət edir ki, tədqiq olunan sistemlərdə reagent - üçüncü komponent qarşılıqlı təsiri müşahidə olunur.

Kompleksəmələgəlməyə reagentin və üçüncü komponentlərin qatılığının təsiri şəkil 4.4.3-də verilmişdir.



Şəkil 4.4.3. Kompleksəmələgəlməyə reagentin və üçüncü komponentlərin qatılığının təsiri. 1. R₄, 2. Fe(III)R₄-DAPM, 3. Fe(III)R₄-DAM, 4. Fe(III)R₄-DAFM. C_{Fe}=4·10⁻⁵M, pH=5, 3, 4,3, λ=400 nm

Dəmirin(III) R₄ reagenti ilə əmələ gətirdiyi binar və qarışıqlıqandlı kompleks birləşmələrinin optiki sıxlıqlarının zamandan və temperaturdan asılılığının tədqiqinə əsasən söyləmək olar ki, bütün komplekslər adi şəraitdə reaksiya komponentlərini qarışdırdıqdan dərhal sonra yaranır və qarışıqlıqandlı komplekslər binar komplekslərlə müqayisədə daha davamlı olur.

Dəmirin(III) diantipirilmətan və onun homoloqları iştirakında R₄ reagenti ilə əmələ gətirdiyi binar və müxtəlifliqandlı komplekslərinin mühüm spektrofotometrik göstəriciləri

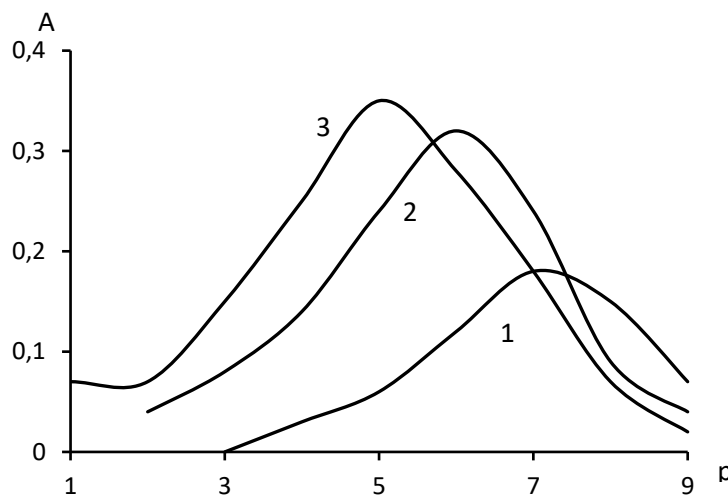
Kompleks	pH	λ_{\max} , nm	ϵ_{MeR}	Me:R	Ber qanununa təbəçilik mkq/ml intervalı,
Fe(III)- R ₄	5	464	12500	1:2	0,448-1,792
Fe(III)- R ₄ -DAPM	3	387	13000	1:1:2	0,112-2,24
Fe(III)- R ₄ -DAM	4	376	16250	1:2:1	0,179-2,24
Fe(III)- R ₄ -DAFM	3	393	18000	1:1:1	1,64 – 3,14

Binar kompleks Fe(III)-R₄ 2 saat ərzində və 60⁰C-yə qədər qızdırdıqda davamlı olduğu halda, Fe(III)-R₄-DAPM, Fe(III)-R₄-DAM və Fe(III)-R₄-DAFM qarışıqlıqandlı komplekslər 24 saat ərzində və 80⁰C-yə qədər qızdırdıqda davamlıdır.

4.5. Misin(II) 2-((E)-(((E)-1-piridin-2-il) etiliden)hidrozonometil)fenol (R₁) ilə kompleksəmələgətirməsinin spektrofotometrik tədqiqi

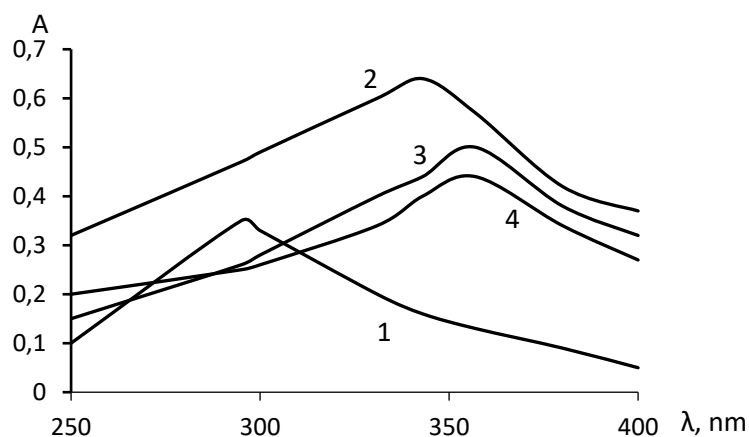
Təcrübə vasitəsilə dəqiqləşdirilmişdir ki, mis(II) R₁ reagenti ilə üçüncü komponentlər iştirakında müxtəlifliqandlı kompleks birləşmələr əmələ gətirir. Müxtəlifliqandlı komplekslər üçüncü komponent kimi difenilquanidin və trifenilquanidin iştirakında əmələ gəlir. Mis(II) ionunun R₁ reagenti ilə əmələ gətirdiyi açıq-yaşıl rəngli kompleks birləşmənin optimal şəraitini müəyyən etmək üçün pH-ın 1-14 qiymətlərində kompleksin udma spektrləri təyin edilmişdir. Bu məqsədlə, həcmi 25 ml olan kolbalara 1 ml 2·10⁻³ M misin(II) məhlulu, 3,5 ml 2·10⁻³ M R₁ məhlulu keçirilir. Məhlullar uyğun pH-lı məhlullarla xəttə kimi durulaşdırılır. Optiki sıxlıqları qalınlığı 1sm olan küvetlərdə reagent fonunda KFK-2 fotokalorimetrində və Lambda 40 (Perkin Elmer) spektrofotometrində ölçülür. Misin(II) R₁ reagenti ilə əmələ gətirdiyi kompleks birləşmənin maksimum dalğa uzunluğunda pH-dan asılı olaraq optiki sıxlığının dəyişməsi şəkil 4.5.1-də verilmişdir.

Kompleksəmələgəlmənin mühitin turşuluğundan asılılığının öyrənilməsi göstərdi ki, binar kompleksin Cu(II)-R₁ maksimal işıqudması pH 7 λ_{\max} =331nm-ə uyğundur. Reagentin özünün isə maksimal işıqudması pH 7 λ_{\max} =295 nm-də müşahidə olunur. (Şəkil 4.5.1.)



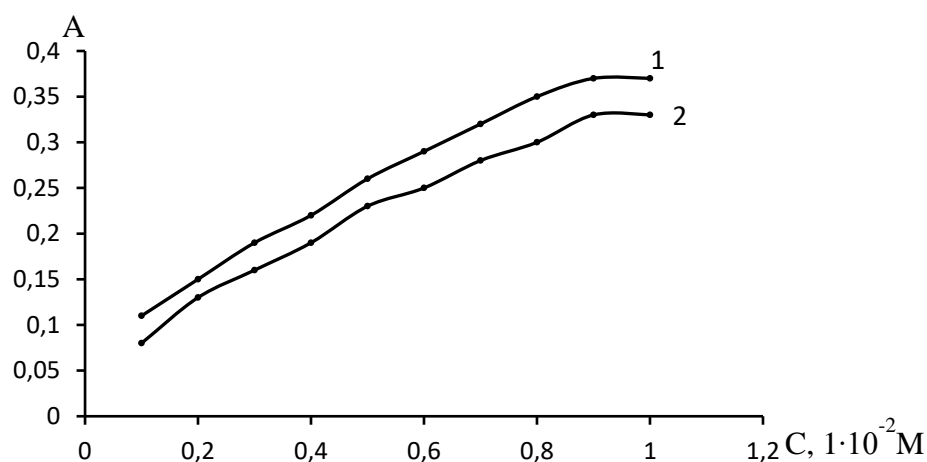
Şəkil 4.5.1. Optimal dalğa uzunluğunda λ_{opt} misin(II) komplekslərinin işıqudmasına pH-ın təsiri: 1. Cu(II)R₁, 2. Cu(II)R₁-TFQ, 3. Cu(II)R₁-DFQ

Üçüncü komponent - difenilquanidin (DFQ) və trifenilquanidin (TFQ) təsirindən əmələ gələn müxtəlifliqandlı kompleks birləşmələrin optimal əmələgəlmə şəraitində dəyişikliklər müşahidə olunur. Belə ki, pH daha turş mühitə sürüşür. pH=5 (Cu(II)R₁-DFQ), pH=6 (Cu(II)R₁-TFQ). Komplekslərin maksimum işıqudması uyğun olaraq, λ =357 nm(Cu(II)R₁-DFQ), λ =343nm (Cu(II)R₁-TFQ) bərabərdir (Şəkil 4.5.2). Müxtəlifliqandlı kompleks birləşmələrin maksimum işıqudmasında binar kompleksə nisətən batoxrom sürüşmə baş verir [70, s.16-20].



Şəkil 4.5.2. Difenilquanidin və trifenilquanidin iştirakında və iştirakı olmadan reagent və onun mislə(II) əmələ gətirdikləri komplekslərin məhlullarının optimal pH-da udma spektrləri: 1-R₁, 2-Cu(II)R₁, 3-Cu(II)R₁-TFQ, 4-CuR-DFQ

Kompleks əmələgəlməyə üçüncü komponentlərin qatılığının təsiri şəkil 4.5.3-də verilmişdir.

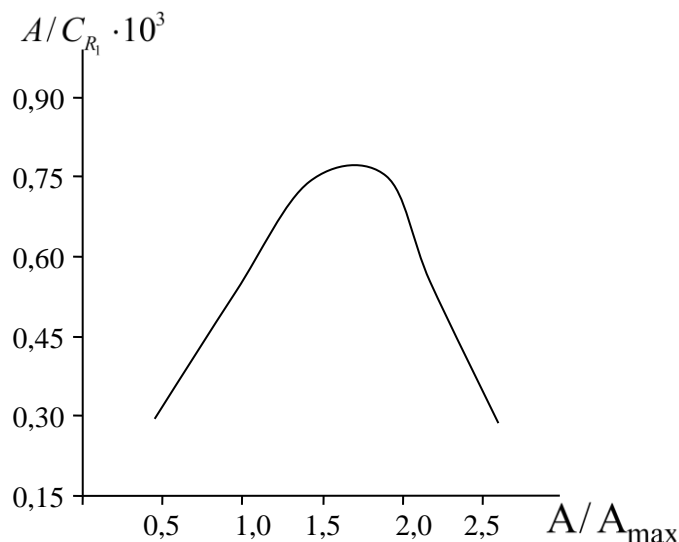


Şəkil 4.5.3. Kompleksəmələgəlməyə reagentin və üçüncü komponentlərin qatılığının təsiri. 1. Cu(II)R₁-DFQ, 2. Cu(II)R₁-TFQ, C_{Cu}=2·10⁻³M, pH=5, 6, λ=400 nm

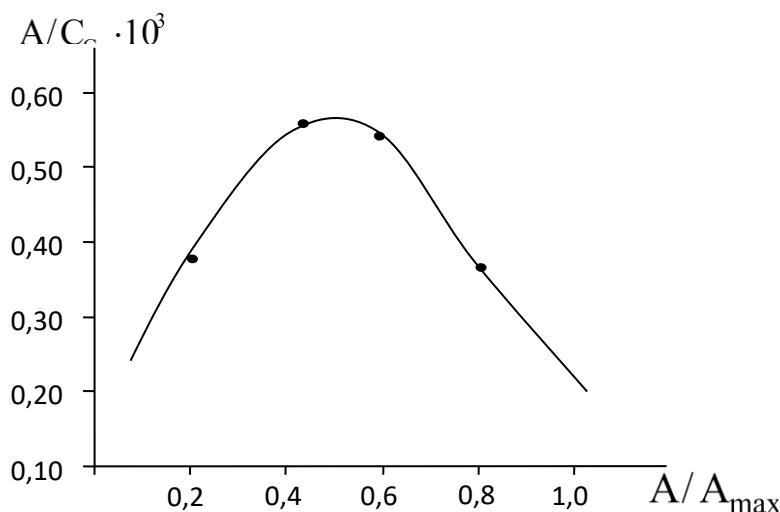
Müəyyən olunmuşdur ki, kompleksəmələgəlməyə Cu(II)-R₁ kompleksində 3 ml 1·10⁻³ M reagent, Cu(II)R₁-DFQ kompleksində 3,5 ml 2·10⁻³ M reagent, 1ml 10⁻² M difenilquanidin, Cu(II)R₁-TFQ kompleksində isə 3,5 ml 2·10⁻³M reagent, 1 ml 10⁻² M trifenilquanidin tələb olunmuşdur.

Starik-Barbanel metodu ilə misin(II) R₁ reagenti ilə difenilquanidin və trifenilquanidin iştirakında əmələ gətirdiyi müxtəlifliqandlı komplekslərdə

komponentlər nisbəti təyin edilmişdir (şəkil 4.5.4. və 4.5.5.).



Şəkil 4.5.4. Starik-Barbanel metodu ilə Cu(II)R₁-DFQ sistemində komponentlər nisbətini təyini. KFK-2, *l*-1sm, fon-reagent, pH=5, λ=400 nm.



Şəkil 4.5.5. Starik-Barbanel metodu ilə Cu(II)R₁-TFQ sistemində komponentlər nisbətini təyini. KFK-2, *l*-1sm, fon-reagent, pH=6, λ=400 nm.

Reaksiyada iştirak edən komponentlərin məhlulunun qarışdırılmasından dərhal sonra rəngli kompleks birləşmələr əmələ gəlir. Müəyyən edildi ki, komponentlərin nisbəti binar kompleksdə Cu(II)-R₁ 1:1, müxtəlifliqandlı komplekslərdə isə uyğun olaraq, Cu(II)-R₁-DFQ =1:2:2 və Cu(II)-R₁-TFQ=2:2:1 kimidir.

Dərəcəli qrafikə əsasən molyar udma əmsalının qiymətləri və Ber qanununa tabeçilik intervalı müəyyən edilmişdir. Cu(II)-in R₁ ilə əmələ gətirdiyi binar və

müxtəlifliqandlı komplekslərin mühüm spektrofotometrik göstəriciləri cədvəl 4.5.1.-də verilmişdir.

Cədvəl 4.5.1.

Cu(II)-in R₁ reagenti ilə əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrin mühüm spektrofotometrik göstəriciləri

Kompleks	pH _{opt}	λ _{max} , nm	ε	Me:R	Ber tabeçilik intervalı, mkq/ml
Cu(II)R ₁	7	331	2280	1:1	0,410-5,12
Cu(II)R ₁ -DFQ	5	357	3150	2:1:2	0,256-5,12
Cu(II)R ₁ -TFQ	6	343	4800	2:2:1	0,256-5,12

Cu(II)-R₁ sistemində DFQ və TFQ iştirakında əmələ gələn müxtəlifliqandlı komplekslərdə komponentlər nisbəti tarazlığın sürüşməsi metodu ilə təyin edilmişdir. Nəticələr cədvəl şəklində aşağıda verilmişdir.(cədvəl 4.5.2, 4.5.3. və 4.5.4.)

Cədvəl 4.5.2.

Cu(II)R₁-DFQ sistemində R₁-in nisbətini tarazlığın sürüşməsi metodu ilə təyini

V _R , ml	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5
C _R , mol/l	4·10 ⁻⁵	8·10 ⁻⁵	12·10 ⁻⁵	16·10 ⁻⁵	20·10 ⁻⁵	24·10 ⁻⁵	28·10 ⁻⁵
ΔA	0,065	0,17	0,23	0,25	0,27	0,32	0,37
$\frac{\Delta A}{\Delta A_{max} - \Delta A}$	0,21	0,33	0,46	0,54	0,65	1,3	-
$lg \frac{\Delta A}{\Delta A_{max} - \Delta A}$	-0,68	-0,48	-0,34	-0,27	-0,19	0,11	-
-lg C _R	4,4	4,1	3,92	3,8	3,7	3,62	3,55

$lg \frac{\Delta A}{\Delta A_{max} - \Delta A}$ ilə -lg C_R asılılığının bucaq əmsalı tgα=1-dir. (tgα = $\frac{-0,68-0,11}{3,55-4,4} = 0,93 \approx 1$)

1). Bu o deməkdir ki, Cu(II)R₁-DFQ sistemində R₁reagentin nisbəti vahidə bərabərdir.

Cədvəl 4.5.3.

Cu(II)R₁-DFQ sistemində DFQ -in nisbətinin tarazlığın sürüşməsi metodu ilə təyini

V _{DFQ} , ml	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
C _{DFQ} , mol/l, 10 ⁻⁵	4	8	12	16	20	24	28	32	36	40
ΔA	0,11	0,15	0,19	0,22	0,26	0,29	0,34	0,35	0,37	0,37
$\frac{\Delta A}{\Delta A_{max} - \Delta A}$	0,42	0,68	1,05	1,46	2,36	3,63	11,3	17,5	-	-
$lg \frac{\Delta A}{\Delta A_{max} - \Delta A}$	-0,38	-0,17	0,02	0,16	0,37	0,55	1,05	1,2	-	-
-lg C _{DFQ}	4,4	4,1	4,0	3,8	3,7	3,62	3,55	3,5	3,44	3,4

$lg \frac{\Delta A}{\Delta A_{max} - \Delta A}$ ilə -lg C_{DFQ} asılılığının bucaq əmsalı $tg\alpha=2$ -dir. ($tg\alpha = \frac{-0,38-1,2}{3,4-4,4} =$

$1,58 \approx 2$). Bu o deməkdir ki, Cu(II)R₁-DFQ sistemində difenilquanidinin (üçüncü komponent) nisbəti 2-yə bərabərdir.

Cədvəl 4.5.4.

Cu(II)R₁-DFQ sistemində Cu(II)-in nisbətinin tarazlığın sürüşməsi metodu ilə təyini

V _{Cu} , ml	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2
C _{Cu} , mol/l, 10 ⁻⁶	8	16	32	48	64	80	96
ΔA	0,10	0,13	0,19	0,22	0,32	0,36	0,37
$\frac{\Delta A}{\Delta A_{max} - \Delta A}$	0,37	1,85	1,05	1,47	6,4	36	-
$lg \frac{\Delta A}{\Delta A_{max} - \Delta A}$	-0,43	-0,27	0,02	0,17	0,81	1,56	-
-lg C _{Cu}	5,1	4,8	4,5	4,32	4,2	4,1	4,02

$lg \frac{\Delta A}{\Delta A_{max} - \Delta A}$ ilə $-lg C_{Cu}$ asılılığının bucaq əmsalı $tg\alpha=2$ -dir. ($tg\alpha = \frac{-0,43-1,56}{4,02-5,1} =$

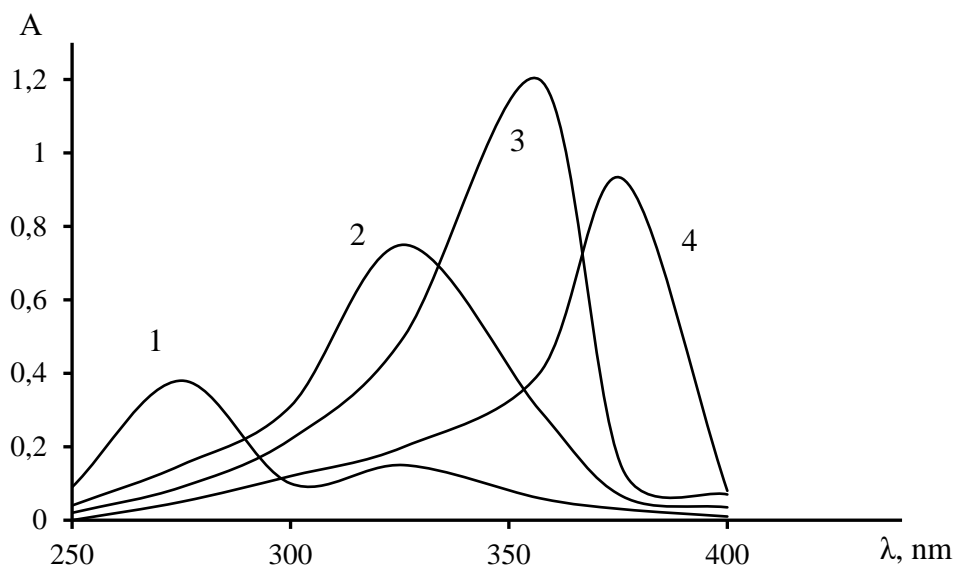
$1,84 \approx 2$). Bu o deməkdir ki, Cu(II)R₁-DFQ sistemində Cu(II)-in nisbəti 2-yə bərabərdir.

Cu(II)R₁-TFQ sistemi üçün də komponentlər nisbəti anoloji şəkildə müəyyən olunmuşdur və Cu(II):R₁:TFQ = 2:2:1.

4.6. Mis(II) 3-((E)-2-hidroksibenziliden)hidrozo)indolin-2-on (R₂) reagenti ilə DAFM və 4-aminoantipirin iştirakında kompleksəmələgətməsinin spektrofotometrik tədqiqi

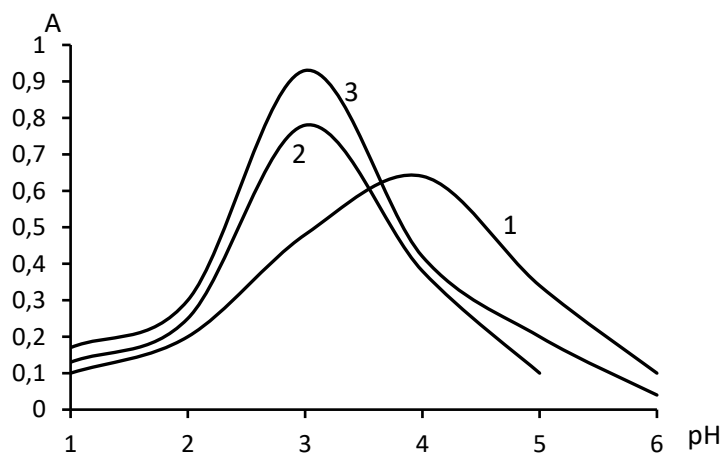
Təcrübə vasitəsilə dəqiqləşdirilmişdir ki, mis(II) R₂ reagenti ilə üçüncü komponentlər iştirakında müxtəlifliqandlı kompleks birləşmələr əmələ gətirir. Müxtəlifliqandlı komplekslər üçüncü komponent kimi diantipirilfenilmetan (DAFM) və 4-aminoantipirin iştirakında əmələ gəlir. Mis(II) ionunun R₂ reagenti ilə əmələ gətirdiyi tünd-qırmızı rəngə malik kompleks birləşmənin optimal şəraitini müəyyənləşdirmək üçün pH-ın 1-14 qiymətlərində kompleksin udma spektrləri təyin edilmişdir. Bu məqsədlə, həcmi 25 ml olan kolbalara 1 ml $1 \cdot 10^{-3}$ M misin(II) məhlulu, 2 ml $1 \cdot 10^{-3}$ M R₂ reagenti əlavə edilir. pH-lı məhlullarla xəttə kimi durulaşdırılır.

Optiki sıxlıqları qalınlığı 1sm olan küvetlərdə reagent fonunda KFK-2 fotokalorimetrində ($\lambda=400$ nm) və Lambda 40 (Perkin Elmer) spektrofotometrində ölçülür. Misin(II) R₂ reagenti ilə əmələ gətirdiyi kompleks birləşmənin maksimum dalğa uzunluğunda pH-dan asılı olaraq optiki sıxlığının dəyişməsi şəkil 4.6.1-də verilmişdir.



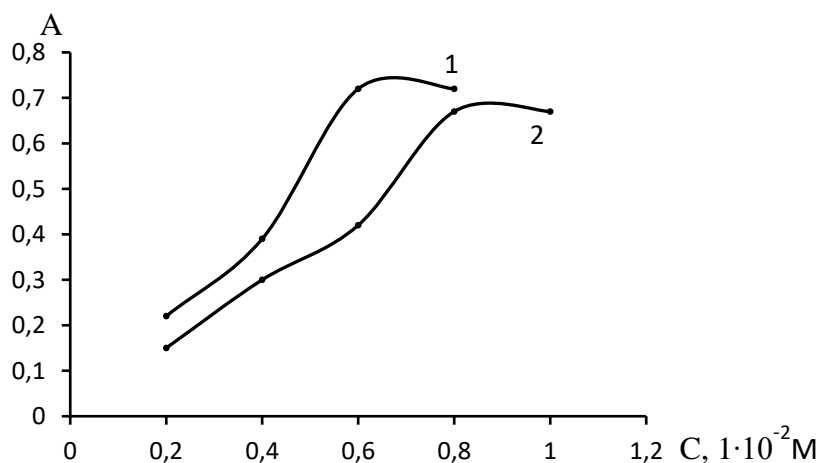
Şəkil 4.6.1. Diantipirilfenilmetan və 4-aminoantipirin iştirakında və iştirakı olmadan reagent və onun mislə(II) əmələ gətirdikləri komplekslərin məhlullarının optimal pH-da udma spektrləri: 1- R₂, 2-Cu(II)R₂, 3-Cu(II)R₂-DAFM, 4-Cu(II)R₂-4-aminoantipirin

Kompleksəmələgəlmənin mühitin turşuluğundan asılılığının öyrənilməsi göstərdi ki, binar kompleksin Cu(II)R₂ maksimal işıqudması pH 4 $\lambda_{\max}=326$ nm-də müşahidə olunur. Reagentin özünün isə maksimal işıqudması $\lambda_{\max}=275$ nm-də müşahidə olunur. Müxtəlifliqandlı komplekslərin maksimum işıqudması isə CuR-DAFM sistemi üçün $\lambda=376$ nm, Cu(II)R₂-4-aminoantipirin sistemi üçün isə $\lambda=357$ nm-də müşahidə olunur. (Şəkil 4.7.2.)



Şəkil 4.6.2. Optimal dalğa uzunluğunda λ_{opt} misin (II) komplekslərinin işıqudmasına pH-ın təsiri: 1- Cu(II)R₂; 2- Cu(II)R₂-DAFM; 3- Cu(II)R₂-4-aminoantipirin.

Üçüncü komponent - 4-aminoantipirin və diantipirilfenilmetan (DAFM) iştirakında kompleks əmələgəlmənin optimal pH-ı binar kompleksə nəzərən daha turş mühitə sürüşür. Binar sistem üçün Cu(II)-R₂ optimal pH=4, hər iki müxtəlifliqandlı kompleks üçün isə pH=3 -ə bərabərdir.(Şəkil 4.6.2.)

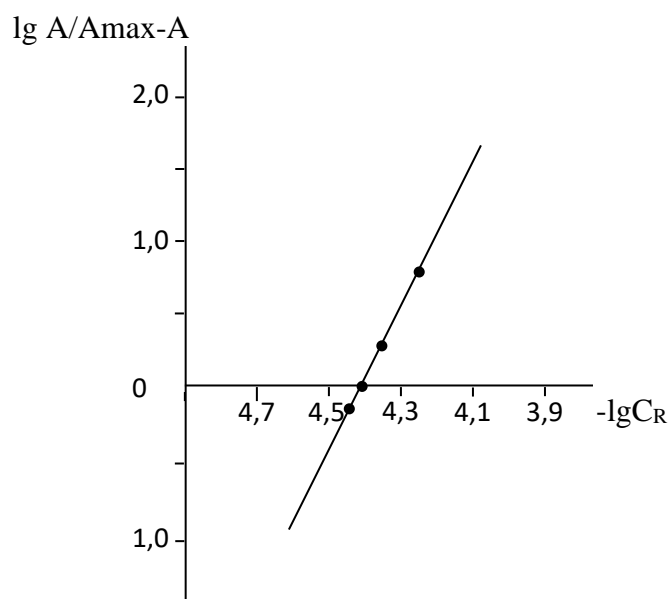


Şəkil 4.6.3. Kompleksəmələgəlməyə reagentin və üçüncü komponentlərin qatılığının təsiri. 1. Cu(II)R₂-4-aminoantipirin, 2. Cu(II)R₂-DAFM, C_{Cu}=1·10⁻³M, pH=3, λ=400 nm

Bəlli olmuşdur ki, 1 ml 1·10⁻³ M Cu(II) ionunu kompleksin tərkibinə tam keçirmək üçün 0,8 ml 1·10⁻³ M diantipirilfenilmetan, 0,6 ml 1·10⁻³ M 4-aminoantipirin tələb olunur.

Reaksiyaya girən komponentlərin kompleksdəki nisbəti izomolyar seriyalar, Starik-Barbanelin nisbi çıxımı və tarazlıq sürüşməsi metodları ilə müəyyən edilmişdir [15, s. 437-446, 19, s.178].

Tarazlığın yerdəyişməsi metodu ilə kompleksin tərkibini müəyyən etmək üçün metalın qatılığını sabit saxlamaq və reagentin qatılığını dəyişmək şərti ilə məhlullar seriyası hazırlanır. $\lg \frac{A}{A_{\max} - A}$ və $-\lg C_R$ arasındakı asılılığın qrafikindən alınan bucağın tangensi stexiometrik əmsala (n) uyğundur. Şəkil 4.6.4-də tarazlığın yerdəyişməsi metodu ilə Cu(II)-R₂ kompleksində komponentlər nisbətini təyini göstərilmişdir.



Şəkil. 4.6.4. Tarazlığın yerdəyişməsi metodu ilə Cu(II)R₂ sistemində komponentlərin nisbətini təyini

Bütün metodlara əsasən müəyyən edilmişdir ki, binar kompleksdə komponentlərin nisbəti Cu(II)-R₂ 1:2, müxtəlifliqandlı komplekslərdə isə Cu(II)-R₂-4-aminoantipirin=1:2:2 və Cu(II)-R₂-DAFM=1:2:1. Dərəcəli qrafikə əsasən molyar udma əmsalının qiymətləri və Ber qanununa tabe olma intervalı təyin olunmuşdur. Cu(II)-in R₂ reagenti ilə əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrin mühüm spektrofotometrik göstəriciləri cədvəl 4.6.1.-də verilmişdir.

Cədvəl 4.6.1.

Cu(II)-in R₂ reagenti ilə əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrin mühüm spektrofotometrik göstəriciləri

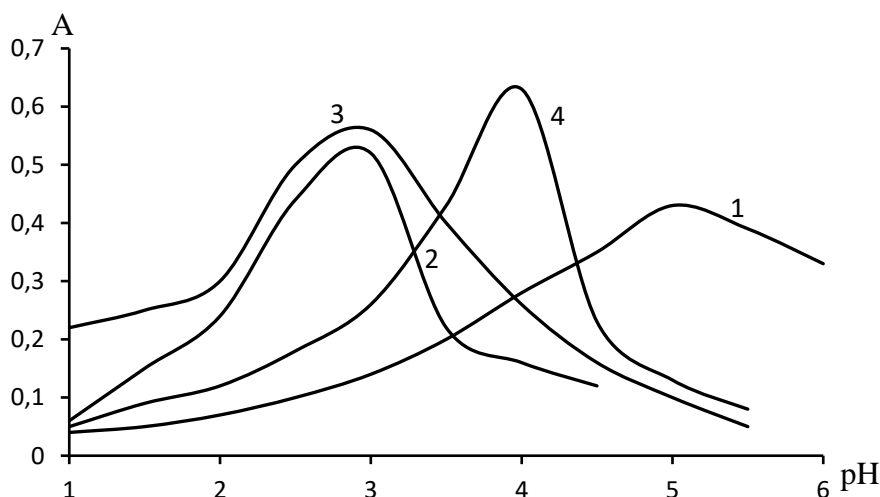
Kompleks	pH opt	λ _{max} , nm	ε	Me:R	Ber qanununa tabeçilik intervalı, mkq/ml
Cu(II)R ₂	4	326	19500	1:1	0,256-1,536
Cu(II)R ₂ -DAFM	3	376	23250	1:2:2	0,128-1,536
Cu(II)R ₂ -4-aminoantipirin	3	357	28500	1:2:1	0,128-2,048

Müxtəlifliqandlı kompleks birləşmələr komponentlərin məhlullarının qarışdırılmasından dərhal sonra yaranır və məhlulun optiki sıxlığı böyük zaman

intervalında sabit qalır. Bu isə məhlulda davamlı kompleks birləşmənin əmələ gəlməsinə dəlalət edir.

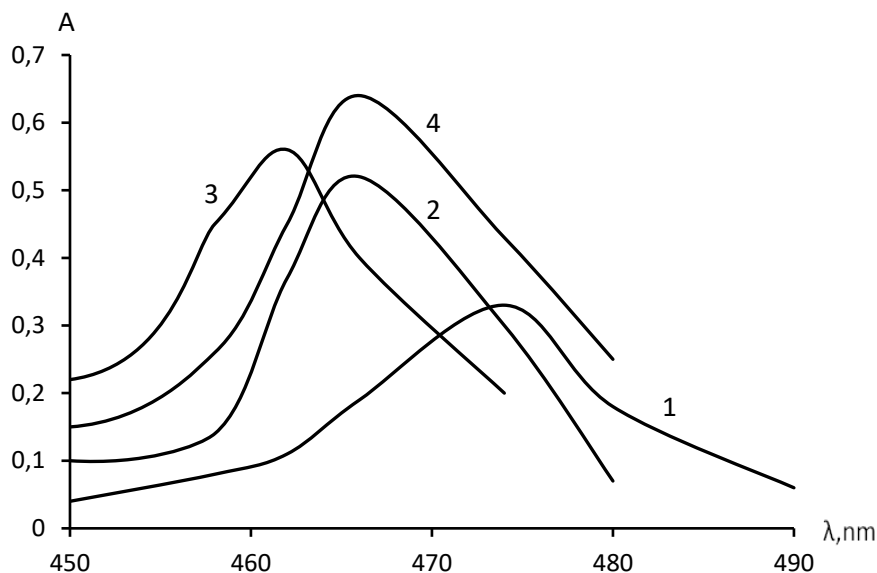
4.7. Misin(II) R₅ reagenti ilə səthi-aktiv maddələr iştirakında kompleksəmələgətirməsinin spektrofotometrik tədqiqi

Cu(II) ionu R₅ reagenti ilə açıq-yaşıl rəngli kompleks əmələ gətirir. Əmələ gələn kompleks birləşmələrin optimal şəraitini müəyyən etmək üçün sistemin pH-dan (pH 1-14) asılı olaraq işıqudma spektrləri qurulmuşdur. Bu məqsədlə, 25 ml-lik ölçü kolbalarına 1 ml 1·10⁻³ M mis(II) məhlulu üzərinə 2 ml 1·10⁻³ M R₅ məhlulu və ml 1·10⁻³ M üçüncü komponent (SPCl, SPBr və STMABr) əlavə edilərək cizgiyə qədər pH-ı 1-14 olan bufer məhlulları ilə durulaşdırılmışdır. Optiki sıxlıqları qalınlığı 1 sm olan küvetlərdə üçüncü komponent fonunda Lambda 40 (Perkin Elmer) spektrofotometrində ölçülür. Misin(II) R₅ reagenti ilə əmələ gətirdiyi kompleks birləşmənin maksimum dalğa uzunluğunda pH-dan asılı olaraq optiki sıxlığının dəyişməsi şəkil 4.7.1-də verilmişdir.



Şəkil 4.7.1. Optimal dalğa uzunluğunda λ_{opt} misin(II) komplekslərinin işıqudmasına pH-ın təsiri: 1- Cu(II)R₅; 2- Cu(II)R₅- SPCl; 3- Cu(II)R₅- SPBr; 4- Cu(II)R₅- STMABr

Şəkil 4.7.1-dən görüldüyü kimi, binar kompleksin Cu(II)-R₅ optimal pH-ı 5-ə bərabərdir. Kation tip səthi aktiv maddələrin iştirakında kompleks birləşmələrin tədqiqi göstərir ki, optiki xassələr kəskin artır və müxtəlifliqandlı komplekslərin əmələ gəlməsi ilə kompleksəmələgəlmənin optimal pH-ı daha turş mühitə tərəf sürüşür.



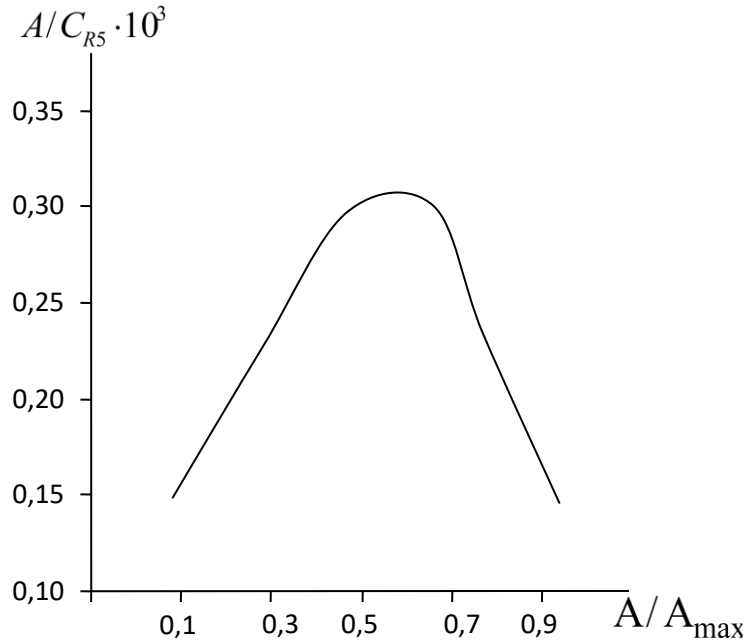
Şəkil 4.7.2. SPCl, SPBr və STMABr iştirakında və iştirakı olmadan reagent və onun mislə(II) əmələ gətirdiyi komplekslərin məhlullarının optimal pH-da udma spektrləri: 1- Cu(II)R₅; 2- Cu(II)R₅- SPCl; 3- Cu(II)R₅- SPBr; 4- Cu(II)R₅- STMABr

Şəkil 4.7.2-dən görüldüyü kimi misin R₅ reagenti ilə əmələ gətirdiyi sistemlərin udma spektrlərinin bir maksimum ilə xarakterizə olunması pH-ın həmin qiymətində sabit tərkibli komplekslərin alınmasını göstərir. Əmələ gələn kompleks birləşmələrin maksimum işıqudması Cu(II)-R₅ üçün $\lambda=474$ nm, Cu(II)R₅ -SPCl üçün $\lambda=465$ nm, Cu(II)R₅- SPBr üçün $\lambda=462$ nm, Cu(II)R₅- STMABr üçün isə $\lambda=458$ nm-ə uyğundur. Reagentin özünün isə maksimal işıqudması pH 5-də $\lambda_{\max}=312$ nm-də müşahidə olunur. (Şəkil 4.7.2.)

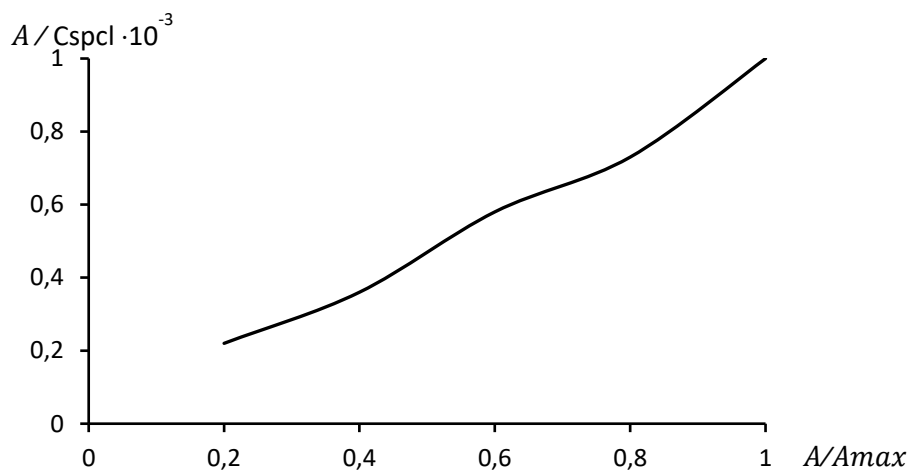
Kompleksəmələgəlməyə reagentin və üçüncü komponentlərin qatılığının təsiri tədqiq edilmiş və məlum olmuşdur ki, kompleksəmələgəlməyə Cu(II)-R₅ kompleksində 2 ml $1 \cdot 10^{-3}$ M reagent, Cu(II)R₅- SPCl kompleksində 3 ml $1 \cdot 10^{-3}$ M reagent, 1ml $1 \cdot 10^{-3}$ M setilpiridin-xlorid, Cu(II)R₅- SPBr kompleksində 3,5 ml $1 \cdot 10^{-3}$ M reagent, 1 ml $1 \cdot 10^{-3}$ M setilpiridin-bromid, Cu(II)R₅- STMABr kompleksində isə 2,5

ml $1 \cdot 10^{-3}$ M reagent, 1ml $1 \cdot 10^{-3}$ M setiltrimetilammonium-bromid tələb olunmuşdur.

Starik-Barbanel metodu ilə misin(II) R_5 reagenti ilə kation tip səthi-aktiv maddələr iştirakında əmələ gətirdiyi müxtəlifliqandlı komplekslərdə komponentlər nisbəti təyin olunmuşdur (şəkil 4.7.3 və 4.7.4).



Şəkil 4.7.3. Starik-Barbanel metodu ilə $Cu(II)R_5-SPBr$ sistemində komponentlər nisbətini təyini. KFK-2, $l=1\text{sm}$, fon-reagent, $pH=3$, $\lambda=490\text{ nm}$.



Şəkil 4.7.4. Starik-Barbanel metodu ilə $Cu(II)R_5-SPCl$ sistemində komponentlər nisbətini təyini. KFK-2, $l=1\text{sm}$, fon-reagent, $pH=3$, $\lambda=490\text{ nm}$.

Rəngli kompleks birləşmələr reaksiyada iştirak edən komponentlərin məhlulunun qarışdırılmasından dərhal sonra əmələ gəlir. Müəyyən edildi ki, komponentlərin nisbəti binar kompleksdə Cu(II)-R₅ 1:2, müxtəlifliqandlı komplekslərdə isə uyğun olaraq, Cu(II)R₅ - SPCl=1:2:1, Cu(II)R₅ - SPBr=1:2:1 və Cu(II)R₅ - STMABr=1:2:1 kimidir.

Misin(II) setilpiridin-xlorid, setilpiridin-bromid və setiltrimetilammonium-bromid iştirakında əmələ gətirdiyi müxtəlifliqandlı komplekslərinin əsas spektrofotometrik xarakteristikaları cədvəl 4.7.1.-də verilmişdir.

Cədvəl 4.7.1.

Cu(II)-in R₅ reagenti ilə əmələ gətirdiyi binar və müxtəlifliqandlı kompleks birləşmələrin əsas spektrofotometrik xarakteristikaları

Kompleks	pH opt	λ_{max} , nm	ϵ	Me:R:X	Ber qanununa tabeçilik intervalı, mkq/ml
Cu(II)R ₅	5	474	10000	1:2	0,51-3,07
Cu(II)R ₅ - SPCl	3	466	11250	1:2:1	0,26-2,56
Cu(II)R ₅ - SPBr	3	462	12000	1:2:1	0,51-2,05
Cu(II)R ₅ - STMABr	4	458	16750	1:1:1	0,15-2,24

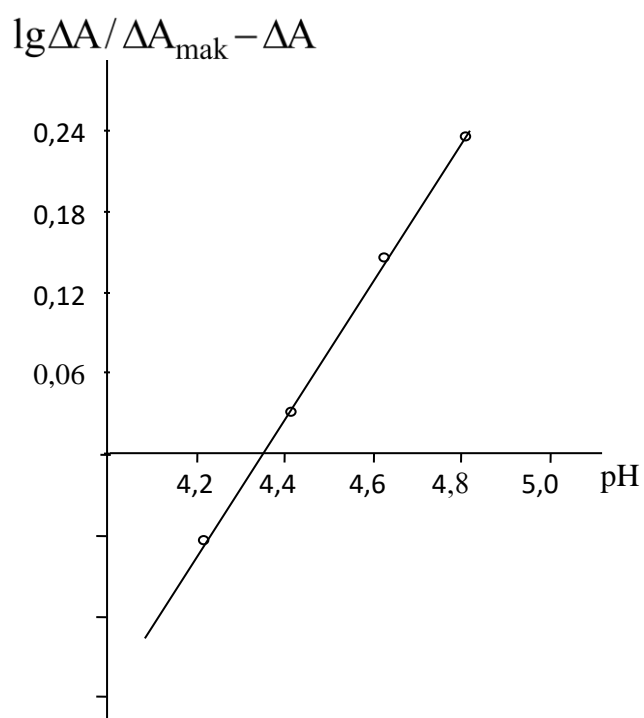
Binar kompleks Cu(II)-R₅ 2 saat ərzində və 70⁰C-yə qədər qızdırdıqda davamlı olduğu halda, Cu(II)R₅- SPCl, Cu(II)R₅- SPBr və Cu(II)R₅- STMABr kompleksləri 48 saat ərzində və 80⁰C-yə qədər qızdırdıqda davamlıdır.

Ayrılan protonların sayını (n) müəyyən etmək məqsədilə Astaxov metodundan istifadə olunmuşdur [12, s.2069-2076]. Təcrübə yuxarıda verilən qayda ilə

aparılmışdır. Alınan nəticələrə əsasən $\lg \frac{\Delta A}{\Delta A_{\text{max}} - \Delta A} = f(\text{pH})$ asılılığının qrafiki qurulur.

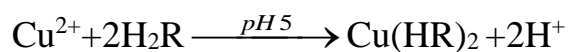
CuR₅ sisteminin optimal pH-ı 5-ə bərabərdir. Kompleksəmələgəlmənin Astaxov metodu ilə pH 4,0; 4,2; 4,4; 4,6; 4,8; 5,0 qiymətlərində tədqiqi nəticəsində məlum olmuşdur ki, asılılığının bucaq əmsalı $\text{tg}\alpha=2$ -dir. Bu isə kompleksəmələgəlmə zamanı 2 protonun ayrıldığını göstərir. Digər sistemlər üçün də kompleksəmələgəlmə zamanı

ayrılan protonların sayı müvafiq şəkildə öyrənilmişdir.



Şəkil. 4.7.5. Cu(II)R₅ sistemində kompleksəmələgəlmə zamanı ayrılan protonların sayının təyini.

Beləliklə, Cu(II)-R₅ sistemində kompleksəmələgəlmə reaksiyasını sxematik olaraq, aşağıdakı kimi göstərmək olar:



IV FƏSLİN XÜLASƏSİ

Bu fəsildə sintez olunmuş reagentlərin (R_1 - R_5) dəmir(III) və mis(II) ilə əmələ gətirdikləri intensiv rəngə malik kompleks birləşmələr spektrofotometrik metodla tədqiq olunmuşdur. Kompleks əmələ gəlmənin optimal şəraiti müəyyənləşdirilmişdir. Kompleks əmələ gəlməyə reagentin və ikinci liqandın (üçüncü komponent) qatılığının, mühitin turşuluğunun, vaxtın təsiri müəyyən olunmuşdur. Kompleks birləşmələrin molyar udma əmsalını qiymətləri və dərəcəli qrafikə təbəçilik intervalları müəyyən edilmişdir. Binar və qarışıqlıqandlı komplekslərin komponentləri nisbəti izomolyar seriyalar, Starik-Barbanel və tarazlığın yerdəyişməsi metodları ilə müəyyən olunmuşdur. Kompleksəmələgəlmə zamanı ayrılan protonların sayını təyin etmək üçün Astaxov metodundan istifadə olunmuşdur. Dəmir(III) və misin(II) tədqiq olunan binar və qarışıqlıqandlı kompleks birləşmələrinin spektrofotometrik xarakteristikaları aşağıdakı cədvəllərdə verilmişdir.

Bəlli olur ki, dəmirin(III) qarışıqlıqandlı komplekslərinin əmələ gəlməsi qüvvətli turş mühitdə baş verir. Hidrofob aminlər və səthi-aktiv maddələrdən ikinci liqand kimi istifadə etdikdə dəmirin(III) və misin(II) əmələ gətirdiyi komplekslərin həm davamlılığı, həm də molyar udma əmsalları artır. Kompleks əmələ gəlmənin optimal şəraiti daha turş mühitə tərəf yerdəyişir. Buna görə də əvvəlcədən bu reaksiyaların yüksək seçiciliyə malik olacaqlarını söyləmək olar. Üçüncü komponentlərin iştirakında baş verən reaksiyaların maksimum udma spektri binar komplekslərlə müqayisədə turş mühitə doğru sürüşür. Komplekslərin maksimum işıq udması mis kompleksləri üçün 331-474 nm, dəmir kompleksləri üçün isə 331-476 nm intervalında dəyişir.

Cədvəldən göründüyü kimi, dəmirin(III) (E)-2-hidroksi-3-((2-hidroksibenziliden)(amino)benzolsulfoturşu (R_3 reagenti) ilə DAFM və STMABr iştirakında əmələ gətirdiyi müxtəlifliqandlı komplekslərin optimal əmələgəlmə şəraiti daha turş mühitə pH 1 və pH 2-yə uyğundur. Ən yüksək molyar udma əmsalları dəmirin(III) R_2 reagenti ilə diantipirilmetan və 8-oksixinolin, R_3 reagenti ilə setiltrimetilammonium-bromid, R_4 reagenti ilə diantipirilfenilmetan iştirakında əmələ

gətirdiyi müxtəlifliqandlı komplekslərdə müşahidə olunur: Fe(III)R₂-8- oksixinolin (22000), Fe(III)R₂-DAM (18000), Fe(III)R₃ – STMABr (19000), Fe(III)R₄-DAFM (18000).

Dəmirin(III) R₂, R₃ və R₄ reagentləri ilə əmələ gətirdiyi binar komplekslərin tərkibi 1:2 kimidir.

Komplekslərin spektrofotometrə çıxarılmış spektrlərinə əsasən müəyyən olunmuşdur ki, komplekslərin udma spektri reagentin udma spektri ilə müqayisədə dalğa uzunluğunun həm artma, həm də azalma istiqamətinə yerini dəyişdiyindən batoxrom və gibbsoxrom sürüşmələr müşahidə olunur. Ədəbiyyatdan məlumdur ki, üzvi molekula daxil edilmiş funksional qrupların təbiətindən asılı olaraq, bir aromatik nüvə müsbət, digəri isə mənfi yüklənir və bu nüvələrin qarşılıqlı təsiri hesabına π - kompleks əmələ gəlir. Nəticədə liqandın işıqudma spektrində batoxrom sürüşmə müşahidə olunur.

Dəmirin(III) tədqiq olunan binar və müxtəlifliqandlı kompleks birləşmələrinin spektrofotometrik xarakteristikaları

Reagentlər	pH _{opt}	λ _{max} , nm	ε _{max}	Komponentlər nisbəti, M:R:X	Ber qanununa tabeçilik intervalı, mkq/ml
Fe(III)R ₂	5	331	12500	1:2	0,448-1,792
Fe(III)R ₂ -DAM	3	376	18000	1:1:2	0,112-2,24
Fe(III)R ₂ -8-oksixinolin	4	467	22000	1:2:2	0,179-2,24
Fe(III)R ₂ -DFQ	3	369	16000	1:1:1	0,224-2,24
Fe(III)R ₃	4	353	10000	1:2	0,448-2,24
Fe(III)R ₃ -DAFM	1	378	13000	1:2:1	0,112-3,36
Fe(III)R ₃ -8-oksixinolin	3	389	16000	2:2:1	0,112-2,24
Fe(III)R ₃ SpCl	3	374	16250	1:1:2	0,112 -4,48
Fe(III)R ₃ - STMABr	2	392	19000	1:1:1	0,112 -4,48
Fe(III)R ₃ -TritonX-114	3	385	11000	1:2:1	0,224 – 2,24
Fe(III)- R ₄	5	464	12500	1:2	0,448-1,792
Fe(III)- R ₄ -DAPM	3	387	13000	1:1:2	0,112-2,24
Fe(III)- R ₄ -DAM	4	376	16250	1:2:1	0,179-2,24
Fe(III)- R ₄ -DAFM	3	393	18000	1:1:1	1,64 – 3,14

Misin tədqiq olunan binar və müxtəlifliqandlı kompleks birləşmələrinin spektrofotometrik xarakteristikaları

Kompleks	pH _{opt}	λ _{max} , nm	ε _{max}	Komponentlər nisbəti, M:R:X	Ber qanununa tabeçilik intervalı, mkq/ml
Cu(II)R ₁	7	331	2280	1:1	0,410-5,12
Cu(II)R ₁ -DFQ	5	357	3150	1:2:2	0,256-5,12
Cu(II)R ₁ -TFQ	6	343	4800	2:2:1	0,256-5,12
Cu(II)R ₂	4	326	19500	1:1	0,256-1,536
Cu(II)R ₂ -DAFM	3	376	23250	1:2:2	0,128-1,536
Cu(II)R ₂ -4-aminoantipirin	3	357	28500	1:2:1	0,128-2,048
Cu(II)R ₅	5	474	10000	1:2	0,51-3,07
Cu(II)R ₅ -SPCl	3	466	11250	1:2:1	0,26-2,56
Cu(II)R ₅ -SPBr	3	462	12000	1:2:1	0,51-2,56
Cu(II)R ₅ -STMABr	4	458	16750	1:1:1	0,15-2,05

Cədvəldən görüldüyü kimi, dəmirin(III) E)-2-hidroksi-3-((2-hidroksibenziliden)(amino)benzolsulfoturşu (R₃ reagenti) ilə diantipirilfenilmetan (DAFM), 8-oksixinolin, SpCl, STMABr və TritonX-114 iştirakında və 3-((E)-2-hidroksibenziliden)hidrazo)indolin-2-on (R₂ reagenti) ilə üçüncü komponentlər iştirakında əmələ gətirdiyi komplekslərin udma spektri reagentin və binar kompleksin udma spektrləri ilə müqayisədə dalğa uzunluğunun artma istiqamətinə yerini dəyişir, yəni batoxrom sürüşmə müşahidə olunur.

Dəmirin(III) R₄ reagenti ilə üçüncü komponentlər iştirakında əmələ gətirdiyi komplekslərin udma spektri reagentin və binar kompleksin udma spektrləri ilə müqayisədə dalğa uzunluğunun azalma istiqamətinə yerini dəyişir, yəni gibbsoxrom sürüşmə müşahidə olunur.

Cədvəldən görüldüyü kimi, misin(II) R₂ reagenti ilə diantipirilfenilmetan və 4-aminoantipirin, R₅ reagenti ilə SPCl və SPBr iştirakında əmələ gətirdiyi müxtəlifliqandlı komplekslərin optimal əmələgəlmə şəraiti R₁ reagenti ilə əmələ

gətirdiyi müxtəlifliqandlı komplekslərə nəzərən daha turş mühitə pH 3 uyğundur. Ən yüksək molyar udma əmsalları misin(II) R₂ reagenti ilə diantipirilfenilmetan və 4-aminoantipirin iştirakında əmələ gətirdiyi müxtəlifliqandlı komplekslərdə müşahidə olunur: Cu(II)R₂-DAFM (23250), Cu(II)R₂-4-aminoantipirin (28500).

Misin(II) R₁ və R₂ reagentləri ilə əmələ gətirdiyi binar komplekslərin tərkibi 1:1, R₅ reagenti ilə əmələ gətirdiyi binar kompleksin tərkibi isə 1:2 kimidir.

Cədvəldən göründüyü kimi, misin(II) R₁ və R₂ reagentləri ilə üçüncü komponentlər iştirakında əmələ gətirdiyi komplekslərin udma spektrlərində reagentin və binar kompleksin udma spektrlərinə nəzərən dalğa uzunluğu artma istiqamətinə yerini dəyişir, yəni batoxrom sürüşmə müşahidə olunur. Misin(II) R₅ reagenti ilə üçüncü komponentlər iştirakında əmələ gətirdiyi komplekslərin udma spektrlərində reagentin və binar kompleksin udma spektrlərinə nəzərən dalğa uzunluğu azalma istiqamətinə yerini dəyişir, yəni gibbsoxrom sürüşmə müşahidə olunur.

Araşdırılan kompleks birləşmələrin analitik xüsusiyyətlərini yüksəltmək məqsədilə bu komplekslərə üçüncü komponentlərin: səthi-aktiv maddələrin, 8-oksixinolin, 4-aminoantipirin, diantipirilmetan, diantipirilfenilmetan, diantipirilpropilmetan, difenilquanidinin, trifenilquanidinin təsiri müəyyənləşdirilmişdir. Müşahidə olunmuşdur ki, dəmirin(III) və misin(II) bu reagentlərlə əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrin analitik xüsusiyyətləri üçüncü komponentlərin təsiri ilə artır.

Reagentlərlə metalların qarşılıqlı təsirindən əmələ gələn kompleks birləşmələrə kation səthi-aktiv maddələr – setilpiridin xlorid, setilpiridin bromid və setiltrimetilammonium bromid və qeyri-ionogen səthi aktiv maddənin - Triton X-114 təsiri tədqiq olunmuşdur. Belə nəticəyə gəlinmişdir ki, kation səthi-aktiv maddələr reagentlərin tərkibində olan (R₃, R₅) sulfo qrupla və OH-la elektrostatik qarşılıqlı təsirdə olur (assosiat əmələ gəlir) və nəticədə reaksiyanın analitik parametrləri artır. Kation səthi-aktiv maddələrin reagentə təsirindən onun maksimum işıqudmasında sürüşmələr müşahidə olunur. Əmələ gələn assosiatlarda batoxrom sürüşməyə reagentin π-elektronlarının maksimum delokallaşması səbəb olur ki, bu da kation səthi-aktiv maddələrin təsirindən sulfo qrupun mənfi induktiv effektinin artması ilə izah oluna

bilər. Komplekslərdə və assosiatlarda komponentlərin nisbətləri müqayisə edilərək göstərilmişdir ki, kation səthi-aktiv maddələrin sulfo qrupla qarşılıqlı təsirdə olur.

Alınan nəticələrə əsasən demək olar ki, eyniliqanlı və qarışıqlıqanlı komplekslərin əmələ gəlməsi turş mühitdə baş verir. Buna görə də, bu reaksiyaların yüksək seçiciliklə xarakterizə olunacaqları haqqında əvvəlcədən məlumat vermək olar. Qarışıqlıqanlı kompleks birləşmələrin həssaslıq göstəriciləri də binar komplekslərlə müqayisədə yüksək olur.

V FƏSİL

DƏMİR(III) VƏ MİSİN(II) EYİNİ VƏ MÜXTƏLİFLİQANDLI KOMPLEKSLƏR ŞƏKLİNDƏ FOTOMETRİK TƏYİNİ METODİKALARININ İŞLƏNİLMƏSİ

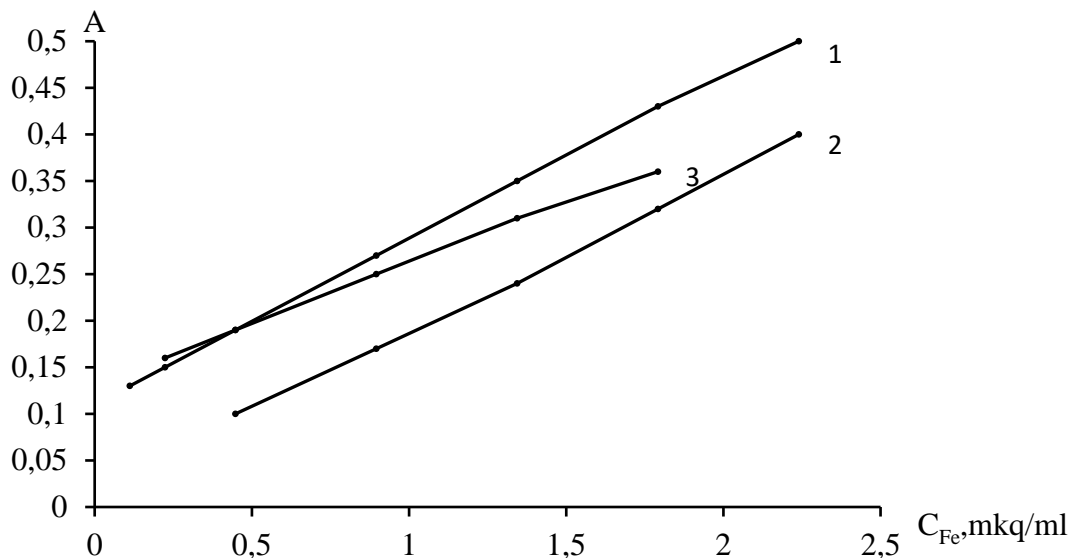
Dəmir(III) və misin(II) R₁-R₅ reagentləri ilə əmələ gətirdiyi binar və qarışıqlıqandlı kompleks birləşmələrdən istifadə etməklə, həmin metalların təyini üçün fotometrik metodikalar işlənilib hazırlanmışdır. Bütün hallarda təcrübələr aşağıdakı plan üzrə aparılmışdır: kompleksəmələgəlmənin optimal şəraitində dərəcəli qrafik qurulmuş, Fe³⁺ və Cu²⁺ ionlarının təyin olunma intervalları, Ber qanununa tabeçilik intervalları müəyyən edilmiş, nəticələr riyazi statistika metodu ilə işlənərək metroloji xarakteristikaları müəyyən edilmişdir [25, s.98-102].

Tədqiq olunan hər bir reaksiyanın seçiciliyi, yəni kənar ionların təyinatına maneçilik təsiri öyrənilmişdir. İşlənmiş metodikaların analitik xarakteristikaları ədəbiyyatda Fe³⁺ və Cu²⁺ ionlarının təyini üçün ən çox istifadə edilən metodikalarla (əsasən seçicilikləri) müqayisə edilmişdir. Seçiciliyi yüksək olan metodikalar müxtəlif təbii və sənaye obyektlərində Fe³⁺ və Cu²⁺ ionlarının təyini məqsədilə tətbiq edilmişdir.

5.1. Dəmirin(III) R₂-R₄ reagentləri ilə əmələ gətirdiyi binar komplekslərin fotometrik təyini metodikasının işlənməsi

Məlumdur ki, dəmir(III) R₂-R₄ reagentləri ilə fotometrik təyinatı imkan verən intensiv rəngə malik kompleks birləşmələr əmələ gətirir. Dəmirin duzlarının məhlullarında təyini üçün uyğun optimal şəraitdə dərəcəli qrafik qururuq. Dərəcəli qrafiki qurmaq üçün 25 ml-lik ölçü kolbasına dəmirin (III) 0,05, 0,1, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 və 1 ml miqdarları üzərinə reagentin (R₂-R₄) Fe(III) ionunu kompleksin tərkibinə tam keçirmək üçün lazım olan miqdarı əlavə edilir və müvafiq pH məhlulu ilə durulaşdırılır. Məhlulların optiki sıxlıqları KFK-2-də optimal dalğa uzunluğunda qalınlığı 1 sm olan küvetdə kor təcrübə fonunda ölçülür. Alınmış nəticələrə əsasən dərəcəli qrafik qurulmuşdur (şəkil 5.1.1.). Şəkil 5.1.1-dən görüldüyü kimi,

dəmirin(III) R_2 , R_3 və R_4 reagentləri ilə əmələ gətirdiyi binar komplekslərdə Berqanununa tabe olma müvafiq olaraq, 0,448-1,792 mkq/ml, 0,448-2,24 mkq/ml, 0,448-1,792 mkq/ml qatılıq intervalında təmin olunur.



Şəkil 5.1.1. Dəmirin(III) binar kompleks şəklində fotometrik təyini metodikasının dərəcəli qrafikləri. 1. Fe(III)- R_2 , $C_{R_2}=1 \cdot 10^{-3}$ M, pH=5, $\lambda=400$ nm, 2. Fe(III)- R_3 , $C_{R_3}=2 \cdot 10^{-3}$ M, pH=4, $\lambda=400$ nm, 3. Fe(III)- R_4 , $C_{R_4}=2 \cdot 10^{-3}$ M, pH=5, $\lambda=490$ nm

Dəmirin(III) R_2 və R_3 reagentləri ilə təyini metodikalarının metroloji xarakteristikaları müəyyən edilmişdir. Təyinat zamanı bir təcrübənin nəticəsi etibarlı hesab olunmadığından etibarlı nəticə almaq məqsədilə 5 paralel təcrübə aparılmış və alınan nəticələrə əsasən standart və standart kənar çıxımlar hesablanmışdır (cədvəl 5.1.1. və 5.1.2.).

Alınan nəticənin orta qiymətdən kənara çıxmasını standart kənara çıxma (S) müəyyən edir və metodikanın təkrarlılığının əsas göstəricisidir. Nisbi standart kənara çıxmanın (S_r) 0,3-dən böyük olmayan qiymətlər intervalında həmin metodla miqdari təyinat aparmaq olar.

Cədvəl 5.1.1.

Dəmirin(III) R₂ reagenti ilə fotometrik təyini metodikasının statistik xüsusiyyətləri (n=5, P=0,95)

Götürülmüşdür, mkq/ml	Tapılmışdır, mkq/ml, \bar{X}	S	S _r	$\bar{X} \pm \frac{tp \cdot f \cdot S}{\sqrt{n}}$
0,22	0,218	0,026	0,047	0,210±0,064
0,45	0,447	0,034	0,040	0,445±0,017
0,90	0,895	0,047	0,031	0,895±0,132
1,35	1,349	0,065	0,024	1,348±0,054
1,79	1,786	0,093	0,022	1,784±0,190
2,24	2,238	0,098	0,020	2,235±0,96

Cədvəl 5.1.2.

Dəmirin(III) R₃ reagenti ilə fotometrik təyini metodikasının statistik xüsusiyyətləri (n=5, P=0,95)

Götürülmüşdür, mkq/ml	Tapılmışdır, mkq/ml, \bar{X}	S	S _r	$\bar{X} \pm \frac{t_{p,f} S}{\sqrt{n}}$
0,11	0,108	0,013	0,050	0,115±0,014
0,22	0,217	0,015	0,034	0,216±0,015
0,45	0,445	0,022	0,032	0,445±0,030
0,90	0,898	0,036	0,029	0,896±0,048
1,35	1,346	0,073	0,027	1,347±0,078
1,79	1,787	0,096	0,025	1,785±0,096

Cədvəl 5.1.1. və 5.1.2-dəki nəticələrdən görünür ki, təklif olunan metodikalar kifayət qədər dəqiq və etibarlıdır. Metodikaların düzgünlüyü təyinatın etibarlılıq intervalı $\bar{X} \pm \frac{tp \cdot f \cdot S}{\sqrt{n}}$ formulu ilə müəyyən olunmuşdur. Cədvəl 5.1.1. və 5.1.2-dən görüldüyü kimi dərəcəli qrafiklərin hər bir nöqtəsi üçün «sıfır» hipotezi ödənilir, yəni dəmirin təyin olunan qatılığının orta qiyməti ilə onun həqiqi qatılığının qiyməti arasındakı fərq təyinatın etibarlılıq intervalından kiçikdir.

$$(\bar{X} - \mu) < \frac{tp \cdot f \cdot S}{\sqrt{n}}$$

Dəmirin(III) R₂ – R₄ reagentləri ilə binar kompleks şəklində fotometrik təyini metodikalarının seçiciliyi öyrənilmişdir. Bu məqsədlə təyinatda çoxlu sayda kənar ion və pərdələyicilərin təsiri yoxlanılmışdır. Bunun üçün kompleksmələgəlmənin optimal şəraitində binar kompleksin üzərinə kənar ion və ya pərdələyicinin müxtəlif miqdarı əlavə edilərək reagent fonunda optiki sıxlıqları ölçülmüşdür. Kənar maddənin təyinatda mane olmayan elə miqdarı qəbul edilmişdir ki, kənar maddə əlavə edilməmiş kompleks məhlulu ilə təyinat aparılan məhlulun optiki sıxlıqları fərqi $\pm 5\%$ -dən çox olmasın. Təcrübədən alınmış nəticələr cədvəl 5.1.3-də əks olunmuşdur. Kənar ionların təyinatın dəqiqliyinə təsiri dəmir : ion nisbəti kimi göstərilmişdir. Göründüyü kimi dəmirin(III) təyini üçün təklif edilmiş R₂ – R₄ reagentləri yüksək seçiciliklə xarakterizə olunur. Reagentlərdən R₄ reagenti nisbətən daha yüksək seçiciliyə malikdir.

Cədvəl 5.1.3.

Dəmirin(III) R₂ – R₄ reagentləri ilə fotometrik təyini metodikalarının seçiciliklərinin müqayisəsi

Kənar ion və pərdələyicilər	Fe(III):M miqdar nisbətləri		
	R ₂	R ₃	R ₄
Qələvi metallar	*	*	*
Qələvi-torpaq metallar	*	*	*
Ni(II)	143	*	*
Co(II)	114	*	*
Zn(II)		350	*
Mn(II)	1000	100	*
Cu(II)	mane olur	12	*
Cd(II)	1200	200	*
Al(II)	500	280	2410
Bi(III)	1000		112
Cr(III)	139	278	
Ti(IV)			429
Sn(IV)		212	637
V(V)		90	
Sb(V)			

MoO_4^{2-}	150	130	857
WO_4^{2-}	240	100	1640
NO_3^-			
F^-	2000	200	1652
Limon turşusu	380	840	857
Çaxır turşusu	170	1000	670
Moçevina		110	1339

Cədvəl 5.1.4.

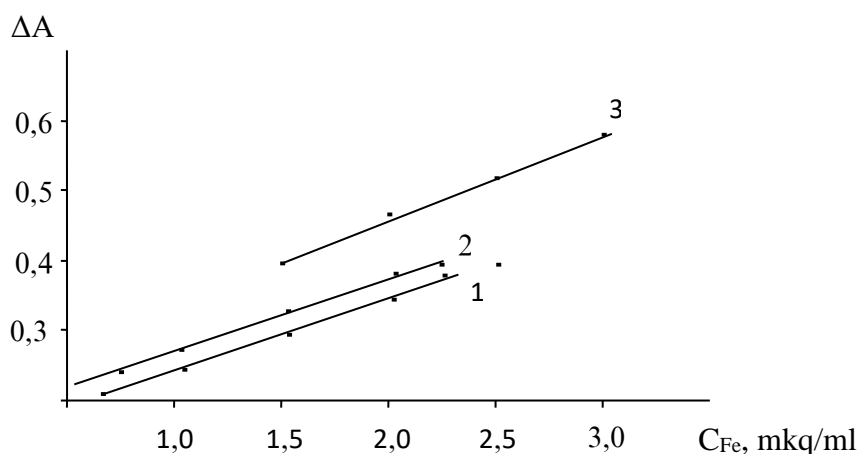
Dəmirin(III) binar komplekslər şəklində fotometrik təyini üçün işlənmiş və ədəbiyyatdan məlum olan metodikaların əsas spektrofotometrik xarakteristikalarının müqayisəsi

Reagent	λ_{max} , nm	ϵ	pH _{opt}	Ber qanununa tabeçilik intervalı, mkq/ml
R ₂	331	12500	5	0,448-1,792
R ₃	353	10000	4	0,448-2,24
R ₄	464	12500	5	0,448-1,792
1etoksi-2-2-(hidroksi-3-sulfo-5-nitrofenilazo) butan-1,3dion [8, s.167-174]	370	8700	1-4	0,22-2,24
3-(2-hidroksi-3-sulfo-4-nitrofenilazo) pentan-2,4-dion [80, s.30-37]	413	10100	4	0,22-1,79
3-((2-hidroksifenil) diazenil)pentadion-2,4 [85, s.40-43]	434	3100	4,5-5	0.45–4.48

Cədvəl 5.1.4-dən görüldüyü kimi, dəmirin binar komplekslər şəklində təyini üçün işlənmiş, ədəbiyyatdan məlum olan və dəmirin(III) təyini üçün geniş tətbiq olunan reagentlərlə fotometrik təyinat metodikalarının əsas spektrofotometrik xarakteristikalarının müqayisəsi verilmişdir. Görüldüyü kimi, təklif olunan reagentlər əsasında işlənmiş metodikalar həm həssaslığına, həm də seçiciliyinə görə ədəbiyyatdan məlum olan metodikalardan üstündür.

5.2. Dəmirin(III) R₂-R₄ reagentləri ilə diantipirilmətan və onun homoloqları iştirakında fotometrik təyini metodikasının işlənməsi

Əvvəlki fəsildə dəmirin(III) diantipirilmətan və onun homoloqları iştirakında R₂-R₄ reagentləri ilə rəngli, müxtəlifliqandlı kompleks birləşmələr Fe(III)R₂-DAM, Fe(III)R₃-DAFM, Fe(III)-R₄-DAPM, Fe(III)-R₄-DAM və Fe(III)-R₄-DAFM əmələ gətirdiyini qeyd etmişdik. Diantipirilmətan və onun homoloqları iştirakında qeyd olunan müxtəlifliqandlı komplekslərin əmələ gəlməsi zamanı təyinat reaksiyalarının analitik parametrlərinin yüksəlməsi müşahidə edilmişdir. Bu səbəbdən dəmirin (III) R₂-R₄ reagentləriylə diantipirilmətan və onun homoloqları iştirakında müxtəlifliqandlı komplekslər formasında fotometrik təyini metodikaları işlənilib hazırlanmışdır [39, s.50, 40, s.400, 41, s.107, 42, s.86]. Bunun üçün dəmirin(III) təyini üçün optimal kompleksəmələgəlmə şəraitində dərəcəli qrafiklər qurulmuşdur. Dərəcəli qrafiki qurmaq üçün 25 ml-lik ölçü kolbasına dəmirin(III) 0,05, 0,1, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 və 1 ml miqdarları üzərinə reagentin (R₂-R₄) Fe(III) ionunu kompleksin tərkibinə tam keçirmək üçün lazım olan miqdarı tökülür və müvafiq pH məhlulu ilə durulaşdırılır. Məhlulların optiki sıxlıqları KFK-2-də optimal dalğa uzunluğunda qalınlığı 1 sm olan küvetdə kor təcrübə (reagent + diantipirilmətan və onun homoloqları) fonunda ölçülür. Alınmış nəticələrə əsasən dərəcəli qrafik qurulmuşdur (şəkil 5.2.1). Şəkil 5.2.1- dən görüldüyü kimi, dəmirin(III) diantipirilmətan və onun homoloqları iştirakında əmələ gətirdiyi müxtəlifliqandlı komplekslərdə Ber qanununa tabeçilik uyğun olaraq, Fe(III)R₂-DAM üçün 0,112-2,24 mkq/ml, Fe(III)R₃-DAFM üçün 0,112-3,36 mkq/ml, Fe(III)R₄ – DAPM üçün 0,112-2,24 mkq/ml, Fe(III)- R₄ -DAM üçün 0,179-2,24 mkq/ml və Fe(III)- R₄ -DAFM üçün 1,64 – 3,14 mkq/ml qatılıq intervalında təmin olunur.



Şəkil 5.2.1. Dəmirin(III) R₄ reagenti ilə müxtəlifliqandlı komplekslər şəklində fotometrik təyini metodikasının dərəcəli qrafikləri. $\lambda_{opt}=400nm$, KFK-2, $l=1$ sm. 1. Fe(III)-R₄-DAM $pH_{opt}=4$, 2. Fe(III)-R₄-DAPM $pH_{opt}=3$, 3. Fe(III)-R₄-DAFM $pH_{opt}=3$.

Cədvəl 5.2.1.

Dəmirin(III) DAM iştirakında R₄ reagenti ilə fotometrik təyini metodikasının statistik xüsusiyyətləri (n=5, P=0,95)

Götürülmüşdür, mkq/ml	Tapılmışdır, mkq/ml, \bar{X}	S	S _r	$\bar{X} \pm \frac{tp \cdot f \cdot S}{\sqrt{n}}$
0,112	0,110	0,0090	0,026	0,110±0,008
0,224	0,221	0,0104	0,024	0,223±0,012
0,448	0,444	0,0114	0,018	0,443±0,017
0,896	0,895	0,0165	0,016	0,896±0,020
1,344	1,342	0,0200	0,010	1,343±0,026
1,792	1,790	0,0208	0,008	1,790±0,033
2,24	2,237	0,0219	0,011	2,236±0,017

Etibarlı nəticə almaq məqsədilə 5 paralel təcrübə aparılmış və təyinatın səhvləri riyazi-statistik metodla hesablanmışdır (cədvəl 5.2.1.). Cədvəl 5.2.1.-dən göründüyü kimi dəmirin(III) diantipirilmətan və onun homoloqları iştirakında əmələ gətirdiyi müxtəlifliqandlı komplekslərdə təyinat zamanı nisbi standart kənarəçıxmanın qiyməti 0,3-dən böyük olmur və dəmirin(III) tapılmış qatılığı bütün hallarda təyinatın etibarlı intervalına daxildir.

Cədvəl 5.2.3-də dəmirin R₂ – R₄ reagentləri ilə diantipirilmətan və onun

homoloqları iştirakında müxtəlifliqandlı komplekslər şəklində fotometrik təyini metodikalarının seçiciliklərinin müqayisəsi verilmişdir. Bu metodikalardan dəmirin(III) Fe(III)R₄-DAM, Fe(III)R₄-DAPM və Fe(III)R₄-DAFM komplekslərinin təyini metodikalarının seçiciliyi daha yüksəkdir. Dəmirin(III) verilən müxtəlifliqandlı komplekslər şəklində təyininə qələvi və qələvi-torpaq metalları, Zn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Mn(II), Cu(II), Al(III), W(VI) və s. ionlarının 1000 dəfədən də artıq miqdarı maneçilik törətmir.

Cədvəl 5.2.3.

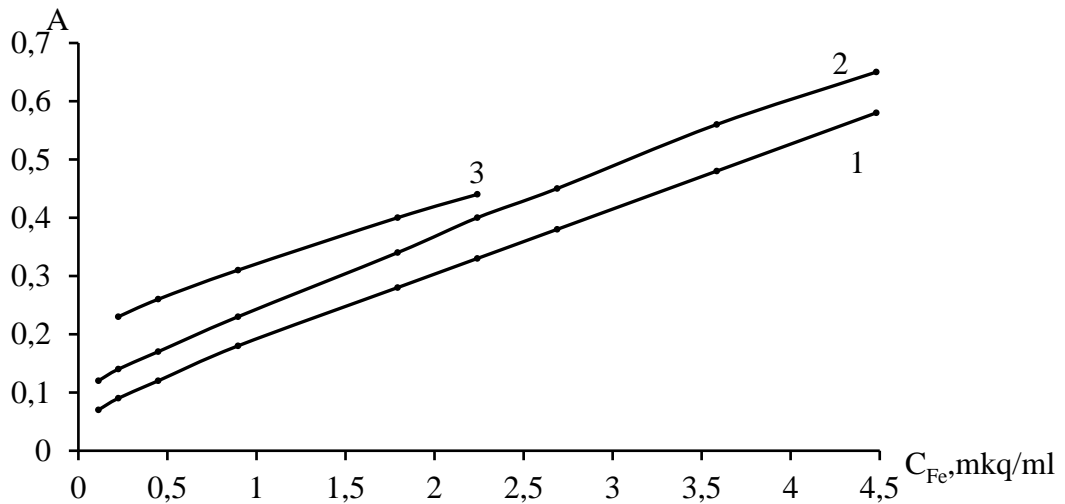
Dəmirin(III) diantipirilmətan və onun homoloqları iştirakında iştirakında R₂ – R₄ reagentləri ilə əmələ gətirdiyi müxtəlifliqandlı komplekslərin təyini metodikalarının seçiciliklərinin müqayisəsi

Kənar ion və ya pərdələyici maddə	FeR ₂ -DAM	FeR ₃ -DAFM	FeR ₄ -DAM	FeR ₄ -DAPM	FeR ₄ -DAFM	2-tenoil - triflüoraseton [50, s.107-112]
Qələvi metallar	*	*	*	*	*	
Qələvi-torpaq metallar	*	*	*	*	*	100
Ni(II)	280	280	*	*	*	1
Co(II)	265	290	*	*	*	10
Zn(II)		580	*	*	*	
Mn(II)	1250	360	*	*	*	10
Cu(II)	mane olur	285	*	*	*	1
Cd(II)	2200	480	*	*	*	10
Al(III)	1000	145	2410	2410	2710	1
Bi(III)	1200		112	185	160	
Cr(III)	155	155				
Sn(IV)		160				
V(V)		273				
MoO ₄ ²⁻	250	200	857	857	925	
WO ₄ ²⁻	700	980	1642	980	1660	
NO ₃ ⁻						
F ⁻	2000	2000				2
Limon turşusu	1500	380	250	250	250	
Çaxır turşusu	230	245	245	980	980	20
Moçevina		325				

*mane olmur

5.3. Dəmirin(III) R₃ reagenti ilə səthi-aktiv maddələr iştirakında fotometrik təyini metodikasının işlənməsi

Məlumdur ki, dəmir(III) R₃ reagenti ilə səthi-aktiv maddələr iştirakında rəngli, müxtəlifliqandlı kompleks birləşmələr- Fe(III)R₃-SpCl, Fe(III)R₃-STMABr və Fe(III)R₃-TritonX-114 əmələ gətirir. Dəmirin(III) R₃ reagenti ilə səthi-aktiv maddələr iştirakında yuxarıda verilən müxtəlifliqandlı komplekslərin əmələ gəlməsi zamanı təyinat reaksiyalarının analitik parametrlərinin yüksəlməsi müşahidə edilmişdir. Bu səbəbdən dəmirin(III) R₃ reagenti ilə səthi-aktiv maddələr iştirakında qeyd olunan müxtəlifliqandlı komplekslər şəklində fotometrik təyini metodikaları işlənilib hazırlanmışdır. Təcrübə yuxarıda qeyd olunan şəkildə aparılmışdır. Alınmış nəticələrə əsasən dərəcəli qrafik qurulmuşdur (şəkil 5.3.1.). Şəkil 5.3.1-dən görüldüyü kimi, Berqanununa tabeçilik uyğun olaraq, Fe(III)R₃-SpCl üçün 0,112 -4,48 mkq/ml, Fe(III)R₃-STMABr üçün 0,112 -4,48 mkq/ml və Fe(III)R₃-TritonX-114 üçün 0,224 -2,24 mkq/ml qatılıq intervalında ödənilir. Təcrübənin nəticələri şəkil 5.3.1-də verilmişdir.



Şəkil 5.3.1. Dəmirin(III) R₃ reagenti ilə səthi-aktiv maddələr iştirakında müxtəlifliqandlı komplekslər şəklində fotometrik təyini metodikasının dərəcəli qrafikləri. $\lambda_{opt}=400$ nm, $C_{R3}=2 \cdot 10^{-3}$ M, KFK-2, $l=1$ sm. 1. Fe(III)-R₃- SpCl $pH_{opt}=3$, 2. Fe(III)-R₃- STMABr $pH_{opt}=2$, 3. Fe(III)-R₃- TritonX-114 $pH_{opt}=3$.

Dəmirin(III) R₃ reagenti ilə SpCl iştirakında müxtəlifliqandlı kompleks şəklində

fotometrik təyini metodikasının statistik xarakteristikaları müəyyən olunmuşdur. Nəticələr cədvəl 5.3.1-də verilmişdir.

Cədvəl 5.3.1.

Dəmirin (III) R₃ reagentilə SpCl iştirakında müxtəlifliqandlı kompleks şəklində fotometrik təyini metodikasının statistik xüsusiyyətləri (n=5, P=0,95)

Götürülmüşdür, mkq/ml	Tapılmışdır, mkq/ml, \bar{X}	S	Sr	$\bar{x} \pm \frac{t_{p,f}S}{\sqrt{n}}$, mkq/ml
0,224	0,221	0,023	0,028	0,221±0,004
0,448	0,445	0,041	0,025	0,444±0,019
0,896	0,895	0,066	0,021	0,895±0,023
1,792	1,791	0,100	0,020	1,789±0,031
2,688	2,686	0,062	0,017	2,685±0,027
3,584	3,583	0,119	0,015	3,583±0,015
4,48	4,478	0,117	0,011	4,476±0,020

Alınmış nəticələrə əsasən standart və nisbi standart kənarçıxmalar tapılmış və müəyyən olunmuşdur ki, dəmirin(III) tapılmış qatılığı bütün hallarda təyinatın etibarlı intervalına daxildir. Cədvəl 5.3.2-də dəmirin R₃ reagenti ilə səthi-aktiv maddələr iştirakında müxtəlifliqandlı komplekslər şəklində fotometrik təyini metodikalarının seçiciliklərinin müqayisəsi verilmişdir.

Cədvəl 5.3.2.

Dəmirin(III) R₃ reagenti ilə səthi-aktiv maddələr iştirakında müxtəlifliqandlı komplekslər şəklində fotometrik təyini metodikalarının seçiciliklərinin müqayisəsi

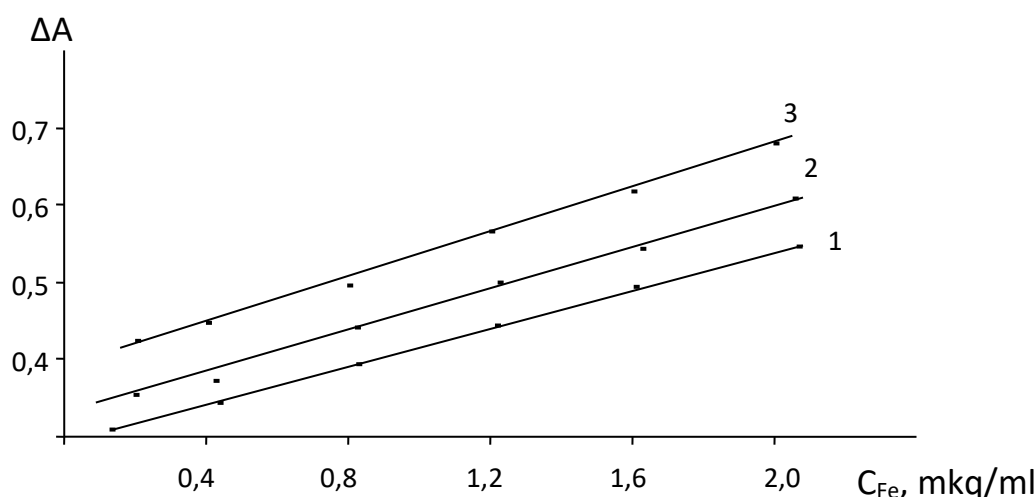
Kənar ion və ya pərdələyici maddə	Fe-R ₃ -SpCl	Fe-R ₃ -STMABr	Fe-R ₃ -Triton-X114	O-fenantrolin [51]
Qələvi metallar	*	*	*	500
Qələvi-torpaq metallar	*	*	*	500
Ni(II)	527	527	316	2
Co(II)	316	527	316	10
Zn(II)	580	580	350	10
Mn(II)	491	491	197	500
Cu(II)	343	57	46	10
Cd(II)	1000	800	800	50
Al(III)	145	193	145	500
V(V)	91	27	90	

MoO ₄ ²⁻	200	200	160	5
WO ₄ ²⁻	329	986	329	5
Moçevina	535	430	322	
NH ₄ F	200	313	63	500
Limon turşusu	1028	1028	1372	
Çaxır turşusu	1071	1340	1071	

*mane olmur

5.4. Dəmirin(III) R₂ və R₄ reagentləri ilə müxtəlifliqandlı komplekslər şəklində fotometrik təyini metodikalarının işlənməsi

Dəmirin(III) R₂ reagenti ilə 8-oksixinolin, difenilquanidin və R₃ reagenti ilə 8-oksixinolin iştirakında rəngli, müxtəlifliqandlı kompleks birləşmələr Fe(III)R₁-4-aminoantipirin, Fe(III)R₂-DFQ, Fe(III)R₂-8-oksixinolin və Fe(III)R₃-8-oksixinolin əmələ gətirdiyini əvvəlki fəsilə qeyd etmişdik. Üçüncü komponentlər iştirakında qeyd olunan müxtəlifliqandlı komplekslərin əmələ gəlməsi zamanı təyinat reaksiyalarının analitik parametrlərinin yüksəlməsi müşahidə edilmişdir. Bu səbəbdən dəmirin(III) qeyd olunan müxtəlifliqandlı komplekslər halında fotometrik təyini metodikaları işlənilib hazırlanmışdır. Təcrübə yuxarıda qeyd olunan şəkildə aparılmışdır. Alınmış nəticələrə əsasən dərəcəli qrafik qurulmuşdur (şəkil 5.4.1.). Şəkil 5.4.1-dən görüldüyü kimi, Ber qanununa tabeçilik uyğun olaraq, Fe(III)R₂-DFQ üçün 0,224-2,24 mkq/ml, Fe(III)R₂-8-oksixinolin üçün 0,179-2,24 mkq/ml və Fe(III)R₃-8-oksixinolin üçün 0,112-2,24 mkq/ml qatılıq intervalında ödənilir. Təcrübənin nəticələri şəkil 5.4.1-də verilmişdir.



Şəkil 5.4.1. Dəmirin (III) müxtəlifliqandlı komplekslər şəklində fotometrik təyini üçün dərəcəli qrafiklər. 1. Fe(III)R₃-8-oksixinolin, C_{R3}=2·10⁻³ M, pH=3, λ=400 nm, 2. Fe(III)-R₂-8-oksixinolin, C_{R2}=1·10⁻³ M, pH=4, λ=400 nm, 3. Fe(III)R₂-DFQ, C_{R2}=1·10⁻³ M, pH=3, λ=400 nm

Metodikanın metroloji xüsusiyyətləri hesablanmışdır. Daha dəqiq nəticə almaq məqsədilə 5 paralel təyinat həyata keçirilmişdir (cədvəl 5.4.1.).

Cədvəl 5.4.1. Dəmirin(III) R₃ reagenti və 8-oksixinolin ilə fotometrik təyini metodikasının statistik xüsusiyyətləri (n=5, P=0,95)

Götürülmüşdür, mkq/ml	Tapılmışdır, mkq/ml, \bar{X}	S	Sr	$\bar{x} \pm \frac{t_{p,f} S}{\sqrt{n}}$, mkq/ml
0,112	0,110	0,040	0,036	0,110±0,076
0,224	0,223	0,042	0,034	0,223±0,092
0,448	0,444	0,052	0,028	0,443±0,057
0,896	0,895	0,058	0,026	0,896±0,030
1,344	1,343	0,062	0,020	1,342±0,046
1,792	1,791	0,064	0,018	1,790±0,023
2,24	2,238	0,069	0,012	2,236±0,007

Tədqiqatın nəticələrinə müvafiq standart və nisbi standart kənarəyxımlar tapılmış və müəyyən olunmuşdur ki, dəmirin(III) tapılmış qatılığı bütün hallarda təyinatın etibarlı intervalına daxildir.

Cədvəl 5.4.3-də dəmirin R₂ və R₃ reagentləri ilə 8-oksixinolin və difenilquanidin iştirakında müxtəlifliqandlı komplekslər şəklində fotometrik təyini metodikalarının seçiciliklərinin müqayisəsi verilmişdir.

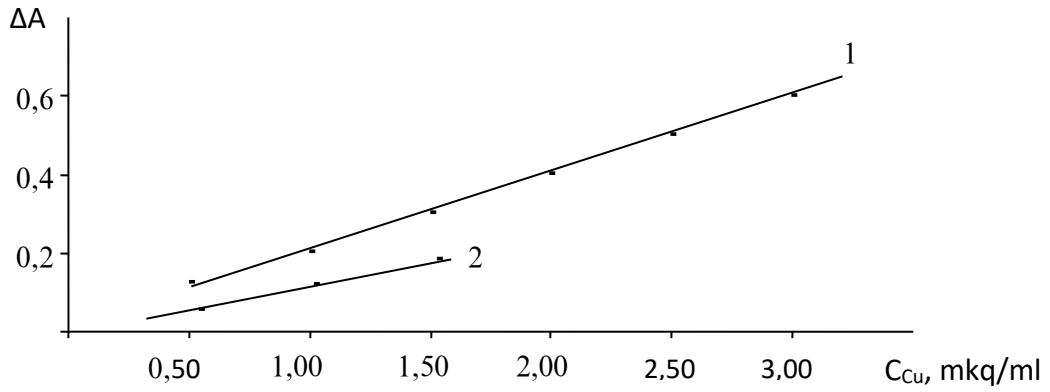
Dəmirin(III) R_2 və R_3 reagentləri ilə 8-oksixinolin və difenilquanidin iştirakında müxtəlifliqandlı komplekslər şəklində fotometrik təyini metodikalarının seçiciliklərinin müqayisəsi

Kənar ion və ya pərdələyici maddə	FeR ₂ -DFQ	FeR ₂ -8-oksixinolin	FeR ₃ -8-oksixinolin	BİADBİF [104]
Qələvi metallar	*	*	*	
Qələvi-torpaq metallar	*	*	*	
Ni(II)	265	300	265	Mane olur
Co(II)	280	290	280	Mane olur
Zn(II)			580	Mane olur
Mn(II)	1250	1400	491	
Cu(II)	mane olur	mane olur	280	
Cd(II)	2200	2500	560	Mane olur
Al(III)	1200	1200	240	
Bi(III)	1000	1200		
Cr(III)	158	406	158	
Sn(IV)			130	
V(V)			364	
MoO ₄ ²⁻	200	750	200	
WO ₄ ²⁻	840	980	840	
NO ₃ ⁻				
F ⁻	2000	2000	2000	
Limon turşusu	380	1500		
Çaxır turşusu	230	245		
Moçevina			535	

*mane olmur.

5.5. Misin(II) R_1 , R_2 və R_5 reagentləri ilə əmələ gətirdiyi binar komplekslərin fotometrik təyini metodikasının işlənməsi

Misin(II) R_1 , R_2 və R_5 reagentləri ilə əmələ gətirdiyi binar kompleks birləşmələrin fotometrik təyini metodikaları işlənilib hazırlanmışdır. Bu niyyətlə, misin(II) binar komplekslər şəklində fotometrik təyini üçün dərəcəli qrafiklər qurulmuşdur. Təcrübə yuxarıda qeyd olunan şəkildə aparılmışdır. Təcrübənin nəticələri şəkil 5.5.1-də verilmişdir. Şəkil 5.5.1-dən görüldüyü kimi, Ber qanununa tabeçilik uyğun olaraq, Cu(II) R_1 üçün 0,410-5,12 mkq/ml, Cu(II) R_2 üçün 0,256-1,536 mkq/ml və Cu(II) R_5 üçün 0,51-3,07 mkq/ml qatılıq intervalında təmin olunur.



Şəkil 5.5.1. Misin(II) binar komplekslər şəklində fotometrik təyini üçün dərəcəli qrafiklər. 1. Cu(II)R₅, C_{R5}=2·10⁻³ M, pH=5, λ=490 nm, 2. Cu(II)R₂=1·10⁻³ M, pH=4, λ=400 nm

Metodikanın metroloji xüsusiyyətləri müəyyən olunmuşdur. Dəqiq nəticə almaq məqsədilə 5 paralel təyinat həyata keçirilmişdir (cədvəl 5.5.1.).

Cədvəl 5.5.1.

Misin(II) R₂ reagenti ilə fotometrik təyini metodikasının statistik xüsusiyyətləri (n=5, P=0,95)

Götürülmüşdür, mkq/ml	Tapılmışdır, mkq/ml, \bar{X}	S	Sr	$\bar{X} \pm \frac{tp \cdot f \cdot S}{\sqrt{n}}$
0,256	0,253	0,0170	0,036	0,253±0,028
0,512	0,510	0,0185	0,024	0,510±0,048
1,024	1,022	0,0248	0,020	1,022±0,076
1,536	1,533	0,0274	0,022	1,533±0,120
2,048	2,046	0,0325	0,016	2,046±0,126
2,560	2,555	0,0486	0,015	2,545±0,133
3,072	3,071	0,0510	0,015	3,071±0,117

Cədvəl 5.5.2.

Misin(II) R₅ reagenti ilə fotometrik təyini metodikasının statistik xüsusiyyətləri (n=5, P=0,95)

Götürülmüşdür, mkq/ml	Tapılmışdır, mkq/ml, \bar{X}	S	Sr	$\bar{X} \pm \frac{tp \cdot f \cdot S}{\sqrt{n}}$
0,512	0,508	0,0100	0,045	0,508±0,021
1,024	1,022	0,0174	0,041	1,022±0,026
1,536	1,534	0,0274	0,032	1,534±0,028
2,048	2,046	0,0431	0,026	2,046±0,032
2,560	2,550	0,0440	0,018	2,552±0,039
3,072	3,068	0,0566	0,015	3,068±0,043

Alınmış nəticələrə əsasən standart və nisbi standart kənarəyxımlar tapılmış və müəyyən olunmuşdur ki, misin(II) tapılmış qatılığı bütün hallarda təyinatın etibarlı intervalı daxilindədir.

Cədvəl 5.5.3-də misin R₁, R₂ və R₅ reagentləri ilə binar komplekslər şəklində fotometrik təyini metodikalarının seçiciliklərinin müqayisəsi verilmişdir.

Cədvəl 5.5.3.

Misin (II) R₁, R₂ və R₅ reagentləri ilə binar komplekslər şəklində fotometrik təyini metodikalarının seçiciliklərinin müqayisəsi

Kənar ion və ya pərdələyici maddə	CuR ₁	CuR ₂	CuR ₅	2-amino -4-fenilbuten - 2-on-4 [43, s.207]
Na(I)	179	*	2000	200
K(I)	304	*	2000	200
Mg(II)	188	188	180	
Ca(II)	313	*	600	50
Zn(II)	305	102	80	40
Cd(II)	175	175	120	60
Co(II)	0,09	0,09	220	90
Ni(II)	0,09	46	140	30
Mn(II)	258	86	360	15
Fe(III)	0,09	0,09	45	1
Cr(III)	244	325	45	
V(V)	239	80	100	
W(VI)	863	150	40	
Mo(VI)	550	550	24	50
F ⁻	273	273	140	10
Limon turşusu	300	1500	150	
Çaxır turşusu	1172	1172	610	30
Moçevina	281	469	281	

*mane olmur.

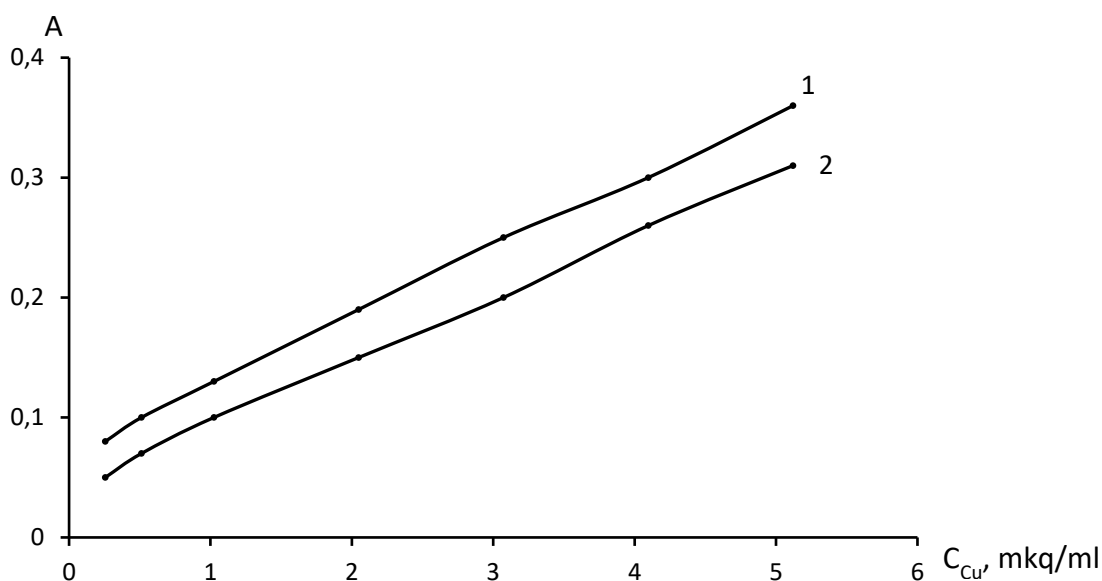
Misin(II) eyniliqandlı komplekslər şəklində fotometrik təyini üçün işlənmiş və ədəbiyyatdan məlum olan metodikaların əsas spektrofotometrik xarakteristikalarının müqayisəsi

Reagent	λ_{\max} , nm	pH _{opt}	ϵ	Ber qanununa tabeçilik intervalı, mkq/ml
R ₁	331	7	2280	0,410-5,12
R ₂	326	4	19500	0,256-1,536
R ₅	474	5	10000	0,51-3,07
İzonitrozopropiofenon tiosemikarbazon [124, s.283-287]	390	10	5826	0.5-6.0
2-[4xloro-2- metoksifenilazo]-4,5- difenil-imidazol [130, s.299]	-	-	8459.8	0.5-30
2,7-bis(azo 2-hidroksi - 3-sulfo-5-nitrobenzol)- 1,8-dihidroksinaftalin- 3,6-disulfonatrium duzu [40, s.385-394]	538	3	10400	0,12–2,32

5.6. Misin(II) R₁ reagenti ilə əmələ gətirdiyi müxtəlifliqandlı komplekslərin fotometrik təyini metodikasının işlənməsi

Əvvəlki fəsildə qeyd olunduğu kimi, mis(II) R₁ reagenti ilə difenilquanidin və trifenilquanidin iştirakında Cu(II)-R₁-DFQ və Cu(II)-R₁-TFQ komplekslərini əmələ gətirir. Misin(II) göstərilən qarışıqlıqandlı komplekslər şəklində fotometrik təyini metodikaları işlənilib hazırlanmışdır. Bu niyyətlə, misin(II) R₁ reagenti ilə DFQ və TFQ

iştirakında müxtəlifliqandlı komplekslər şəklində təyini üçün dərəcəli qrafiklər qurulmuşdur. Bunun üçün həcmi 25 ml olan kolbaya misin(II) 0,05, 0,1, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 və 1,0 ml miqdarları və DFQ, TFQ-nın maksimal kompleksmələgəlməyə uyğun miqdarı əlavə edilib optimal pH-lı bufer məhlulu ilə cizgiyədək durulaşdırılmışdır. Məhlulların optiki sıxlıqları KFK-2-də optimal dalğa uzunluğunda qalınlığı 1 sm olan küvetdə kor təcrübə (reagent+DFQ və ya TFQ) fonunda ölçülür. Alınmış nəticələrə əsasən dərəcəli qrafik qurulmuşdur (şəkil 5.6.1.). Şəkil 5.6.1-dən göründüyü kimi, Ber qanununa tabeçilik uyğun olaraq, $Cu(II)R_1$ –DFQ üçün 0,256-5,12 mkq/ml və $Cu(II)R_1$ -TFQ üçün 0,256-5,12 mkq/ml qatılıq intervalında təmin olunur.



Şəkil 5.6.1. Misin(II) R₁ reagenti ilə DFQ və TFQ iştirakında müxtəlifliqandlı komplekslər şəklində fotometrik təyini metodikasının dərəcəli qrafikləri. λ_{opt}=400 nm, C_{R1}=2·10⁻³ M, KFK-2, ℓ=1 sm. 1. Cu(II)-R₁-DFQ pH_{opt}=5, 2. Cu(II)-R₁-TFQ pH_{opt}=6.

Misin(II) R₁ reagenti ilə fotometrik təyini metodikasının statistik xüsusiyyətləri cədvəl 5.6.1-də göstərilmişdir.

Misin(III) R₁ reagenti ilə DFQ iştirakında fotometrik təyini metodikasının statistik xüsusiyyətləri (n=5, P=0,95)

Götürülmüşdür, mkq/ml	Tapılmışdır, mkq/ml, \bar{X}	S	Sr	$\bar{X} \pm \frac{tp \cdot f \cdot S}{\sqrt{n}}$
0,256	0,254	0,0095	0,043	0,254±0,019
0,512	0,510	0,0115	0,034	0,510±0,032
1,024	1,021	0,0158	0,028	1,021±0,056
2,048	2,045	0,0376	0,024	2,045±0,110
3,072	3,070	0,0425	0,012	3,07±0,116
4,096	4,095	0,0466	0,010	4,095±0,153
5,12	5,118	0,0513	0,016	5,117±0,131

Cədvəl 5.6.2-də misin R₁ reagenti ilə müxtəlifliqandlı komplekslər şəklində fotometrik təyini metodikalarının seçiciliklərinin müqayisəsi verilmişdir.

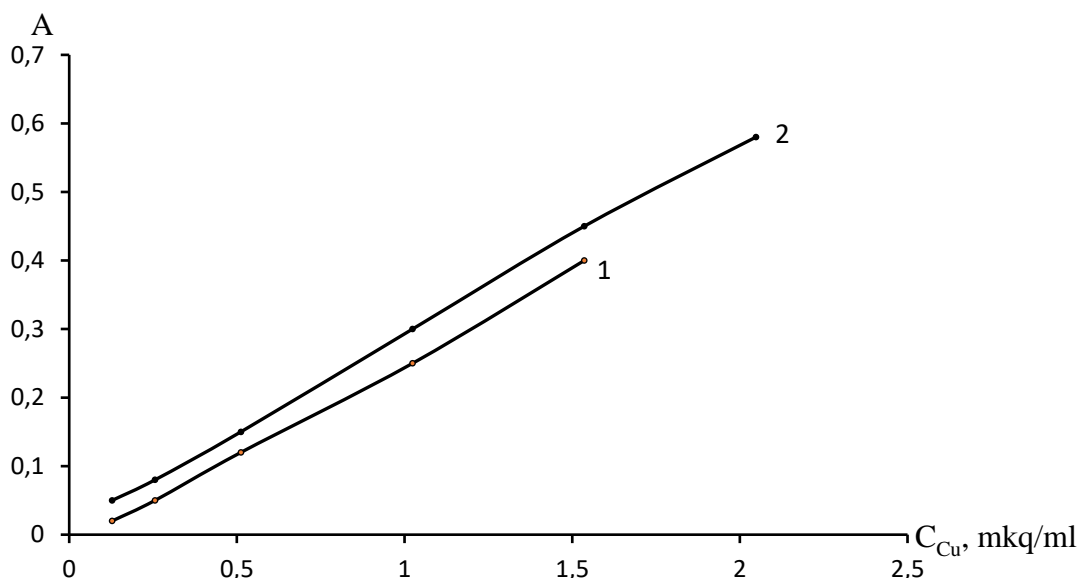
Misin(II) R₁ reagenti ilə DFQ və TFQ iştirakında əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrə kənar ionlar və pərdəleyici maddələrin təsiri

Kənar ion və ya pərdəleyici maddə	CuR ₁ -DFQ	CuR ₁ -TFQ	5-(2-hidroksi dinitrofenilazo)-N-8-hidroksixinolin [53]	-3,5-
Na(I)	1796	1796		
K(I)	3046	3046		
Mg(II)	188	188		
Ca(II)	313	313		
Zn(II)	406	508	200	
Cd(II)	525	525	25	
Co(II)	9	9		
Ni(II)	9	9	25	
Mn(II)	430	344	10	
Fe(III)	mane olur	mane olur		
Cr(III)	325	406		
V(V)	239	319		
W(VI)	1150	1438		
Mo(VI)	750	750		
F	273	547		
Limon turşusu	1500	1500		
Çaxır turşusu	mane olmur	1172		
Moçevina	469	938		

Cədvəldən göründüyü kimi, misin(II) R_1 reagenti ilə DFQ və TFQ iştirakında müxtəlifliqandlı komplekslər əmələ gətirməsi hesabına təyinatın seçiciliyi artır.

5.7. Misin(II) R_2 reagenti ilə əmələ gətirdiyi müxtəlifliqandlı komplekslərin fotometrik təyini metodikasının işlənməsi

Məlumdur kimi, mis(II) R_2 reagenti ilə diantipirilfenilmetan və 4-aminoantipirin iştirakında $Cu(II)-R_2-DAFM$ və $Cu(II)-R_2-4-aminoantipirin$ müxtəlifliqandlı komplekslərini əmələ gətirir. Misin(II) göstərilən müxtəlifliqandlı komplekslər şəklində fotometrik təyini metodikaları işlənilib hazırlanmışdır. Bu məqsədlə, misin(II) R_2 reagenti ilə DAFM və 4-aminoantipirin iştirakında müxtəlifliqandlı komplekslər şəklində təyini üçün dərəcəli qrafiklər qurulmuşdur. Bunun üçün 25 ml-lik ölçü kolbasına misin(II) 0,05, 0,1, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 və 1 ml miqdarları və diantipirilfenilmetan, 4-aminoantipirinin maksimal kompleksəmələgəlməyə uyğun miqdarı əlavə edilib optimal pH-lı bufer məhlulu ilə cizgiyədək durulaşdırılmışdır. Məhlulların optiki sıxlıqları KFK-2-də optimal dalğa uzunluğunda qalınlığı 1 sm olan küvetdə kor təcrübə (reagent+DAFM və ya 4-aminoantipirin) fonunda ölçülür. Alınmış nəticələrə əsasən dərəcəli qrafik qurulmuşdur (şəkil 5.7.1.). Şəkil 5.7.1-dən göründüyü kimi, Ber qanununa tabeçilik uyğun olaraq, $Cu(II)R_2-DAFM$ üçün 0,128-1,536 mkq/ml və $Cu(II)R_2-4-aminoantipirin$ üçün 0,128-2,048 mkq/ml qatılıq intervalında ödənilir.



Şəkil 5.7.1. Misin(II) R₂ reagenti ilə DAFM və 4-aminoantipirin iştirakında müxtəlifliqandlı komplekslər şəklində fotometrik təyini metodikasının dərəcəli qrafikləri. $\lambda_{opt}=400$ nm, $C_{R_2}=1 \cdot 10^{-3}$ M, KFK-2, $l=1$ sm. 1. Cu(II)-R₂- DAFM $pH_{opt}=3$, 2. Cu(II)-R₂-4-aminoantipirin $pH_{opt}=3$.

Misin(II) R₂ reagenti ilə DAFM iştirakında fotometrik təyini metodikasının statistik xarakteristikaları cədvəl-5.7.1-də göstərilmişdir.

Cədvəl 5.7.1.

Misin(II) R₂ reagenti ilə DAFM iştirakında fotometrik təyini metodikasının statistik xüsusiyyətləri (n=5, P=0,95)

Götürülmüşdür, mkq/ml	Tapılmışdır, mkq/ml, \bar{X}	S	Sr	$\bar{X} \pm \frac{tp \cdot f \cdot S}{\sqrt{n}}$
0,128	0,126	0,0055	0,031	0,126 ± 0,015
0,256	0,253	0,0105	0,025	0,253 ± 0,022
0,512	0,510	0,0117	0,012	0,51 ± 0,036
1,024	1,022	0,0150	0,011	1,022 ± 0,95
1,536	1,534	0,0198	0,010	1,534 ± 0,108

Cədvəl 5.7.2 –də misin R₂ reagenti ilə müxtəlifliqandlı komplekslər şəklində fotometrik təyini metodikalarının seçiciliklərinin müqayisəsi verilmişdir.

Misin(II) R₂ reagenti ilə DAFM və 4-aminoantipirin iştirakında və iştirakı olmadan əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrə kənar ionlar və pərdələyici maddələrin təsiri

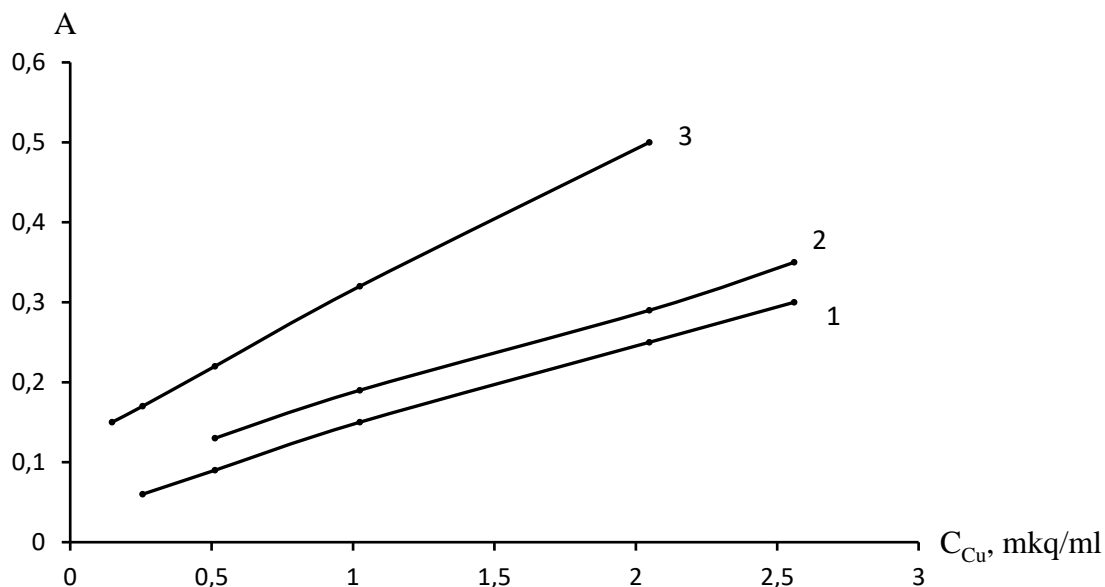
Kənar ion və ya pərdələyici maddə	CuR ₂ -DAFM	CuR ₂ -4-aminoantipirin	İzonitrozopropiofenon tiosemikarbazon [124]
Na(I)	*	*	10
K(I)	*	*	10
Mg(II)	188	188	
Ca(II)	*	*	10
Zn(II)	406	508	0,1
Cd(II)	553	929	5
Co(II)	9	277	Mane olur
Ni(II)	92	138	
Mn(II)	258	344	0,5
Fe(III)	Mane olur	Mane olur	1
Cr(III)	325	406	
V(V)	239	319	5
W(VI)	288	863	
Mo(VI)	750	750	
F ⁻	273	547	20
Limon turşusu	1500	1500	20
Çaxır turşusu	1172	1172	
Moçevina	469	938	

*mane olmur

5.8. Misin(II) R₅ reagenti ilə əmələ gətirdiyi müxtəlifliqandlı komplekslərin fotometrik təyini metodikasının işlənməsi

Məlumdur kimi, mis(II) R₅ reagenti ilə səthi-aktiv maddələr (SPCl, SPBr və STMABr) iştirakında Cu(II)-R₅-SPCl, Cu(II)-R₅-SPBr və Cu(II)-R₅-STMABr müxtəlifliqandlı komplekslərini əmələ gətirir. Misin(II) göstərilən müxtəlifliqandlı komplekslər şəklində fotometrik təyini metodikaları işlənilib hazırlanmışdır. Bu məqsədlə, misin(II) R₅ reagenti ilə SPCl, SPBr və STMABr iştirakında müxtəlifliqandlı komplekslər şəklində təyini üçün dərəcəli qrafiklər qurulmuşdur. Bunun üçün 25 ml-lik ölçü kolbasına misin(II) 0,05, 0,1, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 və 1 ml miqdarları və setilpiridin-xlorid, setilpiridin-bromid və setiltrimetilammonium-bromidin maksimal kompleksəmələgəlməyə uyğun miqdarı əlavə edilib optimal pH-lı bufer məhlulu ilə cizgiyədək durulaşdırılmışdır. Məhlulların optiki sıxlıqları KFK-2-

də optimal dalğa uzunluğunda qalınlığı 1 sm olan küvetdə kor təcrübə (reagent+ SPCl, SPBr və ya STMABr) fonunda ölçülür. Alınmış nəticələrə əsasən dərəcəli qrafik qurulmuşdur (şəkil 5.8.1.). Şəkil 5.8.1-dən görüldüyü kimi, Ber qanununa tabeçilik uyğun olaraq, Cu(II)-R₅-SPCl 0,26-2,56 mkq/ml üçün, Cu(II)-R₅-SPBr 0,51-2,56 mkq/ml üçün və Cu(II)-R₅-STMABr üçün isə 0,15-2,05 mkq/ml qatılıq intervalında ödənilir.



Şəkil 5.8.1. Misin(II) R₅ reagenti ilə SPCl, SPBr və STMABr iştirakında müxtəlifliqandlı komplekslər şəklində fotometrik təyini metodikasının dərəcəli qrafikləri. $\lambda_{opt}=490$ nm, $C_{R5}=1 \cdot 10^{-3}$ M, KFK-2, $l=1$ sm. 1. Cu(II)-R₅-SPCl $pH_{opt}=3$, 2. Cu(II)-R₅-SPBr $pH_{opt}=3$, 3. Cu(II)-R₅-STMABr $pH_{opt}=4$.

Cədvəl 5.8.1-də misin R₅ reagenti ilə müxtəlifliqandlı komplekslər şəklində fotometrik təyini metodikalarının seçiciliklərinin müqayisəsi verilmişdir.

Misin(II) R₅ reagenti ilə SPCl, SPBr və STMABr iştirakında əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrə kənar ionlar və pərdələyici maddələrin təsiri

İon və birləşmələr	Cu(II)-R ₅ -SPCl	Cu(II)-R ₅ -SPBr	Cu(II)-R ₅ -STMABr	N, N'-di-(2-karboksietil)3,4-ksilidin [50, s.271-277]	2,7-bis(azo2-hidroksi-3-sulfo-5-nitrobenzol) - 1,8-dihidroksinaftalin -3,6-disulfonatium duzu [40, s. 385-394]
Na(I)	*	*	*	1:1796	*
K(I)	*	*	*	1:3046	*
Ca(II)	*	*	*	1:312	625
Ba(II)	*	*	*	1:642	43
Zn(II)	1:1000	1:600	1:480	1:508	609
Cd(II)	1:380	1:350	1:280	1:875	813
Mn(II)	1:1810	1:1800	1:1620	1:43	172
Ni(II)	1: 220	1:200	1:220	1:461	18
Co(II)	1:600	1:600	1:220	1:276	19
Al(III)	1:2050	1:2010	1:1920	1:126	422
Bi(III)	1:160	1:50	1:77	1:163	
Sn(III)	1:430	1: 160	1: 210		
Ti(IV)	1:326	1:180	1:42		
Mo(VI)	1:800	1:360	1:300	1:450	
W(VI)	1:100	1:80	1: 50		
Moçevina	*	*	*		
Tiomoçevin a	1:510	1:500	1:485		
F ⁻	1:250	1:300	1:250		100
Çaxır turşusu	*	*	*		
Limon turşusu	1:500	1:800	1:980	1:58	

Cədvəllərdə əks olunduğu kimi tədqiq olunan analitik reaksiyalar yüksək seçiciliklə xarakterizə olunurlar. Üçüncü komponentlər iştirakında kənar ionların maneçiliyi daha da azalır.

Təyinatda bir çox metal ionların böyük qatılıqları maneçilik yaratmır. Dəmirin(III) R₂ reagenti və 8-oksixinolinlə qarışıqlıqandlı reaksiyalarına kənar ionların və pərdələyici maddələrin təsiri öyrənilmiş və müəyyən edilmişdir ki, reaksiya işlənmiş bütün metodikalar içərisində ən yüksək seçiciliklə xarakterizə olunur.

Dəmirin təyini üçün istifadə olunan o-fenantrolin, 2-(((E)-(1H-benzo[d]imidazol-2-yl) diazenil)-5-((E)-benzilidenimino)fenol, 2-tenoil-triflüoraseton komplekslərinin seçiciliklərinin müqayisəsi göstərir ki, tədqiq etdiyimiz komplekslər daha yüksək seçiciliyə malikdir.

Misin(II) təyini üçün işlənmiş metodikalar arasında isə Cu(II)R₂-4- amino-antipirin və Cu(II)R₅-SPCl sistemləri daha seçicidir. Misin təyini üçün istifadə olunan N, N'- di-(2-karboksietil)3,4-ksilidin, 2,7-bis(azo2-hidroksi-3-sulfo-5-nitrobenzol)-1,8-dihidroksinaftalin-3,6-disulfonatrium duzu, izo-nitrozopropiofenon tiosemikarbazon, 5-(2-hidroksi -3,5-dinitrofenilazo)-N-8-hidroksixinolin, 2-amino -4-fenilbuten -2-on- 4 komplekslərinin seçiciliklərini qarşılaşdırdıqda görünür ki, tədqiq etdiyimiz komplekslər daha yüksək seçiciliklə xarakterizə olunurlar.

İşlənmiş metodikalar misin(II) dağ süxurlarında, dəniz suyunda, tullantı sularında, Al əsaslı ərintilərdə, dəmirin(III) noxud, qarabaşaq və bananda, lobyə, göbələk və itburnuda, buğda yarması və ağ çörəkdə təyini üçün tətbiq edilmişdir.

5.9. 2-((E)-(((E)-1-piridin-2-il)etiliden)hidrozono)metil)fenolla (R₁) dağ süxurlarında misin(II) təyini.

Tərkibində kvarslı diorit saxlayan üç müxtəlif pirit nümunəsində misin(II) miqdarını müəyyən etmək məqsədilə fotometrik və atom-absorbsion metodlardan istifadə olunmuşdur.

Əvvəlcə 2 q pirit nümunəsi putaya əlavə edilir. Sonra üzərinə 8 ml hidrogen-flüorid + 3 ml hidrogen-xlorid + 6 ml nitrat turşusu qarışığı tökülərək həll edilir. Əmələ gələn kütlə 50-60 °C-də HF-un tam buxarlanmasına kimi 3-4 ml nitrat turşusu ilə işlənir. Əmələ gələn çöküntünü suda həll edirik, həcmi 100 ml olan kolbaya keçiririk. Sonra xəttə kimi distillə suyu ilə durulaşdırılır. Misin(II) fotometrik metodla təyini zamanı alınmış məhluldan alikvot hissə götürüb 25 ml-lik kolbaya töküüb 3,5 ml 2 · 10⁻³ M reagent məhlulu (R₁), 1 ml 1 · 10⁻² M TFQ məhlulu, 1 ml 0,1 M çaxır turşusu əlavə edib xəttə kimi pH 6 bufer məhlulu ilə durulaşdırırıq. Məhlulların optiki sıxlıqları

təkrar təcrübə ilə qalınlığı 1 sm olan küvetdə 400 nm-də KFK-2 cihazında ölçülür [76, s.16-20].

Cədvəl 5.9.

Misin(II) dağ süxurlarında təyininin nəticələri (%) (n=5, P=0,95)

Nümunələr	Fotometrik metod, %	Atom-absorbsion metod, %
1	0.57±0.10	0.579±0.014
2	0.89±0.12	0.900±0.013
3	4.09±0.18	4.060±0.016

5.10. Setilpiridinxlord iştirakında 3-((E)-2-hidroksibenziliden)hidrozono) indolin2-on (R₂) ilə misin(II) dəniz suyunda təyini.

2 l dəniz suyu (Türkan qəsəbəsi, Xəzər dənizi) götürülür, qaynadaraq buxarlandırılır. Əmələ gələn qalığı suda həll edib 5 ml nitrat turşusu əlavə edilir, 50-60°C temperaturda nitrat turşusu tam buxarlanana qədər qızdırırlar. Alınmış məhlulu həcmi 50 ml olan kolbaya tökülüb xəttə kimi distillə suyu ilə durulaşdırılır. Alınmış məhlulun 1 ml-ni həcmi 25 ml olan kolbaya töküüb 3 ml $1 \cdot 10^{-3}$ M R₂, 1 ml $1 \cdot 10^{-2}$ SPCl əlavə edib durulaşdırırlar (pH 3). Optiki sıxlıq 5 dəqiqədən sonra λ -400 nm-də $l=1$ sm küvetdə KFK-2-də ölçürlər. Fotometrik metodla $(3,10 \pm 0,02) \cdot 10^{-5}\%$, atom-absorbsion metodla $(3,11 \pm 0,01) \cdot 10^{-5}\%$ tapılıb [44, s.70].

5.11. 3-((E)-2-hidroksibenziliden)hidrozono)indolin 2-on (R₂) ilə misin(II) Al əsaslı ərintilərdə təyini.

Standart nümunələrin tərkibinin pasport göstəriciləri (%):

*A 195-3 11,3 Si; 0,3 Mn; 0,23 Zn; 0,14 Cu; 0,08 Ti; 0,17 Mg və yerdə qalan komponent Al

**A 195-4 12,3 Si; 0,13 Mn; 0,3 Zn; 0,11 Cu; 0,2 Ti; 0,12 Mg və yerdə qalan komponent Al

***A 195-5 13,2 Si; 0,08 Mn; 0,38 Zn; 0,04 Cu; 0,4 Ti; 0,09 Mg və yerdə qalan komponent Al

0,1 q ərinti qızdırmaqla 2 ml flüorid turşusu +6 ml xlorid turşusu +2 ml nitrat turşusu+10ml H₂O qarışığı əlavə olunaraq həll olunur. Əmələ gələn pasta 60-70 °C temperaturda flüorid turşusu tam qovulana kimi 3-4 ml nitrat turşusu ilə üç dəfə işlənir. Çöküntünü suda həll edirik, süzürük və tutumu 50 ml olan ölçü kolbasına keçirərək xəttə qədər distillə suyu ilə durulaşdırırıq. Kolbadakı məhluldan 1 ml-ni həcmi 25 ml olan kolbaya əlavə edib, 3 ml 1·10⁻³ M R₂, 1 ml 1·10⁻¹ NH₄F əlavə edib durulaşdırırlar və pH-3 bufer məhlulu ilə cizgiyə qədər durulaşdırılır [43, s.24-31].

Əmələ gələn rəngli məhlulun optiki sıxlığı qalınlığı 1 sm olan küvetdə λ=440 nm-də KFK-2 fotokolorimetrində kor təcrübə fonunda ölçülür. Analizin nəticələri cədvəl 5.11.-də göstərilmişdir.

Cədvəl 5.11.

Misin(II) Al əsaslı standart ərinti nümunələrində təyininin nəticələri (n=3, p=0,95)

Standart ərinti nümunəsi	Cu–in miqdarı,%	pasport	
		Fotometrik metod	
		X _{Cu} , mkq/ml	Tapıldı,%
*A 195-3	0,14	1,11	0,14 ±0,002
**A 195-4	0,11	0,85	0,11 ±0.002
***A 195-5	0,04	0,33	0,04 ±0,003

5.12. 8-oksixinolinin iştirakında 3-((E)-2-hidroksibenziliden) hidrozonə)indolin2-on (R₂) ilə dəmirin(III) noxud, qarabaşaq və bananda təyini metodikaları

300 q noxud, 400 q qarabaşaq və 300q banan (quruduqdan sonra) nümunəsini qrafit kasada (üzvi birləşmələr parçalanan qədər) müfel peçində yandırirlar. Əmələ gələn kül 15 ml xlorid turşusu və 5 ml nitrat turşusunda həll edilir və 60-70⁰C-də azot tam buxarlanana kimi 3 dəfə 4-5ml xlorid turşusu ilə işlənir. Alınan kütləni distillə suyunda həll edib, həcmi 100 ml olan kolbaya töküüb cizgiyə kimi durulaşdırırlar. Məhlulun alikvot hissəsini həcmi 25 ml olan ölçü kolbasına əlavə edib, 2 ml 1×10⁻³ M R₂ reagent məhlulu, 1ml 1×10⁻² M 8-oksixinolin məhlulu əlavə edilərək cizgiyə kimi

pH 4 bufer məhlulu ilə durulaşdırılır. Məhlulun optiki sıxlığı KFK-2 cihazında $\lambda = 440$ nm-də kor təcrübə fonunda $l=1$ sm olan küvetlərdə ölçülür. Dəmirin miqdarı qabaqcadan qurulan dərəcəli qrafikə görə müəyyən edilir. Alınmış nəticələr cədvəl 5.12-də verilib. Nəticələrin düzgünlüyü atom-absorbsion metodla yoxlanılıb. Tədqiqatın nəticələri göstərdi ki, dəmirin 3-((E)-2-hidroksibenziliden)hidrozonon indolin2-on 8-oksixinolin iştirakında təklif olunan təyinat metodikası sadə və sürətlidir, nəticələr dəqiqdir [42, s.81-89].

Cədvəl 5.12.

Banan,qarabaşaq və noxudda dəmirin(III) təyininin nəticələri. (%) (n=5, P=0,95)

Analiz olunan nümunə	Tapıldı Fe, % küt.	
	R+8-oksixinolin	AAS
Banan	$(5,9 \pm 0,03) \times 10^{-4}$	$(5,94 \pm 0,05) \times 10^{-4}$
Qarabaşaq	$(7,8 \pm 0,02) \times 10^{-3}$	$(7,88 \pm 0,06) \times 10^{-3}$
Noxud	$(8,03 \pm 0,06) \times 10^{-3}$	$(8,12 \pm 0,03) \times 10^{-3}$

Analitik kimya kafedrasında həmçinin almanın müxtəlif növlərində, həmçinin digər meyvələrdə də dəmirin (III) təyini metodikaları işlənib hazırlanmışdır [7, s.42-50, 9, s.14-19, 50, s.107-112].

5.13. Setiltrimetilammonium-bromid iştirakında (E)-2-hidroksi-3-((2-hidroksibenziliden)(amino)benzolsulfoturşu (R₃) ilə dəmirin(III) lobya, itburnu və göbələkdə təyini metodikaları

200 q lobya, itburnu və göbələk (qurudulduqdan sonra) nümunəsini qrafit kasada üzvi birləşmələr parçalanan qədər sobada yandırırıq. Əmələ gələn kül 15 ml xlorid turşusu və 5 ml nitrat turşusunda həll edilir və 60-70⁰C-də azot tam buxarlanana qədər 3 dəfə 4-5ml xlorid turşusu ilə işlənir. Alınmış kütlə distillə suyunda həll edilib, həcmi 100 ml olan kolbaya əlavə edilir, cizgiyə kimi durulaşdırılır. Məhlulun alikvot hissəsini həcmi 25 ml olan ölçü kolbasına əlavə edib, üzərinə 2 ml 1×10^{-3} M R₃ reagent məhlulu, 1ml 1×10^{-2} M setiltrimetilammonium-bromid məhlulu da əlavə edib cizgiyə qədər pH 2 bufer məhlulu ilə durulaşdırılır. Məhlulun optiki sıxlığı KFK-2 cihazında

$\lambda=400$ nm-də kor təcrübə fonunda $l=1$ sm olan küvetlərdə ölçülür. Dəmirin miqdarı qabaqcadan qurulan dərəcəli qrafikə görə müəyyən edilir. Alınmış nəticələr cədvəl 5.13-də verilib. Nəticələrin düzgünlüyü atom-absorbsion metoddla yoxlanılıb. Tədqiqat göstərdi ki, dəmirin(III) (E)-2-hidroksi-3-((2-hidroksibenziliden)(amino) benzolsulfoturşu (R_3) ilə setiltrimetilammonium-bromid iştirakında təklif olunan təyinat metodikası sadə və sürətlidir, nəticələr dəqiqdir [40, s.395-402].

Cədvəl 5.13.

Lobyə, itburnu və göbələkdə dəmirin(III) təyininin nəticələri. (%) (n=5, P=0,95)

Analiz olunan nümunə	Tapıldı Fe, % küt.	
	R_3+ setiltrimetilammonium-bromid	AAS
Lobyə	$(13,6 \pm 0,06) \times 10^{-2}$	$(14,1 \pm 0,03) \times 10^{-2}$
Göbələk	$(6,8 \pm 0,02) \times 10^{-2}$	$(7,1 \pm 0,01) \times 10^{-2}$
İtburnu	$(2,0 \pm 0,02) \times 10^{-2}$	$(2,2 \pm 0,04) \times 10^{-2}$

Analitik kimya kafedrasında həmçinin Zirə göbələyində dəmirin(III) təyini metodikası işlənib hazırlanmışdır [84, s.66-71].

5.14. 8-oksixinolinolin iştirakında (E)-2-hidroksi-3-((2-hidroksibenziliden) (amino)benzolsulfoturşusuyla (R_3) dəmirin(III) buğda yarması və ağ çörəkdə təyini metodikaları

5q buğda yarması və 10q ağ çörək nümunəsini quruduqdan sonra qrafit kasaya keçirib $250-450^{\circ}\text{C}$ -də (üzvi birləşmələr parçalanan qədər) mufel peçində yandırırılar. Əmələ gələn kül 15 ml xlorid turşusu və 5 ml nitrat turşusunda həll edilir və $60-70^{\circ}\text{C}$ -də azot tam buxarlanana qədər 3 dəfə 4-5ml xlorid turşusu ilə işlənilir. Alınmış kütləni distillə suyunda həll edib, həcmi 100 ml olan kolbaya əlavə edib cizgiyə kimi durulaşdırırılar. Məhlulun alikvot hissəsini həcmi 25 ml olan ölçü kolbasına keçirib, 2ml 2×10^{-3} M R_3 reagent məhlulu, 1ml 1×10^{-2} M 8-oksixinolin məhlulu əlavə edib cizgiyə qədər pH 3 bufer məhlulu ilə durulaşdırırılar. Məhlulun optiki sıxlığı KFK-2 cihazında $\lambda=400$ nm-də kor təcrübə fonunda $l=1$ sm olan küvetlərdə ölçülür. Dəmirin miqdarı qabaqcadan qurulan dərəcəli qrafikə görə müəyyən edilir. Alınmış nəticələr

cədvəl 5.14-də verilib. Nəticələrin düzgünlüyü atom-absorbsion metoddla yoxlanılıb. Tədqiqat göstərdi ki, dəmirin (E)-2-hidroksi-3-((2-hidroksibenziliden)(amino)benzolsulfoturşusuyla 8-oksixinilin iştirakında təklif olunan təyinat metodikası sadə və ekspressdir, nəticələr dəqiqdir[39, s.53].

Cədvəl 5.14.

Buğda yarması və ağ çörəkdə dəmirin(III) təyininin nəticələri. (%) (n=5, P=0,95)

Analiz olunan nümunə	Tapıldı, Fe, x±E _a , mq/kg	
	R+ 8- oksixinilin	AAS
Buğda yarması	69±1,7	70±1,5
Ağ çörəkdə	34±0,04	35±0,03

5.15. SPCI iştirakında 2 -(((4-nitrofenil)imino)metil)fenol (R₅) ilə misin(II) tullantı sularında təyini

1 l tullantı suyu (“Azərneftyağ”) götürüb onu qaynatmadan çöküntü əmələ gələnə kimi buxarlandırırlar. Əmələ gələn çöküntü 5 ml nitrat turşusunda həll olunur və həcmi 50 ml olan kolbaya keçirilir, cizgiyə kimi distillə suyu ilə durulaşdırılır. Kolbadakı məhluldan 1 ml alikvot hissə götürülüb tutumu 25 ml olan kolbaya əlavə edirik və üzərinə 2 ml $1 \cdot 10^{-3}$ M R₅ reagenti, 1 ml $1 \cdot 10^{-3}$ setilpiridil-xlorid töküüb cizgiyə kimi pH=3 bufer məhlulu ilə durulaşdırırıq. Məhlulun optiki sıxlığı 5 dəqiqə sonra $\lambda=490$ nm ($l=1$ sm) KFK-2-də ölçülür. Fotometrik metoddla $(4,04 \pm 0,01) \cdot 10^{-5}\%$, atom-absorbsion metoddla $(4,02 \pm 0,02) \cdot 10^{-5}\%$ mis tapılmışdır [3, s.70].

V FƏSLİN XÜLASƏSİ

Salisil aldehidi, hidrazon və aromatik aminlər əsasında sintez olunmuş üzvi reagentlər ilə mis(II) və dəmirin(III) əmələ gətirdiyi binar və qarışıqlıqandlı kompleks birləşmələr fotometrik metodun köməyi ilə tədqiq olunmuşdur. Bu məqsədlə, kompleks əmələ gəlmənin optimal şəraitində dərəcəli qrafiklər qurulmuş, mis(II) və dəmirin(III) təyin olunma intervalı müəyyən olunmuşdur.

Dəmir(III) və misin(II) reagentlərlə və onların ikinci liqandlar (üçüncü komponentlər) iştirakında kompleksəmələgətirməsinə kənar ionların və təyinatə mane olan ionların maneçiliyini aradan qaldırmaq üçün istifadə olunan pərdələyici maddələrin təsiri tədqiq edilmişdir. Alınan nəticələrə görə mis(II) və dəmirin(III) təyini zamanı bəzi ionların kiçik qatılığının mane olmasını söyləmək olar. Reagentlərin ikinci liqandlar (üçüncü komponentlər) iştirakında təyini reaksiyalarının seçiciliyi yüksəlidir.

Təcrübi olaraq göstərilmişdir ki, tətbiq olunan yeni üzvi reagentlər və onların qarışıqlıqandlı birləşmələri misin(II) və dəmirin(III) fotometrik təyini üçün effektiv hesab olunur.

Misin(II) və dəmirin(III) fotometrik təyini üçün ədəbiyyatdan məlum olan reagentlərlə sintez olunan üzvi reagentlərin seçiciliklərinin qarşılaşdırılmasından görünür ki, salisil aldehidi əsasında sintez olunmuş reagentlər, xüsusən, üçüncü komponentlər iştirakında təyinatın seçiciliyi yüksək olur.

Müəyyən olunmuşdur ki, səthi-aktiv maddələrin və aminlərin təsirindən bütün qarışıqlıqandlı komplekslərin optimal pH-ı binar komplekslərə nəzərən turş mühitə doğru sürüşdüyündən komplekslərin həm həssaslığı, həm də seçiciliyi yüksəlidir.

Dəmir(III) və misin(II) fotometrik təyini üçün ədəbiyyatdan məlum reagentlərlə tədqiq olunan reagentlərin seçiciliklərinin qarşılaşdırılmasından görünür ki, hidrazon və aromatik amin əsasında sintez olunmuş yeni reagentlərlə, xüsusilə modifikasiya olunmuş reagentlər iştirakında təyinatın seçiciliyi yüksək olur.

Dəmir(III) və misin(II) müxtəlif ətraf mühit obyektlərində təyin etmək üçün Cu(II)-R₁, Cu(II)R₂-SPCl, Cu(II)-R₂, Cu(II)R₅-SPCl, Fe(III)R₂-8-oksixinolin və Fe(III)R₃-8-oksixinolin metodikalarından istifadə edilmişdir. Misin(II) dağ

süxurlarında, dəniz suyunda, tullantı sularında, Al əsaslı ərintilərdə, dəmirin(III) noxud, qarabaşaq və bananda, lobya, itburnu və göbələkdə, buğda yarması və ağ çörəkdə təyini metodikaları işlənmiş və əldə etdiyimiz nəticələrin düzgünlüyü pasport göstəriciləri, əlavə etmə metodu və atom-absorbsion analiz metodu ilə təsdiqlənmişdir.

NƏTİCƏ

1. Dəmir(III) və misin(II) analitik kimyasına hidrazon, aromatik aminlər və salisil aldehidi əsasında sintez edilmiş 5 üzvi reagent daxil edilmişdir. Reagentlərin quruluşları İQ və NMR spektroskopik analiz metodları vasitəsilə müəyyən edilmiş və rentgenquruluş analiz metodu ilə ikisinin kristallik quruluşu öyrənilmişdir. Tədqiq edilən reagentlərin dissosiasiya sabitlərinin qiymətləri hesablanmış və pH-dan asılı olaraq paylanma diaqramları qurulmuşdur.

2. Bu reagentlərin bəzi metallarla əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrin davamlılıq sabitlərinin və xüsusi elektrik keçiriciliklərinin qiymətləri müəyyən edilmişdir. Bu tədqiqatlardan alınan nəticələrə əsasən metalların təbiətindən asılı olaraq, xüsusi elektrik keçiriciliklərinin və davamlılıq sabitlərinin aşağıdakı sıra üzrə dəyişməsi müəyyən edilmişdir: Fe>Cu>Ni>Co>Zn>Cd>Mn>Mg>Ca

3. Kompleks birləşmələrin (Cu(II)-R₁, Cu(II)-R₂, Fe(III)-R₂ və Fe(III)-R₃) termiki davamlılığı öyrənilmiş və parçalanma mərhələləri müəyyən edilmişdir. Liqandın və kompleks birləşmələrin İQ-spektrlərini müqayisə etməklə liqandın tərkibindəki hansı donor atomların, funksional qrupların metalla rabitə əmələ gətirməsi müəyyən edilmişdir.

4. Spektrofotometrik metod vasitəsi ilə Fe(III) və Cu(II)-in binar və müxtəlifliqandlı kompleks birləşmələri tədqiq edilmişdir. Üçüncü komponent kimi səthi aktiv maddələrdən və hidrofob aminlərdən istifadə edilmişdir. Kompleks birləşmələrin optimal şəraitləri müəyyən edilmiş və əsas spektrofotometrik xarakteristikaları hesablanmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, müxtəlifliqandlı kompleks birləşmələrin maksimum çıxımında bütün hallarda binar kompleksə nisbətən turş mühitə doğru sürüşmə müşahidə edilir və molyar udma əmsalı artır.

5. Müxtəlif fiziki-kimyəvi analiz metodları ilə binar və müxtəlifliqandlı kompleks birləşmələrin tərkibindəki metal-liqand və metal-liqand-üçüncü komponent nisbəti müəyyən edilmiş və Astaxov metodu ilə kompleks əmələ gəlmə reaksiyalarında liqandan ayrılan protonların sayı müəyyən edilmişdir.

6. İşlənmiş metodikaların əsas spektrofotometrik xassələrini müqayisə etməklə ən yüksək həssaslığa (Fe(III)R₂-8-oksixinolin, Fe(III)R₂-DAM, Fe(III)R₃-STMABr, Cu(II)R₂-4-aminoantipirin, Cu(II)R₂-DAFM) və yüksək seçiciliyə (Fe(III)R₂-DAM, Fe(III)R₂-8-oksixinolin, Fe(III)R₃-SPCl, Fe(III)R₄-DAFM,) malik metodikalar seçilmişdir. Bu metodikalar ədəbiyyatda bu metalların təyini üçün ən çox istifadə olunan məlum metodikalarla müqayisə edilmişdir. Fe(III) və Cu(II)-in təyini üçün təklif olunan fotometrik metodikalar təbii (noxud, qarabaşaq, banan, lobya, itburnu və göbələk, buğda yarması və ağ çörək) və sənaye (dağ süxurları, dəniz suyu, tullantı suları, Al əsaslı ərintilər) obyektlərində tətbiq edilmişdir. İşlənmiş metodikaların düzgünlüyü əlavə etmə, atom-absorbsion spektroskopiya üsulları və pasport nəticələri ilə təsdiqlənmişdir.

İSTİFADƏ EDİLMİŞ ƏDƏBİYYAT SİYAHISI

1. Əliyeva, R.Ə. Dəmirin(III) 1-fenil-2,3-dimetilpirazolon-5-azopiroqallol və 8-oksixinolinlə spektrofotometrik təyini / R.Ə.Əliyeva, E.O.Aslanov, X.C.Nağıyev, [və b.] // Azərbaycan kimya jurnalı, – Bakı: – 2011. №3, – s. 35-39.
2. Məmmədova, Ç.A., Şıxəliyev, N.Q., Ağayeva, N.T., Yusifli, A.M., Çıraqov, F.M. Salisil aldehidi əsasında qeyri-simmetrik azinlərin sintezi və analitik xassələri // «Kimyanın aktual problemləri» VIII Respublika Elmi Konfransı, – Bakı: – 07–08 May, – 2014, – s. 13-14.
3. Məmmədova, Ç.A., Hacıyeva, S.R., Çıraqov, F.M., Şıxəliyev, N.Q. Misin tullantı sularında təyini // Ümummillə lider H.Əliyevin anadan olmasının 98 illiyinə həsr olunmuş «XXI əsrdə ekologiya və torpaqsünəslıq elmlərinin aktual problemləri» X Respublika Elmi Konfransı, – Bakı: – 2021, – s.70.
4. Sülhnejad, R.Q. Tienoiltriflüorasetilasetonun törəmələrinin mislə əmələ gətirdikləri kompleks birləşmələrinin tədqiqi // Ümummillə lider H.Əliyevin anadan olmasının 88-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların V Respublika Elmi konfransı. Bakı, – 2011, – s. 65-66.
5. Şıxəliyev, N.Q. İzatinin monohidrazonu əsasında yeni bishidrazonlarının sintezi, molekulyar quruluşu və bioloji aktivliyi / N.Q.Şıxəliyev, N.E.Əhmədova, N.V.Qurbanova [və b.] // BU xəbərləri, Təbiət elmləri seriyası, – Bakı: – 2015. №2, – s. 5-14.
6. Айвазова, А.В., Алиева, Р.А., Чырагов, Ф.М. Комплексообразование меди(II) с азопроизводным бензоилацетона в присутствии третьего компонента // – Warsaw: East European Scientific Journal, – 2016. №10, – с. 147-151.
7. Алиева, Р.А. Спектрофотометрический метод определения железа (III) в разных сортах яблок / Р.А.Алиева, А.В.Айвазова, Ф.Е.Еспанди [və b.] // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология, – Иркутск: – 2018. № 1 том 8, – с. 42-50.

8. Алиева, Р.А. Квантово-химические расчеты таутомерных форм азопроизводных этилацетоацетата и их применение для фотометрического определения железа (III) / Р.А.Алиева, Ф.Г.Пашаев, А.Г.Гасанов [və b.] // Методы и объекты химического анализа, – 2008. №2, Т.3, – с.167-174.
9. Алиева, Р.А. Определение железа в фруктах с 3-[3'-гидрокси-4'-карбоксифенилазо]пентадиеном-2,4 и гидрофобными аминами / Р.А.Алиева, А.Ю.Абиева, Х.Дж.Нагиев [və b.] // Вестник Современной Науки, – 2015. № 1, – с. 14-19.
10. Алиева, Р.А. Спектрофотометрическое определение меди бис(3-фенилазо-пентадион-2,4)-этилен диимином в присутствии и отсутствии аминов / Р.А.Алиева, Ф.О.Мамедова, Ф.Н.Бахманова [и др.] // Azərbaycan kimya jurnalı, – Bakı: – 2016. №1, s. 79-82.
11. Алиева, Р.А., Меликова, В.И., Чырагов, Ф.М. Определение никеля(II) в морской воде // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, – Москва, – 2007, – с. 64.
12. Алиева, Ф.С. Фотометрическое определение микроколичеств меди(II) в пирите / Ф.С.Алиева, Ф.О.Мамедова, Ф.Н.Бахманова [и др.] // Заводская Лаборатория. Диагностика Материалов, – Москва: – 2019. №10, Том:85, – с. 23-28.
13. Альберт, А. Константы ионизации кислот и оснований / Е.Сергент; – Москва; Ленинград: Химия, – 1964. – 179 с.
14. Астахов, К.Б. Спектрофотометрическое изучение комплексообразования некоторых редкоземельных элементов с нитрилоуксусной кислотой / В.Б.Вериникин, В.И.Зимин, А.Д.Зверева // Журнал неорганической химии, – 1961. № 6, – с. 2069-2076.
15. Барбанель, Ю.А. Диаграмма относительного выхода реакции как средство физико-химического анализа растворов // Журнал неорганической химии, - 1964. Т.9, - с. 437-446.

16. Батунер, Л.М. Математические методы в химической технике / Л.М.Батунер, М.Е.Позин – Ленинград: Химической литературы, – 1963, – 638 с.
17. Бейтс, Р. Определение рН. Теория и практика / Р.Бейтс. – Ленинград: Химия, – 1972. – 400 с.
18. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л.Беллами. – Москва: Ин-т лит. – 1963. – 500 с.
19. Булатов, М.И. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа / И.П.Калинкин. – Ленинград: Химия, – 1972. – 407 с.
20. Булатов, М.И. Расчеты равновесий в аналитической химии / М.И.Булатов. – Ленинград: Химия, – 1984. – 185 с.
21. Бьеррум, Я. Образование аминов металла в водном растворе. Теория обратимых ступенчатых реакций / Я.Бьеррум. – Москва: – 1961. – 308 с.
22. Вернигора, А.Н. Совместное спектрофотометрическое определение меди (II) и никеля (II) трилоном Б / А.Н.Вернигора, Н.В.Волкова, А.А.Жевлакова [и др.] // Известия высших учебных заведений, – Поволжский регион: – 2017. № 4 (20), – с. 96-104.
23. Дамаскин, Б.Б. Электрохимия / О.А.Петрий., Г.А.Цирмина – Москва: Химия, – 2006. – 672 с.
24. Дедков, Ю.М. Методы получения химических реактивов и препаратов / Б.Б.Дамаскин. – Москва: ИРЕА, – 1970. – 56 с.
25. Дёрффель, К. Статистика в аналитической химии / К.Дёрффель. – М.: Мир, – 1994. – 268 с.
26. Дятлова, Н.М. Комплексоны / В.Я.Темкина, И.Д.Колпакова, – М.: Химия, – 1970. – 417 с.
27. Залов, А.З. Экстракционно-фотометрическое определение меди (II) с 2-гидрокси-5 йодтиофенолом и дифенилгуанидином // Журнал заводская лаборатория. Диагностика материалов, – 2015. Т. 81, № 8, – с. 21-26.
28. Золотова, Ю.А. Основы аналитической химии / Ю.А.Золотова. – М.:

- Высшая школа, – 1999. – 351 с.
29. Комплексные соединения в аналитической химии / Ф.Умланд, А.Янсен, А.Тириг [и др.] – М.: Мир, – 1975. – 531 с.
 30. Коростелев, П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ / П.П.Коростелев. – М.: Металлургия, – 1964. – 314 с.
 31. Кришна, Р.В. Спектрофотометрическое определение железа, меди в сплавах, рудах, органах животных, сельскохозяйственных продуктах, воде β-дикетонатных аддуктов / Р.В.Кришна, Р.С.Мутта, А.Н.Иенья [и др.] // Журнал аналитической химии, – 2009, Т. 58, № 5, – с. 499-503.
 32. Кукушкин, Ю.Н. Термические превращения координационных соединений в твердой фазе / Ю.Н.Кукушкин, В.Ф.Буданова, Г.Н.Седова, – Л.: Ленинградского университета, – 1981. – 176 с.
 33. Кулиев, К.А., Вердизаде, Н.А., Сулейманова, Г.С. Исследование комплексообразования меди (II) с 2,6-дитиол-4-трет-бутилфенолом и гидрофобными аминами // – Иркутск: Известия Вузов. Прикладная Химия и Биотехнология, – 2017. Том 7, № 2, – с. 21-32.
 34. Лукачина, В.В. Межлигандные связи в разнолигандных комплексах // Журнал координационная химия, – 1982. Т. 27, № 4, – с. 419-429.
 35. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю.Лурье, -Москва: Химия, - 1971, -456 с.
 36. Магеррамов, А.М., Вердизаде, Н.А., Залов, А.З. Изучение реакции комплексообразования меди(II) с 2-гидрокситиолфенолом и его производными в присутствии гидрофобных аминов // Вестник Санкт-Петербургского университета, – 2016. Серия 4. Т.2 (60), – с. 374-385.
 37. Магеррамов, А.М., Вердизаде, Н.А., Кулиев, К.А. Изучение реакции комплексообразования меди(II) с 2,6-димеркаптофенолом и его производными в присутствии аминофенолов // Вестник СПбГУ, – 2016. Сер. 4. Т. 3 (61), = с. 211-223.
 38. Мамедова, Ч.А. Определение констант диссоциации 2-((E)-(((E)-1-(пиридин-2-ил)-этилиден)-гидрозоно)метил)фенола и констант

- устойчивости его комплексов с некоторыми металлами / Ч.А.Мамедова, Ф.С.Алиева, Ф.М.Чырагов [и др.] // ВU xəbərləri, – Bakı: – 2016. № 3, – с. 27-30.
39. Мамедова, Ч.А. Исследование комплексообразования железа (III) с (E)-2-гидрокси-3-((2-гидроксибензилиден)(амино) бензолсульфо кислотой / Ч.А.Мамедова, Ф.С.Алиева, Ф.М.Чырагов [и др.] // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология, – Иркутск: – 2018. 8 (2), – с. 48-54.
40. Мамедова, Ч.А. Определение микроколичеств железа в природных продуктах // – Иркутск: Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология, – 2019. 9 (3), – с. 395-402.
41. Мамедова, Ч.А. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования железа (III) с 2-((E)-(((E)-1-пиридин-2-ил)этилиден)гидрозоно)метил)фенола в присутствии диантипирилметана и 4-аминоантипирина / Ч.А.Мамедова, Ф.С.Алиева, Ф.М.Чырагов [и др.] // East European Scientific Journal, – Warsaw: – 2016. №9, – с. 105-110.
42. Мамедова, Ч.А. Строение 3-((E)-2-гидроксибензилиден) гидрозоно)индолин-2-она и его применение в спектрофотометрическом определении железа(III) / Ч.А.Мамедова, Ф.С.Алиева, Ф.М.Чырагов [и др.] // Вестник Московского Государственного Областного Университета, Естественные науки, – 2017. №2, – с. 81-89.
43. Мамедова, Ч.А. 3-((E)-2-гидроксибензилиден)гидрозо но)индолин-2-он как реагент для спектрофотометрического определения меди(II) // ВU Xəbərləri, Təbiət elmləri seriyası, – 2017. №2, – s. 24-31.
44. Мамедова, Ч.А., Алиева, Ф.С., Шихалиев, Н.Г., Чырагов, Ф.М. Определение меди(II) в морской воде // Ümummilli lider Н.Əliyevin anadan olmasının 96 illiyinə həsr olunmuş «XXI əsrdə ekologiya və torpaqşünaslıq elmlərinin aktual problemləri» VIII Respublika Elmi Konfransı, – Bakı, – 3-4 may, – 2019, – s.70.
45. Мамедова, Ч.А., Алиева, Ф.С., Шихалиев, Н.Г., Чырагов, Ф.М. Определение микроколичеств железа в трех сортах яблоки // Ümummilli lider Н.Əliyevin anadan olmasının 93 illiyinə həsr olunmuş «XXI əsrdə ekologiya və

torpaqşünaslıq elmlərinin aktual problemləri» V Respublika Elmi Konfransı, – Bakı: – 5 – 6 may, – 2016, – s. 11-13.

46. Марданова, В.И., Гаджиева, С.Р., Чырагов, Ф.М. Изучение комплексообразования меди(II) с 2,7-бис(азо-2-гидрокси-3-сульфо-5-нитробензол)- 1,8-дигидрокси-нафталин-3,6-дисульфатриевой солью в присутствии третьих компонентов // – Иркутск: Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология, – 2019. 9 (3), – с. 385-394.
47. Мирзоева, Х.А., Ахмедов, С.А., Бабуев, М.А. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования железа(3+) с ацетилацетоном в водно-органических средах // Вест. ДГУ, – 2009. №2, – с. 101-106.
48. Мухамед, О.Р. Изучение аналитических возможностей новых производных бензоацетона и экстракционно-фотометрическое определение некоторых неорганических ионов: / Дис. канд. хим. наук / – Баку, 1991. – 166 с.
49. Нагиев, Х.Дж. Новые производные пиразолона, как аналитические реагенты для спектрофотометрического и экстракционно-атомно-абсорбционного определения железа(III), кобальта(II) и меди(II): / Дис. канд. хим. наук / – Баку, 1997. – 207 с.
50. Нагиев, Х.Дж. Определение микроколичеств железа в фруктах / Х.Дж.Нагиев, Ф.Э.Эспанди, Р.А.Алиева [и др.] // Аналитика и контроль, – 2013. Т.17, №1, – с. 107-112.
51. Нагиев, Х.Дж. Экстракционно-фотометрическое определение железа(III) в медных сплавах / Х.Дж.Нагиев, Ф.М.Чырагов, Д.Г.Гамбаров, [и др.] // Журнал заводская лаборатория, – 2009. Т. 63, № 7, – с. 5-9.
52. Назаренко, В.А., Фелянтикова, Г.В. Фотометрические методы анализа веществ высокой чистоты // Журнал аналитической химии, – 1977, Т.32, № 6, – с. 1217-1236.
53. Накамато, К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К.Накамато. – Москва: Мир, – 1991. – 536 с.
54. Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К.Наканиси. – Москва: Мир, – 1965. – 216 с.

55. Неудачина, Л.К. Электрохимические методы анализа / Л.К.Неудачина, Ю.С.Петрова, Е.Л.Лебедева – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014. – 136 с.
56. Николов, Н., Денчев, Ж. Спектрофотометрическое определения железа в алюмоаммониевых квасцах при помощи 1,10-фенантролина // Хим. и инд., – 1989. Т.61, № 4, – с. 37.
57. Новопольцева, В.М., Способ фотометрического определения железа (3+) в растворах чистых солей, Патент № 2340892, Российская Федерация / Учватова О.В., Осипов А.К., Нищев К.Н. – 2014.
58. Подчайнова, В.Н. Аналитическая химия элементов. / В.Н.Подчайнова, Л.Н.Симонова – Москва: Наука, – 1990. – 280 с.
59. Попова, Т.В., Щеглова, Н.В. Экстракционно-фотометрическое определение железа(III) в питьевой воде. 7 Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды // "Экоаналитика-2009", – Йошкар-Ола: – 21 – 27 июня, – 2009, – с. 178.
60. Прайс, В.Дж. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия / В.Дж.Прайс. – Москва: Мир, – 1976, – 358 с.
61. Рафиева, Г.Л., Магеррамов, А.М., Гаджиева, С.Р. Спектрофотометрическое определение меди(II) в почве и сплавах с помощью производных тиазолидин-2,4-диона // Azərbaycan Kimya Jurnalı, – 2009. №1, – s. 176-181.
62. Редди, В.К. Одновременное спектрофотометрическое определение меди(2+), ванадия(5+) и железа(3+) с использованием бензоилгидразона 2-гидрокси-1-нафтальдегида / В.К.Редди, С.М.Редди, П.Р.Редди [и др.] // Журнал аналитической химии, – 2000. № 5, Т. 55, – с. 486-490.
63. Рейшахрат, Л.С. Электрохимические методы анализа / Л.С.Рейшахрат – Л.: Химия, – 1972, – 407 с.
64. Рустамов, Н.Х., Алиева, А.А., Агамалиева, М.М. Экстракционно-фотометрическое определение железа (3+) с ароматическими диаминами и динитробензолазосалициловой кислотой // Журнал хим. пробл., – 2008, № 2, – с. 83-86.

65. Рустамов, Н.Х., Алыева, А.А. Экстракционно-фотометрическое определение железа (3+) в воде // Журнал Изв. вузов. Химия и хим. Технол., – 2008. № 4, Т. 45, – с. 42-44.
66. Рустамов, Н.Х., Керамова, А.А. Экстракционно-фотометрическое определение железа (3+) с гетероциклическими диаминами и азопроизводными салициловой кислоты (обобщающая статья) // Завод. лаб. Диагност. матер., – 2009. № 5, т.75, – с. 3-8.
67. Рустамов, Н.Х., Рустамова, У.Н. Экстракционно-фотометрическое определение меди в рыбе // 7 Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды "Экоаналитика-2009", – Йошкар-Ола: 21 – 27 июня, – 2009, – с. 187-188.
68. Рустамов, Н.Х., Рустамова, У.Н. Экстракционно-фотометрическое определение меди с ализариновым жёлтым Р и триизобутилфосфатом в пищевых продуктах // Молодой учёный, – 2012. № 8, – с. 47-50.
69. Саввин, С.Б. Аналитические реагенты. Поверхностно-активные вещества / С.Б.Саввин, Р.К.Чернова, С.Н.Штыков – М.: Наука, – 1991. – 251 с.
70. Саввин, С.Б., Кузин, Э.Л. Строение азосоединений и образуемых ими комплексов с ионами элементов // Журнал аналитической химии, – 1967. № 7, Т. 22, – с. 1058-1071.
71. Свердлова, О.В. Электронные спектры в органической химии / О.В.Свердлова. – Л.: Химия, – 1985. – 248 с.
72. Справочник химика-аналитика / А.И.Лазарев, И.П.Харламов, П.Я.Яковлев [и др.] – М.: Металлургия, – 1976. – 184 с.
73. Сулхнеджат, Р.Г. Синтез и исследование комплексных соединений металлов с шиффовыми производными ацетилацетона и тиеноильтрифторацетона / Р.Г.Сулхнеджат, Р.А.Алиева, Т.И.Алиева, Ф.М.Чырагов // Азерб. Хим. Журнал, – 2010. №4, – с. 202-204.
74. Сумина, Е.Г. Фотометрическое определение меди(II) с хромазуолом S и катионным поверхностно-активным веществом в присутствии сильных электролитов // Цв. мет., – 2009. №11, – с. 53-54.

75. Худякова, Т.А. Теория и практика кондуктометрического и хронокондуктометрического анализа / Т.А.Худякова, А.П.Крешков – М.: Химия, – 1976, – 304 с.
76. Цинцадзе, Г.В. 2-((Е)-(((Е)-1-(пиридин-2-ил)этилиден) гидрозоно) метил)фенол как реагент для спектрофотометрического определения меди(II) / Г.В.Цинцадзе, Ч.А.Мамедова, Ф.С.Алиева [и др.] // Химический журнал Грузии, – 2015. №1, – с. 16-20.
77. Цинцадзе, Г.В. Исследование комплексообразования меди(II) с азопроизводным теноилтрифторацетона / Г.В.Цинцадзе, Р.А.Алиева, Р.Г.Сулхнеджат [и др.] // Химический журнал Грузии, – 2009. №1, – с. 9-13.
78. Шевченко, Ф.Д. Расчет состава и прочности комплексов методом пересечения кривых // Украинский химический журнал, – 1965. Т.31, № 1, – с. 229-234.
79. Эспанди, Ф.Е. Изучение комплексообразования железа(III) с 3-(2-гидрокси-3-сульфо-5-нитрофенилазо)-пентан-2,4-диона в присутствии катионных поверхностно-активных веществ // – Баку: Химические проблемы, – 2012. №4, – с. 516-521.
80. Эспанди, Ф.Е. Изучение комплексообразования железа(III) с 3-(2-гидрокси-3-сульфо-5-нитрофенилазо)-пентан-2,4-диона в присутствии диантипирил метана и его гомологов / Ф.Е.Эспанди, Р.А.Алиева, Ф.С.Алиева [и др.] // Вестник БУ, Естественные науки, – 2012. №3, – с. 30-37.
81. Эспанди, Ф.Е. Определение железа(III) в воде с предварительным концентрированием на хелатообразующем сорбенте / Ф.Е.Эспанди, Р.Ф.Алиева, Ф.Н.Бахманова [и др.] // Azərbaycan kimya jurnalı, – 2014. №3, – с. 47-50.
82. Эспанди, Ф.Е. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования железа (III) с бис-асетиласетонэтилендиимином в присутствии тритон X-114, антипирина и кордиамина / Ф.Е.Эспанди, Р.А.Алиева, Ф.С.Алиева [и др.] // Вестник БУ, Естественные науки, – 2013. №3, – с. 16-21.

83. Abdul, B.Sh. 4-(4'-Nitrobenzylideneimino)-3-methyl-5-mercapto-1, 2, 4-triazole, A new chromogenic reagent for extractive spectrophotometric determination of copper (II) in pharmaceutical and alloy samples / B.Sh.Abdul, B.B.Umesh, A.A.Mansing [et al.] // S.Afr.j.chem., – Durban: – 2016. vol.69, – p. 157-165.
84. Abiyeva, A.Y. Determination of iron in mushrooms with 3-acetyl-4,6-diphenylhexanedione-2,6 and hydrophobic amines // Kimya problemləri, – 2019. № 2 (17), – p. 66-71.
85. Abiyeva, A.Y. Spectrophotometric determination of Iron(III) with 3-((2-Hydroxyphenyl) diazenyl)pentadione-2,4 and diantipyrylmethane / A.Y.Abiyeva, F.V.Kuliyeva, Kh.J.Nagiyev [et al.] // Azerbaijan Chemical Journal, – 2019. № 2, – p. 40-43.
86. Ahmed, M.J.; Roy, Uttam K.A. Simple spectrophotometric method for the determination of iron(II) aqueous solutions // Turkish Journal of Chemistry, – 2009. 33 (5), – p. 709-726.
87. Anusuya, D., Reddy, K. Spectrophotometric determination of iron(II) and cobalt(II) by direct, derivative, and simultaneous methods using 2-hydroxy-1-naphthaldehyde-p-hydroxybenzoichydrazone // International Journal of Analytical Chemistry, – 2012. – p. 1-12.
88. Anusuya, D., Reddy, K., Reddy, M. Direct, derivative and simultaneous spectrophotometric methods of determination of iron(II) and uranium(VI) in various environmental, biological and ore samples // Archives of Applied Science Research, – 2011. 3 (4), – p. 265-279.
89. Ashok, R.K. Determination of Copper in Water, Vegetables, Foodstuffs and Pharmaceuticals by Direct and Derivative Spectrophotometry / R.K.Ashok, S.Sivaramaiah, Sara K.Subudhi // Chem Sci Trans., – 2012, 1(3), –p. 590-603.
90. Bagherian, G., Chamjangali, M.A., Berenji, Z. Determination of iron(II) in pharmaceuticals based on its catalytic effect on the bromate-crystal violet reaction by spectrophotometric detection // Eurasian Journal of Analytical Chemistry – 2009, 4(3), – p. 285-293.

91. Balouch, A. Utilization of picolinaldehyde-4-phenyl-3-thiosemicarbazone in sodium dodecylsulfate micelles for the spectrophotometric determination of iron, vanadium, and cobalt following partial least-squares regression analysis / A. Balouch, Memon Najma, Bhangar Muhammad I. [et al.] // *Journal AOAC Int.*, – 2009. № 1, v.92, – p. 248-256.
92. Barazandeh, T.M. Synthesis of 6-(2-Methoxynaphthyl)-2,3-dihydro-1,2,4-triazine-3-thione as a New Reagent for Spectrophotometric Determination of Copper / T.M.Barazandeh, H.Ghanbari, E.Souri [et al.] // *Int J Anal Chem.* – 2014. – p. 1-6.
93. Basheer, A.K. Spectrophotometric determination of Iron(III) in tap water using 8-hydroxyquinoline as a chromogenic reagent / A.K.Basheer, S.Ayejuyo, K.Hussein // *African Journal of Biotechnology*, – 2011. 10 (71), – p. 16051-16057.
94. Cedillo, D.M.; Smith, K.C. Spectrophotometric determination of acetaminophen content and release time from over-the-counter gel capsules // *Abstracts of Papers, 245th ACS National Meeting & Exposition*, – New Orleans, United States, – April 7 – 11, – 2013, – p. 471.
95. Chaberak, S., Martell, A. Stability of metal chelate iminodiacetic and iminodipropionic acids // *J. Amer. Chem. Soc.*, – 1952, v.74, № 6, – p. 5052-5056.
96. Chi, G. Method for detecting amorphous iron in soil by spectrophotometry with phenanthroline as color-developing agent / G.Chi, X.Chen, Y.Shi, [et al.] // *Faming Zhuanli Shenqing Gongkai Shuomingshu*, – 2010, CN 101738391 A 20100616
97. Chitra D., Tapadia, K., Anupam B. Soni. Determination of iron (III) in food, biological and environmental samples // *Food Chemistry*, – 2017. Volume 221, – 15 April, – p. 1415-1420.
98. Dai, Yang-ye, Yang, Sheng-xiao, Xu, Xiu-quan. Determination of trace hydrogen peroxide in rain by malachite green-Fe(II) catalytic kinetic spectrophotometric system / Yang-ye Dai., Sheng-xiao Yang, Xiu-quan Xu // *Guangpu Shiyanshi*, – 2012. 29(4), – p. 2079-2083.

99. Devi, K.G., Devi, Ch.K. Determination of iron (II) and iron (III) in presence of micellar medium using 4-hydroxy 3, 5 dimethoxy benzaldehyde 4-hydroxy benzoyl hydrazone by spectrophotometry // *International Journal of Green and Herbal Chemistry*, – 2012. 1 (3), – p. 256-263.
100. Garole, D.J., Garole, V.J. Development of an extractive spectrophotometric method for the determination of Fe (III) using 4-methyl 2, 3-pentanedione dioxime. // *Der Pharma Chemica*, – 2012. 4 (1), p. 282-287.
101. Ghaedi M., Shokrollahi A., Niknam K. Cloud point extraction of copper, zinc, iron and nickel in biological and environmental samples by flame atomic absorption spectrometry // *Separ. Sci. and Technol.*, – 2009. т.44, – p. 773-786.
102. Gonsalves, A.A. Hydralazine Hydrochloride: An Alternative Complexometric Reagent for Total Iron Spectrophotometric Determination / A.A.Gonsalves, C.R.Araújo, C.X.Galhardo [et al.] // *American Journal of Analytical Chemistry*, – 2011. № 2, – p. 776-782.
103. Hoshino, M. Improved spectrophotometric determination of total iron and iron (III) with o-hydroxyhydroquinonephthalein and their characterization / M.Hoshino, H.Yasui, H.Sakurai [et al.] // *Yakugaku Zasshi*, – 2011. № 7, vol. 131, – p. 1095–1101.
104. Jamaluddin, A.M. A Simple Spectrophotometric Method for the Determination of Trace Level of Iron in some Real, Environmental, Biological, Soil, Tobacco and Fertilizer Samples Using 2-aminophenol // *American Chemical Science Journal*, – 2015. 7 (4), – p. 236-253.
105. Jamaluddin, A.M., Reazul H.M., Rajaul K. High Sensitive and Selective Spectrophotometric Method for the Determination of Copper in Industrial, Environmental, Biological and Soil Samples Using 2-Hydroxynaphthaldehydebenzoylhydrazone // *Eurasian J Anal Chem.* – 2011. 6 (3), – p. 206–224.
106. Jamaluddin, A.M., Tasnima, Z.A. Simple Spectrophotometric Method for the Determination of Copper in Some Real, Environmental, Biological, Food and Soil

Samples Using Salicylaldehyde Benzoyl Hydrazone // Pak.J.Anal.Environ.Chem., – 2012. № 1, – p. 22-35.

107. Ji, H., Jian, X., Huizhen, X. A kinetic spectrophotometric method for the determination of iron(III) in water samples // J. Ocean Univ., – 2008. № 2, 2Vol., – p.161-165.
108. Karthikeyan, P.J., Parameshwara, N.A., Nityananda, Sh.A. rapid extractive spectrophotometric determination of copper(II) in environmental samples, alloys, complexes and pharmaceutical samples using 4-*N,N*(dimethyl)amino]benzaldehyde thiosemicarbazone // Environmental Monitoring and Assessment, – 2011. Volume 176, – p. 419–426.
109. Kassem, M.A., Amin, A.S. Spectrophotometric determination of iron in environmental and food samples using solid phase extraction // Food Chemistry, – 2013. Volume 141, – p. 1941-1946.
110. Khalid, J.A., Shaimaa, Haitham, K.D. Spectrophotometric determination of Chromium(III) and Iron(III) by used of 2-(E)-(1Hbenzo[d]imidazol2-yl) diazenyl)-5-((E)-benzylideneimino) phenol; (BIADPI) as organic reagent // Oriental Journal of Chemistry, – 2016. 2 (5), – p. 2481-2491.
111. Khan, Kh.M. Bis-Schiff bases of isatins. A new class of antioxidant / Kh.M.Khan, M.Khan, N.Ambreen [et al.] // Journal of Pharmacy Research, – 2011. 4 (10), – p. 3402-3404.
112. Kiran, K. Spectrophotometric determination of iron in water samples using 3-Hydroxy Benzyl Amino Benzoic acid // International Journal of Environmental Sciences, – 2012. 3 (1), – p. 201-206.
113. Lavudu, P.S., Analysis of pramipexole dihydrochloride by vis-spectrophotometric methods: development and validation / P.S.Lavudu, B.Chandra, N.Gayathri [et al.] // Journal of Pharmacy Research, – 2011. 4 (5), – p. 1493-1496.
114. Ma Hong-yan, Gao, Rui, Sun, Xue-hua Zhao, Mei; Chen, Yan-kai. Study on the determination of vitamin C with sulfosalicylic acid-iron(III) system by spectrophotometry // Huaxue Shiji, – 2009. 31 (8), – p. 619-621.

115. Maharramov A.M. Extraction and Spectrophotometric Determination of Copper (II) With 1-(2- Metoxiphenylamin)-3-Metoksiopropanthiol-2 / A.M.Maharramov, A.T.Huseynova, K.A.Kuliev [et al.] // International Journal of Chemical Studies, – 2017. 5(5), – p. 635-640.
116. Mahmudov, K.T. Aqua complex of iron(III) and 5-chloro-3-(2-(4,4-dimethyl-2,6-dioxocyclohexylidene)hydrazinyl)-2-hydroxybenzenesulfonate: structure and catalytic activity in Henry reaction / K.T.Mahmudov, M.N,Kopylovich, M.Haukka [et al.] // Journal of Molecular Structure, – 2013.Vol.1048, p. 108-112.
117. Makhijani, R.M., Barhate, V.D. Extractive spectrophotometric determination of iron (II) with [N-(o-methoxybenzaldehyde)-2-aminophenol] // International Journal of Current Pharmaceutical Research, – 2013. 5(2), – p. 86-89.
118. Mandhare, D.B., Barhate, V.D. Development Of Extractive Spectrophotometric Method For The Determination Of Iron (III) With Schiff Base 2-[(2-Hydroxyphenylimino)Methyl]-4-Nitrophenol // International Journal Of Current Pharmaceutical Research, // – 2016. Vol 8, – p. 88-91.
119. Nalawade, R.A. Rapid, synergistic extractive spectrophotometric determination of copper(II) by using sensitive chromogenic reagent *N''',N''''*-bis[(E)-(4-fluorophenyl)methylidene]thiocarbonohydrazide / R.A.Nalawade, A.M.Nalawade, G.S.Kamble [et al.] // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, – 2015. Volume 146, – p. 297-306.
120. Ni, Renjie; Huang, Yu. Determination of micro Fe(II) in the water sample by Gemini cationic surfactant increasing sensitivity spectrophotometry // Guangdong Huagong, – 2013. 40 (7), – p. 166-167, 169.
121. Ombaka, O., Gichumbi, J.M. Spectrophotometric Determination of Iron(III) by New Analytical Reagents Derived from Coupling Arylhydroxylamine and Aryldiazonium Salt // Asian Journal of Chemistry; – 2012. № 4, Vol. 24, – p. 1483-1488.
122. Parikh, K.S., Patel, R.M., Patel, K.N. 2-Hydroxy-4-n-butoxy-5-bromopropiophenone thiosemicarbazone as spectrophotometric reagent for iron // Asian Journal of Chemistry, – 2010. 22 (4), – p. 2805-2810.

123. Patil, Y.K., Lokhande, R.S., Rana, P.K. Extractive Spectrophotometric Determination Of Copper(II) By Using 2-Hydroxy-3-Methoxy Benzaldehyde thiosemicarbazone as an analytical reagent / Y.K.Patil, R.S.Lokhande, P.K.Rana [et al.] // World Journal of Pharmacy and Pharmaceutical, – 2016. Vol 5, – p. 965-970.
124. Pervaiz, M. Synthesis, spectral and antimicrobial studies of amino acid derivative Schiff base metal (Co, Mn, Cu, and Cd) complexes / M.Pervaiz, I.Ahmad, M.Yousaf [et al.] // Spectrochim Acta A Mol Biomol. Spectrosc., – 2019. 5;206, – p. 642-649.
125. Pouretedal, H.R., Mahdavi, M., Keshavarz, M.H. Partial least squares calibration and H-point standard addition methods for simultaneous determination of Al{3+} and Fe{3+} ions // Chem. anal., – 2009. N 6, т.54, – p. 1367-1381.
126. Pourreza, N. Rastegarzadeh, S. Kiasat, A.R. Spectrophotometric determination of iron(II) after solid phase extraction of its 2,2' bipyridine complex on silica gel polyethylene Glycol / N.Pourreza, S.Rastegarzadeh, A.R.Kiasat [et al.] // Spectroscopy – New York: NY, – 2013. – p 1-6.
127. Rahman, N., S.Najmul, Hejaz, et. al, Spectrophotometric determination of Fe(III) via complexation with piroxicam in synthetic mixture and soil samples / N.Rahman, S.Najmul, Hejaz [et al.] // Journal of Scientific and Industrial research, – 2010, V 69, – p. 135-141.
128. Rajendraprasad, N., Basavaiah, K. Modified Spectrophotometric Methods for Determination of Iron(III) in Leaves and Pharmaceuticals Using Salicylic Acid // Indian Journal of Advances in Chemical Science, – 2016. 4 (3), – p. 302-307.
129. Reddy, T. Reddy P. N. Kumar, Reddy N. C. Gangi, Sangita D. Kumar and Reddy A. V. R. A rapid extractive spectrophotometric determination of Cu (II) in biological, geological and pharmaceutical samples using o-hydroxyacetophenone isonicotinoylhydrazone / T.Reddy, P.Reddy, N.Kumar [et al.] // Scholars Research Library Der Pharmacia Lettre, – 2015, 7 (3), – p. 274-286.

130. Riacharecar, A.R., Thakkar, N.V. Extractive spectrophotometric determination of copper (II) and its applications in pharmaceutical samples and alloys // *Journal of Scientific and Industrial Research*, – 2004. V 63, № 3, – p. 283-287.
131. Saeidi, M., Aboutalebi, R., Darehkordi, A. A new spectrophotometric reagent for Fe(III): 2-(2,3-Dihydroxy-4-oxocyclobut-2-enylidene) Hydrozinecarbothiamide and its application in real samples // *Journal of Chemistry*, – 2013. (4), – p.114-119.
132. Seleim, M.M., Одновременное комплексометрическое определение Al(3+) и Fe(3+) методом спектрофотометрии с регистрацией первой производной / M.M.Seleim, M.S.Abu-Bakr, E.Y.Hashem [et al.] // *Ж. прикл. Спектроскопии*, – 2009. N 4, т.76, – с. 583-592.
133. Shamsa, F., Spectrophotometric Determination of Cu(2+) and Monitoring of Hg(2+) and Ni(2+) in some Iranian Vegetables Using 6-(2-Naphthyl)-2, 3-Dihydro-as-triazine-3-thione / F.Shamsa, T.M.Barazande, H.Mehravar [et al.] // *Iran J Pharm Res.*, – 2013. 12 (1), – p. 9-13.
134. Shanthalakshmi, K., Belagali, S. Synthesis and spectrophotometric studies of some benzothiazolylazo dyes - determination of copper, zinc, cadmium, cobalt and nickel // *Bulg. Chem. Commun.*, – 2009. N 4, т.41, – p. 380-384.
135. Sharma, A. Surfactant-Assisted Nanodrop Spectrophotometer Determination of Iron(III) in a Single Drop of Food, Biological, and Environmental Samples / A.Sharma, K.Tapadia, R.Sahin [et al.] // *Journal of Applied Spectroscopy*, – 2016, Volume 82, – p. 1064–1071.
136. Shawket, K.J., Senaa, K.A., Safa, M.H. Spectrophotometric determination of micro amount of copper (II) in different environmental and vital samples by new organic reagent // *Iraq National Journal of Chemistry*, – 2001. V. 43, – p.299.
137. Sheldrick, G.M. Structure determination Software Suite. Bruker AXS, SHELXTL. Version 6.12, Madison, Wisconsin, USA. -2008.
138. Sheldrick, G.M. SADABS. Bruker AXS, V. 2.03, Madison, Wisconsin, USA – 2003.

139. Shrestha, S., Sudha, M. Synthesis and Characterization of Copper Complex of Salicylaldehyde Benzoyl Hydrazone // J. Nepal Chem. Soc., –2012. vol. 29, – p.11-17.
140. Shuangming, M. Spectrophotometric determination of trace copper(II) in biological samples with 2,4-bis(4-phenylazophenylaminodiazophenol) / M.Shuangming, J.Zhifang, K.Wang [et al.] // Journal of Analytical Chemistry, – 2014. Volume 69, – p. 357–361
141. Tekale, P. Extractive spectrophotometric determination of Copper (II) using 1-phenyl-1- hydrazonyl-2-oximino propane –1, 2 –dione / P.Tekale, S.Tekale, S.Lingayat [et al.] // Science Research Reporter, – 2011. 1 (2), – p. 83 – 87.
142. Umesh, B. An efficient, cost effective, sensing behaviour liquid-liquid extraction and spectrophotometric determination of copper(II) incorporated with 4-(4'-chlorobenzylideneimino)-3-methyl-5-mercapto-1, 2, 4-triazole: Analysis of food samples, leafy vegetables, fertilizers and environmental samples / B.Umesh, A.Barache, A.Shaikh [et al.] // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, , – 2018. Volume 189, – p. 443 – 453.
143. Vladescu, L., Radu, C. F. Solochrome yellow 2GS as organic reagent for spectrometric determination of iron(III) //Rev. roum. chim., – 2009. N 1, т.54, – p. 85-92.