

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

ხელნაწერის უფლებით

ხათუნა თოფურია

ახალი 24-წევრიანი მაკროციკლური აზომეთინური
ნაერთების სინთეზი და კვლევა

დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად
წარდგენილი დისერტაციის

აკტორეფერატი

თბილისი

2012 წელი

სამუშაო შესრულებულია საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის
ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის ფაკულტეტის
ქიმიური და ბიოლოგიური ტექნოლოგიების დეპარტამენტის
ორგანული ქიმიის მიმართულებაზე

სამეცნიერო ხელმძღვანელი: ასოცირებული პროფ. ზ. გელიაშვილი

რეცენზენტები: -----

დაცვა შედგება 2012 წლის "-----" -----, ----- საათზე

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის -ქიმიური ტექნოლოგიისა და
მეტალურგიის ფაკულტეტის სადისერტაციო საბჭოს სხდომაზე, კორპუსი
მე II, მე-III სართ., აუდიტორია --კომპიუტერული ცენტრის სასემინარო
დარბაზი.

მისამართი: 0175, თბილისი, კოსტავას 77.

დისერტაციის გაცნობა შეიძლება სტუ-ს

ბიბლიოთეკაში, ხოლო ავტორეფერატის - ფაკულტეტის ვებ-გვერდზე

სადისერტაციო საბჭოს მდივანი -----

ნაშრომის ზოგადი დახასიათება

თემის აქტუალობა: დღეისათვის ღიაჯაჭვიანი აზომეთინური ნაერთების ფიზიკური, ქიმიური, ბიოლოგიური, ტექნიკური თვისებები საფუძვლიანად არის შესწავლილი. აზომეთინები გამოიყენება სხვადასხვა სახის სამრეწველო და ბიოლოგიური აქტიურობის მქონე ნაერთებად ან წარმოადგენენ ასეთი ნაერთების ნახევარპროდუქტებს. აზომეთინებისათვის დამახასიათებელი ბიოლოგიურად აქტიური თვისებებიდან უნდა აღინიშნოს ანტიმიკრობული, ანტიფუნგიციდური, სიმსივნის საწინააღმდეგო, ჰერბიციდული თვისებები. წარმოებაში, მეცნიერების დარგებში და დიაგნოსტიკაში აზომეთინური ნაერთები გამოიყენება როგორც ლუმინოფორული თვისებების მქონე საღებრები და პიგმენტები. აზომეთინებს იყენებენ ლიგანდებად კომპლექსნაერთების სინთეზში, რომლის დროსაც მიღებული კომპლექსები ხასიათდებიან მდიდარი ფიზიკური, ქიმიური და ბიოლოგიური თვისებებით.

ლიტერატურაში აღწერილია და დღეისათვის მიღებულია მრავალი მონო- და ბისაზომეთინი. უფრო მეტიც, მაშინ როდესაც ძალიან კარგად არის შესწავლილი 5-წევრიანი ციკლური აზომეთინების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები და მიღების მეთოდები, უფრო დიდი ზომის ციკლური აზომეთინები, მათ შორის მაკროციკლური აზომეთინური ნაერთების შესახებ ინფორმაცია მწირია.

სამუშაოს მიზანი: მაკროციკლური აზომეთინური ნაერთების ნომენკლატურის გაფართოების მიზნით, ახალი 24-წევრიანი მაკროციკლური აზომეთინური ნაერთების სინთეზი და მათი თვისებების შესწავლა; სინთეზირებული მაკროციკლური ნაერთებიდან ახალი იმობილიზებული ლუმინოფორული პიგმენტების მიღება; მაკროციკლური პოლიაზომეთინური ნაერთების ბაზაზე ახალი კომპლექსნაერთების მიღება.

კვლევის ძირითადი ამოცანები: ორგანული ქიმიის მიმართულეზაზე, პროფ. ე. ელიზბარაშვილის ხელმძღვანელობით განხორციელდა ახალი 20-წევრიანი მაკროციკლური აზომეთინური ნაერთების სინთეზი და შესწავლილ იქნა მათი ქიმიური თვისებები. ჩვენი კვლევის ძირითადი ამოცანაა, 20-წევრიანი მაკროციკლური აზომეთინური ნაერთების სინთეზში მიღებული პრაქტიკული შედეგები და გამოყენებული სინთეზური მეთოდების გარკვეული ოპტიმიზაციით დაგვემუშავებინა, უფრო დიდი ზომის ახალი 24-წევრიანი მაკროციკლური აზომეთინების სინთეზის სქემა.

კვლევის მეთოდები: ჩანაცვლებული პოლიაზომეთინური ნაერთების მისაღებად პრეკურსორზე 4,4-დიჰიდროქსიბიფენილში წინასწარ განხორციელებულია ნიტრირების, ალდგენის, ბრომირებისა და სულფირების რეაქციები და შესაბამისად მიღებულია დიჩანაცვლებული ნაწარმები, ხოლო ამ უკანასკნელთა კარბონილირებით რეიმერ-ტიმანის მიხედვით და შემდგომ ო-ფენილენდიამონიუმის ტარტრატთან ციკლური კონდენსაციით, სინთეზირებულია 24-წევრიანი მაკროციკლური პოლიაზომეთინური ტეტრანიტრო-, ტეტრაამინო-, ტეტრასულფო- და ტეტრაბრომნაწარმები.

ლუმინოფორული პიგმენტების მიღების მიზნით განხორციელებულია 24-წევრიანი მაკროციკლური პოლიაზომეთინური საღებრების იმობილიზაცია ციანურქლორიდით წინასწარ მოდიფიცირებულ სილიკაგელის ზედაპირზე.

მაკროციკლური პოლიაზომეთინების ბაზაზე მიღებულია გარდამავალი ჯგუფის მეტალთა მარილებიდან კობალტისა და ნიკელის შემცველი კომპლექსური ნაერთები.

შესწავლილია მიღებული ნაერთების სპექტრული თვისებები და დადგენილია, რომ ისინი ხასიათდებიან შთანთქმის მოლური კოეფიციენტის მაღალი მნიშვნელობებითა და მკვეთრად გამოხატული ლუმინესცენციური თვისებებით.

განხორცილდა სინთეზირებული მაკროციკლური პოლიაზომეთინების ფლუორესცენტულ მარკერად კვლევა. კერძოდ, ცილის სუბსტრატის მარკირება მოისინჯა 24-წევრიანი მაკროციკლური პოლიაზომეთინის ამინოწარმოებულთ და შეღებილ კონიუგატს ახასიათებს მკაფიოდ გამოხატული ლუმინესცენცია ყვითელი ფერიდან მწვანეში.

სინთეზირებულ ნაერთებზე განხორციელებულია ქვანტურ-ქიმიური მოდელირება, რისთვისაც აღნიშნული მოლეკულები გაანგარიშებულია მოლეკულური მექანიკისა და ნახევარ-ემპირიული ქვანტურ-ქიმიური (AM1, PM3) მეთოდებით და დადგენილია მოლეკულების გეომეტრია (აღნაგობა, ატომთაშორისი მანძილები, ბმებს შორის კუთხის სიდიდეები და ა.შ).

ნაშრომის ძირითადი შედეგები და მეცნიერული სიახლე:

სინთეზირებულია 17 ახალი მაკროციკლური პოლიაზომეთინური ნაერთი -ლუმინესცენციური საღებრების, პიგმენტების და კომპლექს-ნაერთების სახით. შესწავლილია მათი ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური და სპექტრული თვისება. დადგენილია, რომ ულტრაიისფერი სხივებით დასხივებისას, როგორც მყარ მდგომარეობაში, ისე ხსნარებში, მატ ახასიათებთ მოყვითალო- იისფერ დიაპაზონში ნათება და აქვს სინათლის მოლური შთანთქმის მაღალი მნიშვნელობები. აქედან გამომდინარე, აღნიშნული ნაერთები წარმოადგენენ ლუმინოფორულ საღებრებს.

დადგენილია, რომ მაკროციკლური პოლიაზომეთინური საღებრების სილიკაგელის ზედაპირზე იმობილიზაცია არ იწვევს ლუმინესცენციის ჩახშობას და საშუალებას იძლევა მიღებული იქნას ჰეტეროფუნქციური ლუმინოფორული პიგმენტები.

მაკროციკლური პოლიაზომეთინების ბაზაზე მიღებულია გარდამავალი ჯგუფის მეტალთა მარილებიდან კობალტისა და ნიკელის შემცველი კომპლექსური ნაერთები. კომპლექსაციის წარმატებულობაზე მეტყველებს რამდენიმე ზოგადი ფაქტი: მიღებულია შესაბამისი საწყისი აზომეთინებისაგან განსხვავებული შეფერილობის კრისტალები; სინთეზირებულ

კომპლექსნაერთებს დაკარგული აქვთ ლუმინესცენციის უნარი, რაც მისი ჩახშობა მეტალთა იონებითაა განპირობებული; ახალი კომპლექსნაერთების წარმოქმნას მიუთითებს ელექტრონული შთანთქმის სპექტრი, რაც უდაოდ მეტყველებს ნაერთში ელექტრონების ახალ კონფიგურაციაზე რომელიც თავის მხრივ გამოწვეული უნდა იყოს კომპლექსის წარმოქმნით.

პუბლიკაციები: სადისერტაციო თემაზე გამოქვეყნებულია 4 სტატია და 5 ადგილობრივი და საერთაშორისო კონფერენციის თეზისების სახით.

ნაშრომის აპრობაცია:

1. Z.Geliashvili, Kh. Topuria, N.Obolashvili., 24-MEMBER MACROCYCLE POLYAZOMETHINES APPLICATION AS FLUORESCENT MARKERS. *SECOND INTERNATIONAL CONFERENCE OF YOUNG CHEMISTS ICYC-2012, 21-23 April 2012, Tbilisi, p. 96.*
2. ნ. ობოლაშვილი, ხ. თოფურია, ზ. გელიაშვილი. ახალი 24-წევრიანი პოლიაზომეთინური მაკროციკლური ნაერთების სინთეზი, ახალგაზრდა მეცნიერთა რესპუბლიკური კონფერენცია "ქიმია დღეს" – 2011, 26 თებერვალი 2011, თბილისი, გვ. 72-74.
3. ხ. თოფურია, ნ. ობოლაშვილი, თ. ქარქუსაშვილი, ზ. გელიაშვილი. სილიკაგელზე დამყნობილი ახალი 24-წევრიანი მაკროციკლური პოლიაზომეთინები, ახალგაზრდა მეცნიერთა რესპუბლიკური კონფერენცია "ქიმია დღეს" – 2011, 26 თებერვალი 2011, თბილისი, გვ. 69-71.
4. ზ.გელიაშვილი, ხ.თოფურია, მ.გურიელი 24-წევრიანი მაკროციკლური აზომეთინის სინთეზი. სიმპოზიუმი ორგანულ ქიმიაში. 16 ოქტომბერი 2009 სიღნაღი, საქართველო.
5. ხ.თოფურია, თ. მათითაიშვილი, მაკროციკლური აზომეთინური ლუმინოფორული საღებარი, საქართველოს ახალგაზრდა ქიმიკოსთა VI რესპუბლიკური სამეცნიერო კონფერენცია, 13-14 დეკემბერი, თბილისი, 2005.

სამუშაოს მოცულობა და სტრუქტურა: დისერტაცია მოიცავს 120 ნაბეჭდ გვერდს, ცხრილი 9, ნახაზი 17 , სქემა 27, დიაგრამა 4, სურათი 2.

დისერტაცია შედგება შემდეგი ძირითადი თავებისაგან: შესავალი, ლიტერატურის მიმოხილვა, მიღებული შედეგების განსჯა, ექსპერიმენტული ნაწილი, დასკვნა და გამოყენებული ლიტერატურა.

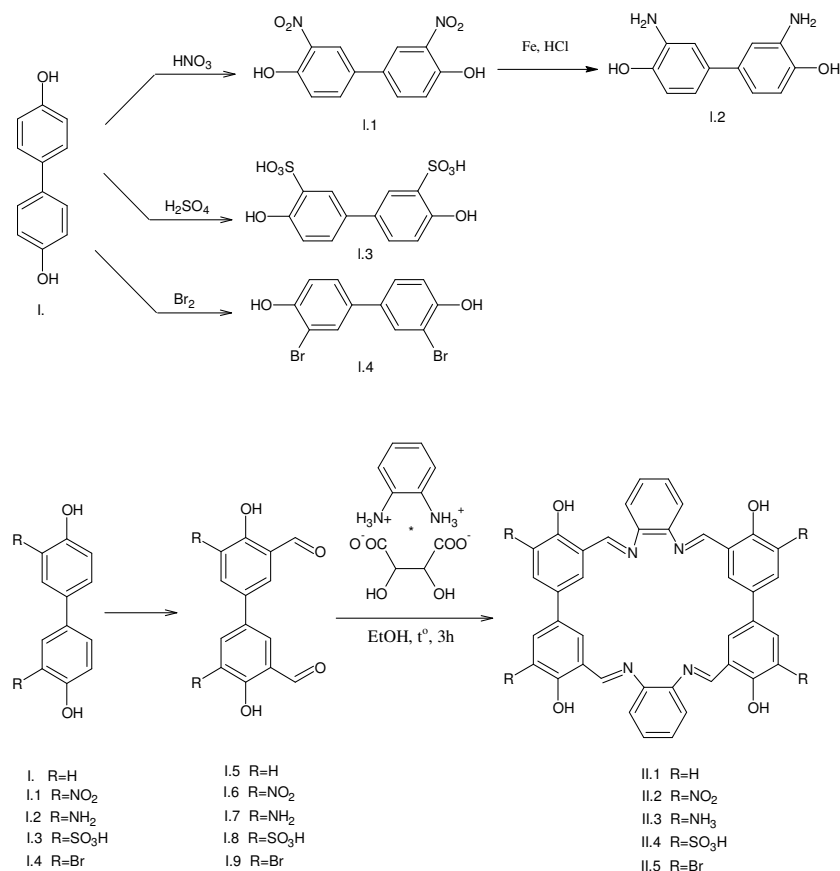
სამუშაოს ძირითადი შინაარსი

ლიტერატურის მიმოხილვა - მოიცავს მოძიებულ მასალას მაკროციკლურ აზომეთინურ ნაერთებზე და მათი სინთეზის, კერძოდ კი სიმეტრიული მაკროციკლური აზომეთინების და აზომეთინური საღებრების სინთეზის მეთოდებს; წარმოდგენილია აგრეთვე ზოგიერთი ლიტერატურული მონაცემი მოდიფიცირებულ ფლუორეცენტულ პიგმენტებზე და მაკროციკლურ აზომეთინურ კომპლექსნაერთებზე.

1. შედეგები და მათი განსჯა

1.1. ახალი 24-წევრიანი პოლიაზომეთინური მაკროციკლების სინთეზი

მიზნობრივი ნახევარპროდუქტების და 24-წევრიანი მაკროციკლური აზომეთინების მიღება განხორციელდა სქემა 1 -ის მიხედვით.



სქემა 1. 24-წევრიანი მაკროციკლური აზომეთინების სინთეზი

საწყისი ნაერთი 4,4'-დიჰიდროქსიდიფენილი (I) ლიტერატურაში აღწერილი მეთოდების გამოყენებით გარდაქმნილი იქნა შესაბამის დინიტრო-(I.1) და დიამინო-(I.2) ნაწარმებში. ნიტრირების რეაქცია ჩატარდა ნატრიუმის ნიტრატისა და კონცენტრირებული გოგირდმჟავას მანიტრირებელი ნარევის საშუალებით 20°C-ზე. იზოპროპილის სპირტში გადაკრისტალების შემდეგ გამოყოფილი იქნა მოწითალო-ნარინჯისფერი კრისტალები. დინიტრონაერთის (I.1) აღდგენა შესაბამის ამინონაწარმში (I.2) განხორციელდა რკინის ნაქლიბზე მარილმჟავას დამატებით და სარეაქციო სისტემის 30 წთ-ის განმავლობაში 50°C-ზე გაცხელებით. რეაქციის დამთავრების შემდეგ ამინონაერთის (I.2) მოყავისფრო კრისტალები გამოყოფილი იქნა, სარეაქციო მასის შეტუტაინების შემდეგ.

მიზნობრივი 4,4'-დიჰიდროქსიდიფენილის-5,5'-დისულფნაწარმის (I.3) სინთეზში, ბისფენოლზე (I) სულფირების რეაქციის ჩატარებისათვის შერჩეული იქნა 20%-იანი ოლეუმი.

ოლეუმის საშუალებით სულფირების რეაქციის ჩატარების ოპტიმალური ტემპერატურა შეადგენს 30-40°C-ს, რომლის დროსაც პროდუქტის გამოსავლიანობა მაქსიმალურია და 3 სთ-ით ურთიერთქმედების შედეგად შეადგენს 60-70%-ს.

მიზნობრივი ნახევარპროდუქტის 3,3'-დიბრომ-4,4'-დიჰიდროქსიდიფენილის სინთეზი (I.4), განხორციელდა ჰალოგენირების რეაქციის მოდიფიცირებული მეთოდით. 4,4'-დიჰიდროქსიდიფენილზე ბრომირების რეაქცია განხორციელდა ეთანოლის არეში. როგორც ექსპერიმენტმა აჩვენა დიბრომნაწარმის მისაღებად საჭირო გახდა ბრომის გაზრდილი თანაფარდობით აღება. კერძოდ, მხოლოდ ≈ 3 -ჯერადი მოლური სიჭარბე უზრუნველყოფს მიზნობრივი პროდუქტის მაღალი გამოსავლიანობით და შედარებით დიდი სისუფთავით მიღებას. მიზნობრივი ნაერთი (I.4) გამოყოფილი იქნა მოყვითალო კრისტალების სახით.

შუალედური მიზნობრივი ნახევარპროდუქტების (I.5÷I.9) მიღებისათვის განხორციელდა უკვე სინთეზირებულ ნახევარპროდუქტებზე

(I.1.4) კარბონილირების რეაქციის საფეხური, რომელიც განხორციელდა რეიმერ-ტიმანის მეთოდით ეთანოლის არეში. რეაქციის დასასრულს მიღებული პროდუქტის გამოყოფა წარმოებდა სარეაქციო ნარევის შემჟავებით და გამოყოფილი ზეთოვანი (ხშირად ფისოვანი) მასის გასუფთავებით.

4,4'-დიჰიდროქსიდიფენილის (I) კარბონილირების რეაქციის შედეგად მიღებულ პროდუქტებს ხშირად აქვთ ღია ყავისფერი კრისტალური აღნაგობა, რომელთაც აქვს ღებობის ტემპერატურის ფართო 5-10°C-იანი ინტერვალი. მათი მრავალჯერადი გადაკრისტალება 2-პროპანოლში არ იძლევა სასურველი სისუფთავის ნაერთებს. ამიტომ, მინარევების მოცილების მიზნით გამოყენებული იქნა გასუფთავების „ბისულფიტური“ მეთოდი.

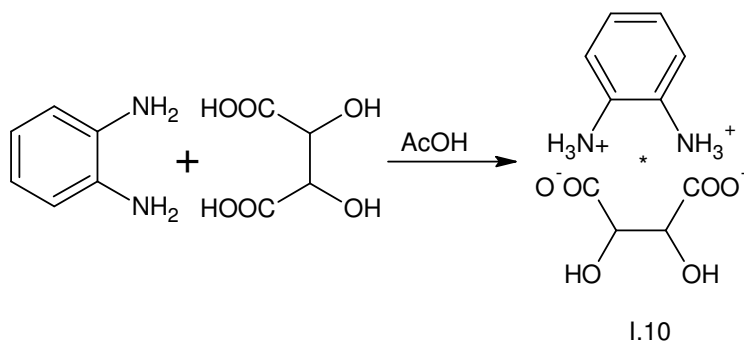
აღსანიშნავია ისიც, რომ თითქმის ზუსტად იგივე სისუფთავის პროდუქტი მიიღებოდა, მაშინაც კი, როცა ნედლი ალდეჰიდის გასუფთავება მიმდინარეობდა დიდი რაოდენობით წყალში ერთჯერადი გადაკრისტალებით. ბისულფიტური მეთოდით ან წყალში გადაკრისტალებით გასუფთავებული 4,4'-დიჰიდროქსი-3,3'-დიფენილდიალი (I.5) იძლევა ვერცხლის სარკის რეაქციას, რაც ადასტურებს კარბონილირების რეაქციის წარმატებით წარმართვას. ნაერთების (I.1.4) კარბონილირება რეიმერ-ტიმანის მეთოდით და მიღებული პროდუქტების (I.6-I.9) გასუფთავება ანალოგიურ პირობებში იქნა ჩატარებული. მიზნობრივი ნაერთების გამოსავლიანობა შედარებით მცირეა, რაც ალბათ გამოწვეულია სტერიული ფაქტორებით.

სინთეზირებული ნახევარპროდუქტების (I.1-I.9) ინდივიდუალობა და აღნაგობა დადგენილია ელემენტური ანალიზისა და სპექტრული მეთოდების საშუალებით.

4,4'-დიჰიდროქსი-3,3'-ბიფენილდიალის (I.5), 5,5'-დინიტრო-4,4'-დიჰიდროქსი-3,3'-ბიფენილდიალის (I.6), 5,5'-დიამინო-4,4'-დიჰიდროქსი-3,3'-ბიფენილდიალის (I.7), 4,4'-დიჰიდროქსი-3,3'-ბიფენილდიალ-5,5'-დისულფომჟავას (I.8) და 5,5'-დიბრომ-4,4'-დიჰიდროქსი-3,3'-ბიფენილდიალის (I.9) კონდენსაცია, ახლად სინთეზირებულ ო-ფენილენდიამონიუმის მონო-

ტარტრატთან ჩატარებული იქნა დიდი განზავების პირობებში ეთანოლის არეში (იხ. სქემა 1).

ო-ფენილენდიამონიუმის მონოტარტრეტი (I.10) მომზადებული იქნა ო-ფენილენდიამინისა და R,R-ღვინომჟავას ურთიერთქმედებით მოდიფიცირებული მეთოდის მიხედვით (სქემა 2).



სქემა 2. ო-ფენილენდიამონიუმის ტარტრატის (I.10) სინთეზი

ო-ფენილენდიამონიუმის ტარტრატის გამოსავლიანობა შეადგენს 80-83%, ხოლო ლღობის ტემპერატურა 158-160°C. ნაერთის აღნაგობა დადგენილია სპექტრული (უი და იწ სპექტრომეტრია) მეთოდებით. იწ სპექტრზე შეინიშნება წარმოქმნილი ამონიუმისა და ჰიდროქსილის ჯგუფების მახასიათებელი შთანთქმის ზოლები (იხ. ცხრილი 1).

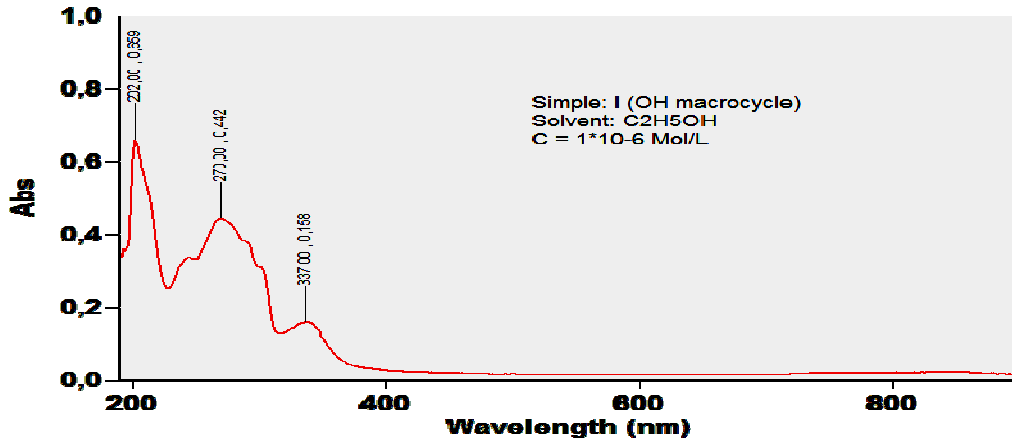
ცხრილი 1. ო-ფენილენდიამონიუმის ტარტრატის შთანთქმის ზოლები იწ სპექტრში

| ჯგუფი | შთანთქმა, სმ ⁻¹ |
|----------------------------------|----------------------------|
| R-OH | 3580, 1280, 1064 |
| R-NH ₃ ⁺ | 3131, 1612-1504 |
| C _{Ar} -C _{Ar} | 1565, 1504 |
| C _{Ar} -H | 810, 678, 594 |

მორეაგირე კომპონენტები ო-ფენილენდიამონიუმის მონოტარტრატის კალიუმის კარბონატის წყალხსნარი და 4,4'-დიჰიდროქსი-3,3'-დიფენილ-დილის ეთანოლური ხსნარი ერთდროულად ემატებოდა სხვადასხვა საწვეთი ძაბრიდან სარეაქციო სისტემაში. კონდენსაცია მიმდინარეობს სარეაქციო სისტემის დუდილის ტემპერატურაზე 3 სთ-ის განმავლობაში. რეაქციის დასასრულს მიღებულ კრისტალებს გამოყოფენ და ასუფთავებენ.

მისი პირველადი გასუფთავება მიმდინარეობს წყალში გადაკრისტალებით, ხოლო გამშრალ კრისტალებს აქვს მოყავისფრო ნარინჯისფერი შეფერილობა. თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიის გამოყენებით, ელუენტი ტოლუოლი:აცეტონი=5:1, მისი გასუფთავება განხორციელებულია სვეტური ქრომატოგრაფიის საშუალებით, რომელშიც ელუენტად გამოყენებულია ტოლუოლი:აცეტონი=10:1, ტოლუოლი:ეთილაცეტატი= 10:1 მოცულობითი თანაფარდობით.

სინთეზირებული მიზნობრივი მაკროციკლური აზომეთინური ნაერთის (II.1) შედგენილობა და აღნაგობა დადგენილი იქნა სპექტრული (უი,იწ სპექტრომეტრია) ანალიზის მეთოდებით.

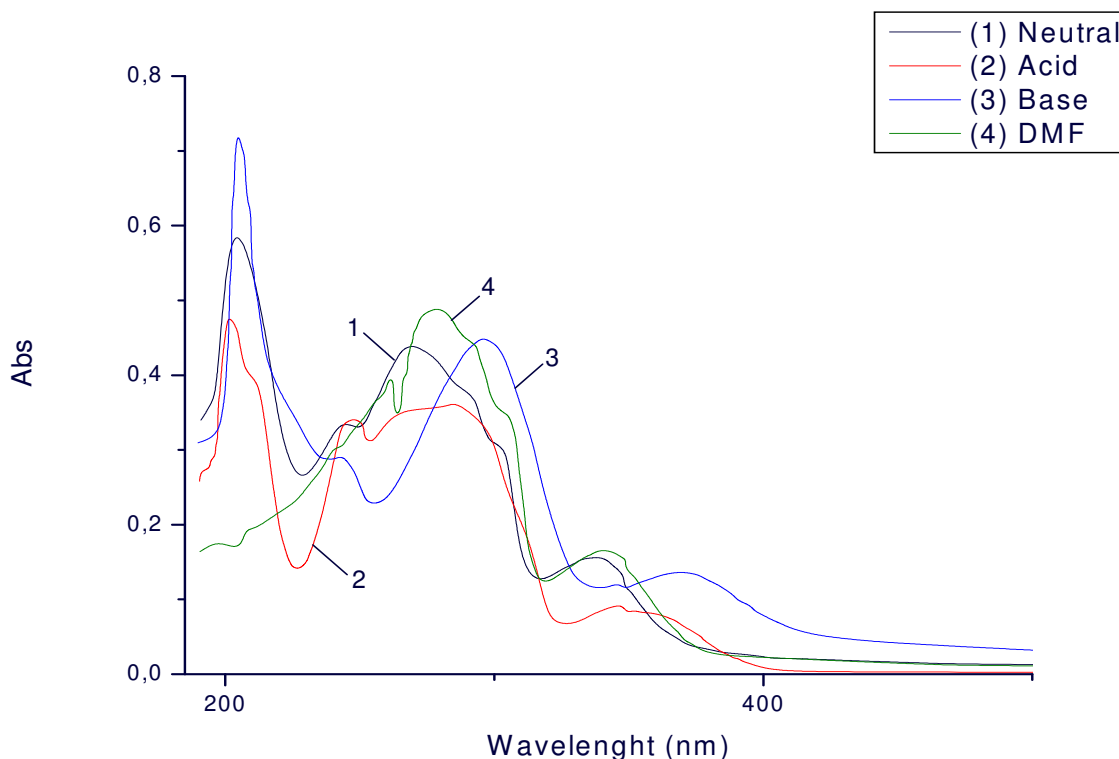


ნახ. 1. მაკროციკლური აზომეთინის (II.1) ელექტრონული შთანთქმის სპექტრი ეთანოლში

სინთეზირებული 24-წევრიანი მაკროციკლი, 58%-იანი გამოსავლიანობითა და ლღობის ტემპერატურით 278-280°C, კარგად იხსნება ტოლუოლში, ეთანოლში და ქლოროფორმში. ნაერთის (II.1) ელექტრონული შთანთქმის სპექტრი (ეთანოლი) უი უბანში მოიცავს ერთ შთანთქმის ზოლს 202ნმ-ზე, ხოლო ხილულ უბანში კი შეინიშნება ორი გამოკვეთილი შთანთქმის ზოლი 270 და 337ნმ-ზე (ნახ. 1).

შთანთქმის ზოლების არსებობა, მიუთითებს ორი ელექტრონული გადასვლის ზედდებას, ელექტრონული სიმკვრივის გადანაცვლებას „აღდეჰიდური ბირთვიდან“ აზომეთინურ ხიდზე და „ამინური ბირთვიდან“ აზომეთინურ ხიდზე.

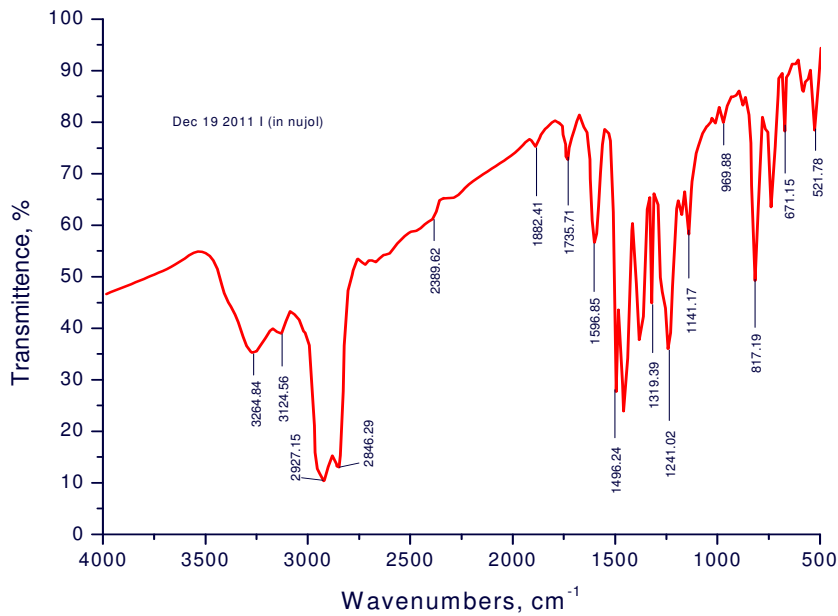
მაკროციკლის (II.1) სპექტრალური ქცევის შესწავლისათვის უი ელექტრონული სპექტრი ჩაწერილ იქნა ეთილის სპირტში სხვადასხვა pH-ის მნიშვნელობაზე (ნახ. 2).



ნახ. 2. 24-წევრიანი მაკროციკლური აზომეთინის (II.1) შთანთქმის სპექტრები სხვადასხვა გამხსნელსა და pH-ის სხვადასხვა სიდიდეებისას ეთანოლში

ექსპერიმენტულმა მონაცემებმა აჩვენა, რომ აზომეთინური ნაერთი ენერჯის ქვანტს შთანთქავს როგორც ახლო უი, ისე სპექტრის ხილულ უბანში. შთანთქმის მაქსიმუმების რაოდენობა დამოკიდებულია მოლეკულაში არომატული ბირთვების რაოდენობაზე, მათ მდებარეობასა და ჩამნაცვლებლების ელექტროდონორულ თვისებებზე. სხვადასხვა პოლარობის გამხსნელში ჩაწერილი შთანთქმის სპექტრების შედარებიდან ჩანს, რომ შთანთქმის მაქსიმუმი უმნიშვნელოდ არის წანაცვლებული (მაქსიმუმის ბატოქრომული წანაცვლება 5-10 ნმ-ით). როგორც ნახაზიდან ჩანს, მჟავა არეში შთანთქმის მაქსიმუმის მდებარეობა მხოლოდ უმნიშვნელო იცვლება

მაშინ, როცა ტუტე არეში ადგილი აქვს ბატოქრომის თითქმის 30 ნმ-ზე. სპექტრის პროფილის შედარებითი შეფასებიდან ჩანს, რომ ტუტე არეში სპექტრი ფართოვდება, ხოლო მჟავა არეში შთანთქმის ზოლი უფრო ვიწროვდება, ვიდრე ნეიტრალურ არეში. აქედან გამომდინარეობს, რომ ნაერთი ძირითად მდგომარეობაში არსებობს მხოლოდ ორი პროტოტროპული ფორმით ანუ ექსპერიმენტული მონაცემების შედარების საფუძველზე შესაძლებელია დავასკვნათ, რომ pH-ის მნიშვნელობების ცვლილებისას, ადგილი აქვს პროტოტროპიზმს და შესაბამისად სუსტ მჟავა არეში პროტონირებას განიცდის მაკროციკლში შემავალი აზოტის ატომი, ხოლო ტუტე არეში აღნიშნული განიცდის დეპროტონირებას უპირატესად ჰეტეროციკლური აზოტის ატომიდან.

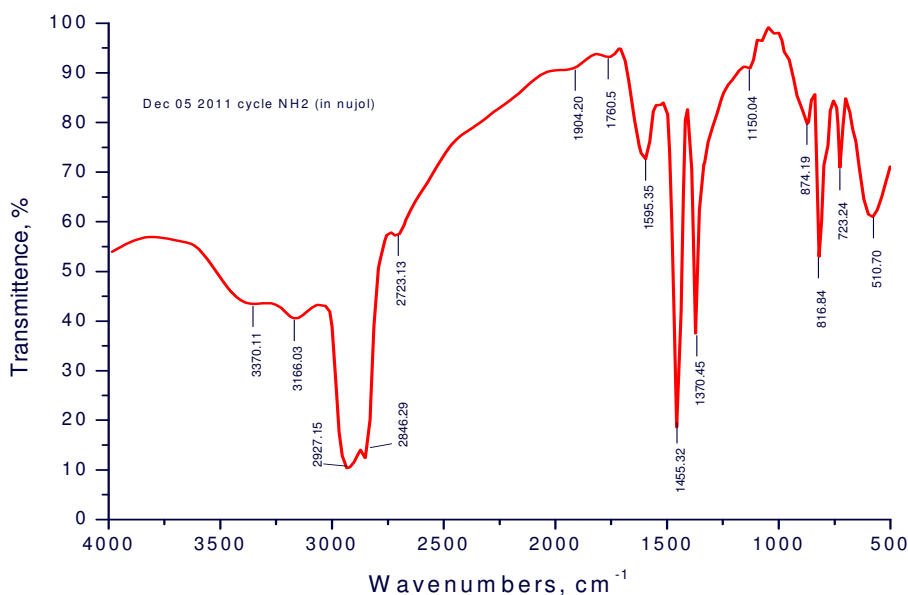


ნახ. 3. მაკროციკლური აზომეთინის II.1 იწ სპექტრი

მაკროციკლების უმეტესობა იხსნება მხოლოდ ძლიერ პოლარულ (დიმეთილფორმამიდი, დიმეთილსულფოქსიდი) და პროტონულ გამხსნელებში (ეთანოლი). თითქმის ყველა მაკროციკლს მაღალი ლღობის ტემპერატურა აქვს. სულფონაწარმი ბუნებრივია წყალში კარგად იხსნება.

გასუფთავების შემდეგ მათი აღნაგობა დადგენილ იქნა ძირითადად II.1-ის ანალოგიურად უი და იწ სპექტროსკოპიის საშუალებით.

ნაერთი (II.3) აღნაგობა დადგენილია იწ სპექტრომეტრული მეთოდის საშუალებით. იწ სპექტრის მონაცემებიდან ირკვევა, რომ მასზე გარდა აზომეთინისათვის (II.1) დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლებისა, შეინიშნება ამინოჯგუფის მახასიათებელი რხევები 3370cm^{-1} და 3315cm^{-1} -ზე, ხოლო ნიტრონაწარმის (II.2) იწ სპექტრი შეიცავს ნიტროჯგუფის მახასიათებელ შთანთქმის რხევებს 1650cm^{-1} და 870cm^{-1} -ზე, ხოლო $\text{C}=\text{N}$ ბმის რხევა ვლინდება 1373cm^{-1} დიაპაზონში.

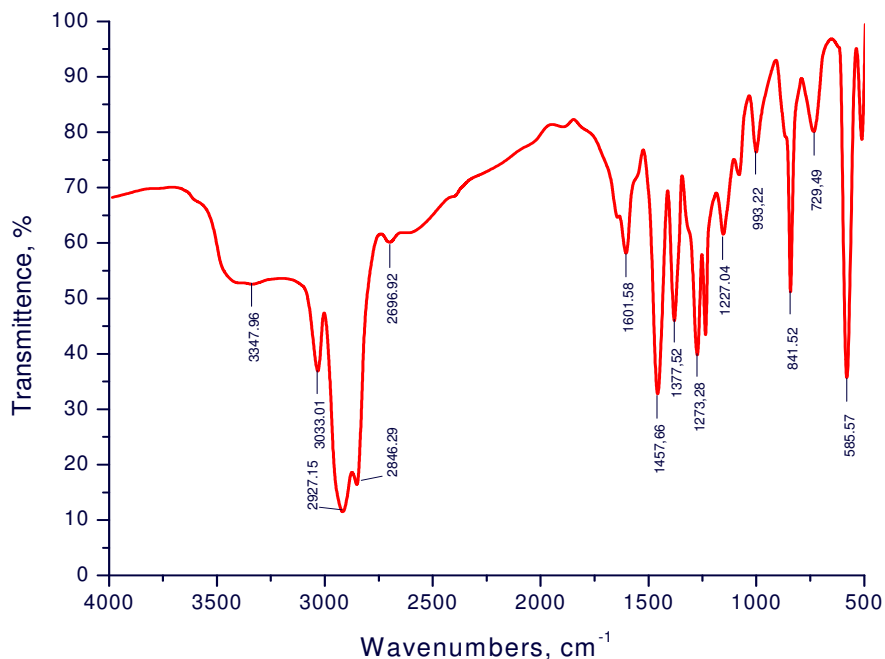


ნახ. 4. მაკროციკლური აზომეთინის (II.3) იწ სპექტრი

ნაერთი II.4-ის იწ სპექტრის მონაცემებიდან ირკვევა, რომ მასზე გარდა აზომეთინისათვის (II.1) დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლებისა, შეინიშნება SO_3H ჯგუფისათვის მახასიათებელი რხევები. კერძოდ OH ჯგუფის წყალბადური ბმებით გამოწვეული რხევები 3080cm^{-1} და 2500cm^{-1} -ზე, SO_2 ჯგუფის ასიმეტრიული და სიმეტრიული დეფორმაციული რხევები 1352cm^{-1} და 1165cm^{-1} -ზე შესაბამისად. გარდა ამისა შეინიშნება $\text{S}-\text{O}$ ბმის

დეფორმაციული რხევა 910 cm^{-1} -ზე და S-C ბმის საშუალო ინტენსიურობის დეფორმაციული რხევა 725 cm^{-1} -ზე.

ნაერთი II.5-ის იწ სპექტრში ჰიდროქსილის ჯგუფის რხევა ვლინდება 3348 cm^{-1} (OH), 1273 cm^{-1} (OH) და 1242 cm^{-1} (C-O) უბანში, C=N ბმის რხევა ვლინდება 1373 cm^{-1} დიაპაზონში. ნაერთი II.1 -ის სპექტრისაგან განსხვავებით (ნახ. 3) კი დამატებით მოიცავს შთანთქმის ზოლს 586 cm^{-1} -ზე, რაც თავის მხრივ შეესაბამება C-Br ბმის რხევით მოძრაობას (ნახ. 5).



ნახ. 5. მაკროციკლური აზომეთინის (II.5) იწ სპექტრი

ყველა მაკროციკლური აზომეთინური საღებარი II.1÷ II.5 უი სხივებით დასხივებისას, სხვადასხვა სიძლიერის ლუმინესცენციის უნარით ხასიათდება როგორც მყარ მდგომარეობაში (ნარინჯისფერიდან ან ყავისფერიდან იისფერში) ისე გამხსნელებში (ნარინჯისფერიდან მწვანეში), გამონაკლისს წარმოადგენს ამინონაწარმი II.3, რომელსაც გამხსნელში ლუმინესცენცია მნიშვნელოვნად შესუსტებული აქვს.

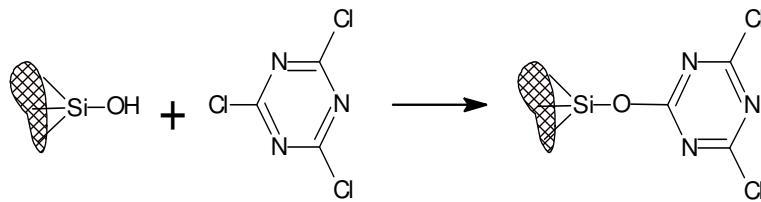
მაკროციკლი II.1 (შეიძლება ითქვას „ჩაუნაცვლებელი ციკლი“) გამოირჩევა ძალიან პლიერი ლუმინესცენციის ნათებით და მასალის ზედაპირზე დატანისას, შეუიარაღებელი თვალთ შთაბეჭდილობის არაგარჩევად კვალს ტოვებს, მაგრამ უი სხივების დასხივებისას იწყებს ინტენსიურ მომწვანო-ისფერ ნათებას.

უნდა აღინიშნოს, რომ როგორც 24-წევრიანი მაკროციკლური აზომეთინის შთანთქმის ელექტრონული სპექტრებიდან ჩანს (იხ. ნახ. 2, გვ.12) მჟავა არეში შთანთქმის მაქსიმუმის მდებარეობა უმნიშვნელოდ იცვლება მაშინ, როცა ტუტე არეში ადგილი აქვს ბატოქრომიას თითქმის 30 ნმ-ით. მაკროციკლური აზომეთინის (II.1) უი სინათლით დასხივებისას ლუმინესცენციის შეფერილობა იცვლება სხვადასხვა pH-ის მნიშვნელობისას. ეთანოლში როცა pH=5 მაკროციკლი ლუმინესცირებს მომწვანო-ყვითელი ნათებით, ხოლო როცა pH=8 მაშინ ახასიათებს გამოხატული ლურჯი ნათება.

სინთეზირებული 24 წევრიანი მაკროციკლური ყველა აზომეთინური ნაერთი უი სინათლით დასხივების პირობებში ავლენენ ლუმინესცენციის უნარს.

1.2. ფლუორესცენტული პიგმენტების სინთეზი

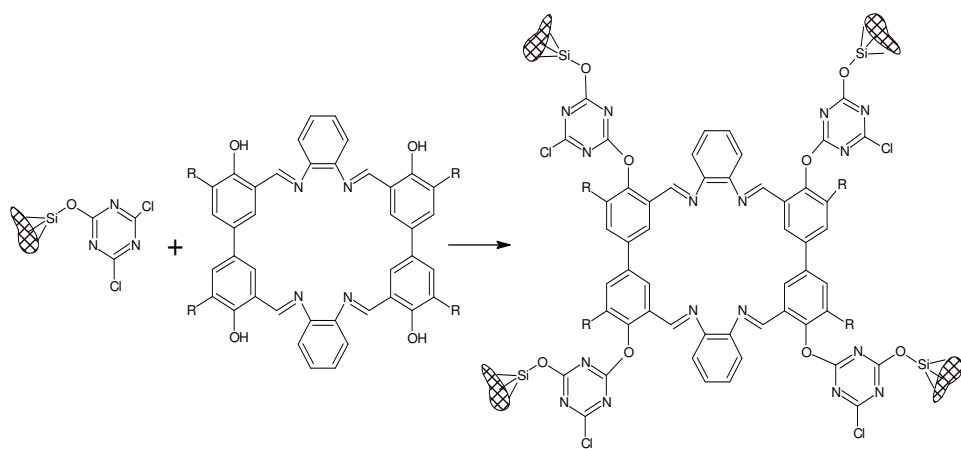
ლუმინესცენციური თვისების მქონე, ფლუორესცენტული პიგმენტების სინთეზის მიზნით, განხორციელებული იქნა მაკროციკლური აზომეთინური საღებრების (II.1-II.5) სილიკაგელის ზედაპირზე იმობილიზაცია. არაორგანულ მატრიცაზე აღნიშნული მაკროციკლების პირდაპირი იმობილიზაცია განხორციელდა სიმეტრიული ცინურქლორიდის რგოლით წინასწარ გააქტიურებულ სილიკაგელის ზედაპირზე (იხ.სქემა 4).



სქემა 4. სილიკაგელის ზედაპირზე ცინურქლორიდის იმობილიზაცია

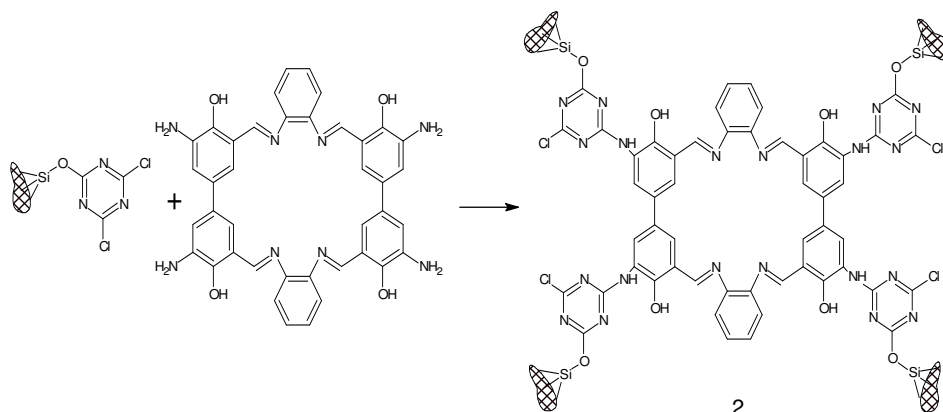
გააქტიურებული სილიკაგელის მისაღებად (სქემა 3) სიმეტრიული ციანურქლორიდის იმობილიზაცია ჩატარებულ იქნა სილიკაგელის (L100/250) წყლიან სუსპენზიაზე წვრილად დაფხვიერებული ექვიმოლური რაოდენობით ციანურქლორიდისა და 5%-იანი სოდის წყალხსნარის დამატებით 5-6 სთ-ის განმავლობაში ინტენსიური მორევისა და 0-5⁰C-ზე გაცივების პირობებში. იმობილიზაცია დასრულებულად ითვლება, როდესაც სისტემის pH 6-7 არ იცვლება ციანურქლორიდის სიჭარბის შემთხვევაშიც კი. მიღებულ ტრიაზინილსილიკაგელს გამოყოფენ და ჩარეცხავენ წყლით, სპირტით, აცეტონითა და ეთერით.

სილიკაგელის ზედაპირზე ციანურქლორიდის იმობილიზაცია დადასტურებულია იწ სპექტრის საშუალებით. ტრიაზინილსილიკაგელის იწ სპექტრი (ვახელინის ზეთი, სმ⁻¹) მოიცავს შთანთქმის მახასიათებელ ზოლებს: 1520 (C=N); 1125, 1090, 930 (Si-O-C); 760 (C-Cl).



II.1-II.5

III.1-III.5



II.3

2

III.6

სქემა 4. ლუმინოფორული პიგმენტების III.1-III.6 სინთეზი

Si-O-C ბმის მახასიათებელი შთანთქმის ზოლის არსებობა მიუთითებს ციანურქლორიდის რგოლის იმობილიზაციას სილიკაგელის ზედაპირზე, რაც ხორციელდება კოვალენტურად ბმული ჟანგბადის ხიდის საშუალებით.

არაორგანული მატრიცის ზედაპირზე ცალკეული მაკროციკლური პოლიაზომეთინების იმობილიზაცია განხორციელდა მათში არსებული ფენოლური ჰიდროქსილის ჯგუფების აქტიური წყალბადატომების და გააქტიურებულ სილიკაგელზე ციანურქლორიდის ფრაგმენტში შემავალი ძვრადი ქლორის ატომის ხარჯზე (III.1-III.5) (სქემა 4).

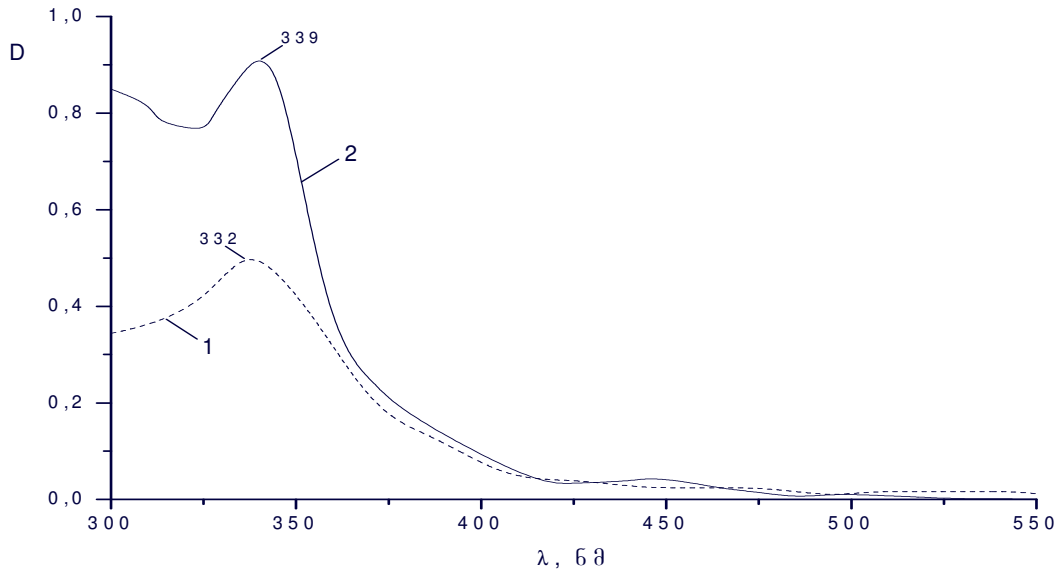
მაკროციკლური პოლიაზომეთინი (II.1) წინასწარ გარდაიქმნება შესაბამის ნატრიუმის მარილში (ფენოლატანიონის სახით) და გაიხსნა დიმეთილფორმამიდში, რომელსაც 20-30°C-ზე 2სთ-ის განმავლობაში ემატებოდა გააქტიურებული სილიკაგელი. იმობილიზაციის პროცესი მიმდინარეობს სარეაქციო სისტემის pH 6-7 შენარჩუნებით. შემდეგ ტემპერატურას ზრდიან 50°C -მდე და აყოვნებენ მუდმივი მორევის პირობებში კიდევ 1სთ. იმობილიზაციის პროცესის დამთავრების შემდეგ სარეაქციო სისტემას აცივებენ, ფილტრავენ და ჩარეცხავენ ჯერ ცივი, შემდეგ ცხელი წყლით, ეთილის სპირტითა და DMF-ით. ორგანული ფრაგმენტის შესაძლო ადსორბირების გამორიცხვის მიზნით შეღებილი სილიკაგელი დამუშავდა პირიდინით.

მოვარდისფროდ შეღებულ სილიკაგელს (III.1) 2 სთ-ის განმავლობაში აშრობენ ვაკუუმში (2.5 კპა) 50°C-ზე.

დამყნობილი მაკროციკლური აზომეთინის (III.1) აღნაგობა შესწავლილ იქნა ელექტრონული და იწ სპექტროსკოპული მეთოდების საშუალებით.

ელექტრონული შთანთქმის სპექტრი ჩაწერილი იქნა მოდიფიცირებული მეთოდით. კერძოდ, დისპერსულ გარემოდ შეირჩა გლიცერინი, რომლის მაღალი სიბლანტის გამო დამყნობილი პოლიაზომეთინის სედიმენტაცია დროის მცირე მონაკვეთში უმნიშვნელოა.

შთანთქმის ელექტრონული სპექტრი ძირითადად ჩაწერილ იქნა ხილულ უბანში, რომლის ანალიზითაც გაირკვა, რომ როგორც მოსალოდნელი იყო, მაკროციკლის ელექტრონული შთანთქმის მაქსიმუმები დამყნობამდე და დამყნობის შემდეგ პრაქტიკულად იმავე უბანში მდებარეობს, პიგმენტში (III.1) შთანთქმის მაქსიმუმი λ_{\max} 332 ნმ უმნიშვნელოდ 5-7 ნმ-ით არის ჰიფსოქრომულად წანაცვლებული შესაბამის მოდელოურ აზომეთინთან (II.1) შედარებით (ნახ. 6).



ნახ. 6. ლუმინოფორული პიგმენტის (III.1) ელექტრონული შთანთქმის სპექტრი

- სადაც: 1. იმობილიზებული აზომეთინური (III.1) პიგმენტი
(დისპერსული გარემო- გლიცერინი)
2. მოდელოური აზომეთინური (II.1) საღებარი (გამხსნელი-ეთანოლი)

პოლიაზომეთინური საღებრის იმობილიზაცია დასტურდება პიგმენტის იწ-სპექტრით. აზომეთინისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლების გარდა 1095, 930 სმ^{-1} უბანში გამოვლენილი შთანთქმის ზოლი მიუთითებს Si-O-C ბმის წარმოქმნას.

ფლუორესცენტული პიგმენტები (III.2-III.5) სინთეზირებულ იქნა ანალოგიურ პირობებში. დამყნობილი მაკროციკლური აზომეთინების (III.2-III.5) აღნაგობა შესწავლილ იქნა ელექტრონული და იწ სპექტროსკოპული მეთოდების საშუალებით.

მაკროციკლების ელექტრონულ სპექტრებში შთანთქმის მაქსიმუმები დამყნობამდე და დამყნობის შემდეგ პრინციპულად არაა განსხვავებული აქაც ფლუორესცენტული პიგმენტის (III.1) მსგავსად შეინიშნება შთანთქმისმაქსიმუმების უმნიშვნელო ჰიფსოქრომული წანაცვლება და შთანთქმის ინტენსივობის შემცირება მოდელურ მაკროციკლთან შედარებით.

ოპტიკური სიმკვრივის შემცირება მიუთითებს სილიკაგელის ზედაპირზე დამყნობილი ორგანული ფრაგმენტის შემცირებულ რაოდენობაზე, რაც განპირობებულია ამავე დროს ორგანული ფრაგმენტის რაოდენობაზე მატრიცის ერთეულზე მოქმედი მათი მოცულობითი ფაქტორი.

აღსანიშნავია, რომ იმობილიზაციის პროცესი არ ახდენს გავლენას საღებრების ლუმინესცენციის უნარზე. როგორც ცნობილია, ლუმინესცენციის მოვლენა ძალიან „ფაქიზია“ და ხშირად უმნიშვნელო გარეგანი თუ შინაგანი ფაქტორების გავლენით, ხშირად იხშობა. ჩვენს შემთხვევაში, კი ლუმინესცენცია ძირითადად შენარჩუნებული იქნა და მიღებული პიგმენტები უი სხივებით დასხივებისას შესაბამისად იწყებენ ინტენსიურ მომწვანო და ლურჯ ნათებას.

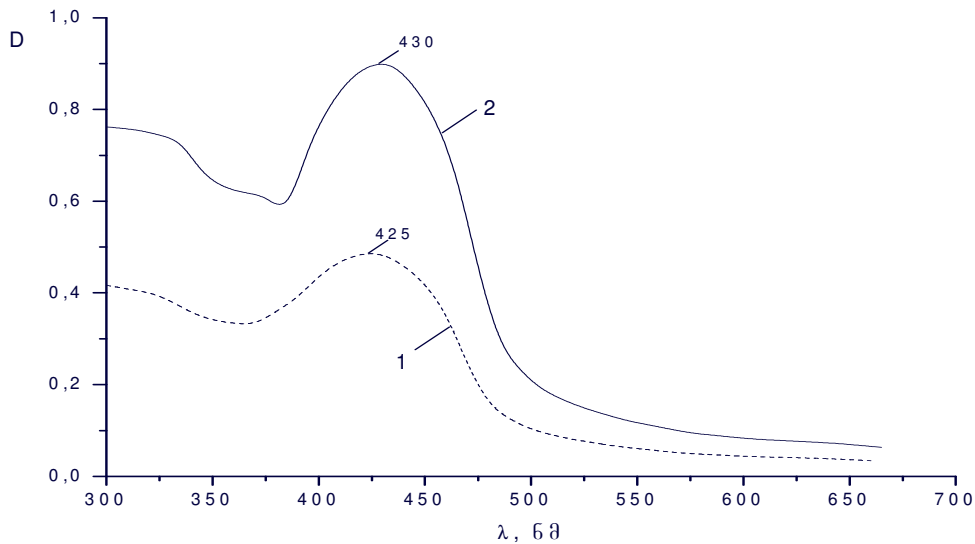
უნდა აღინიშნოს, რომ პოლიაზომეთინური ნაერთის II.3 ამინოწარმოებულის იმობილიზაციას ახდენენ მსგავს პირობებში, იმ განსხვავებით, რომ სარეაქციო სისტემის pH-ს ინარჩუნებენ 10-მდე 5%-იანი სოდის წყალხსნარით.

დამყნობილი პიგმენტის (III. 6) სინთეზისას სარეაქციო სისტემის pH -ის მნიშვნელობის ცვლილება განპირობებული იქნა იმ ვარაუდით, რომ ნაერთში II.3 იმობილიზაციის პროცესი განხორციელდეს ამინოჯგუფის და არა ჰიდროქსილის ჯგუფის ხარჯზე, რადგანაც იმობილიზაციის ცალკეულ

პროცესებში წარმოქმნილი ახალი C-O-C და C-NH-C ბმების ტუტე ჰიდროლიზისადმი მდგრადობა განსხვავებულია. ივარაუდება, რომ ჟანგბადური ხიდი ტუტე გარემოში ადვილად განიცდის ჰიდროლიზს და ნაკლებად მდგრადია.

იმობილიზაციის დასრულებისათვის სარეაქციო ნარევის 60°C -ზე მუდმივი მორევის პირობებში აყოვნებენ 2 სთ-ს და შემდეგ ანიეტრალევენ (pH-6-7). ყვითელი შეფერილობის სილიკაგელს (III.6) ანალოგიურად გამოყოფენ, ამუშავებენ და აშრობენ.

პიგმენტის III.6 იდენტიფიკაცია დადგენილ იქნა სპექტროსკოპული მონაცემებით- უი სპექტრი (გლიცერინი)- λ_{max} 425ნმ (იხ.ნახ. 7); იწ სპექტრი (ვაზელინის ზეთი, cm^{-1}) : 3450, 3363 (-NH-); 1604, 1457 (C=N); 1120, 1087, 964 (Si-O-C).



ნახ. 7. ლუმინოფორული პიგმენტის (III.6) ელექტრონული შთანთქმის სპექტრი

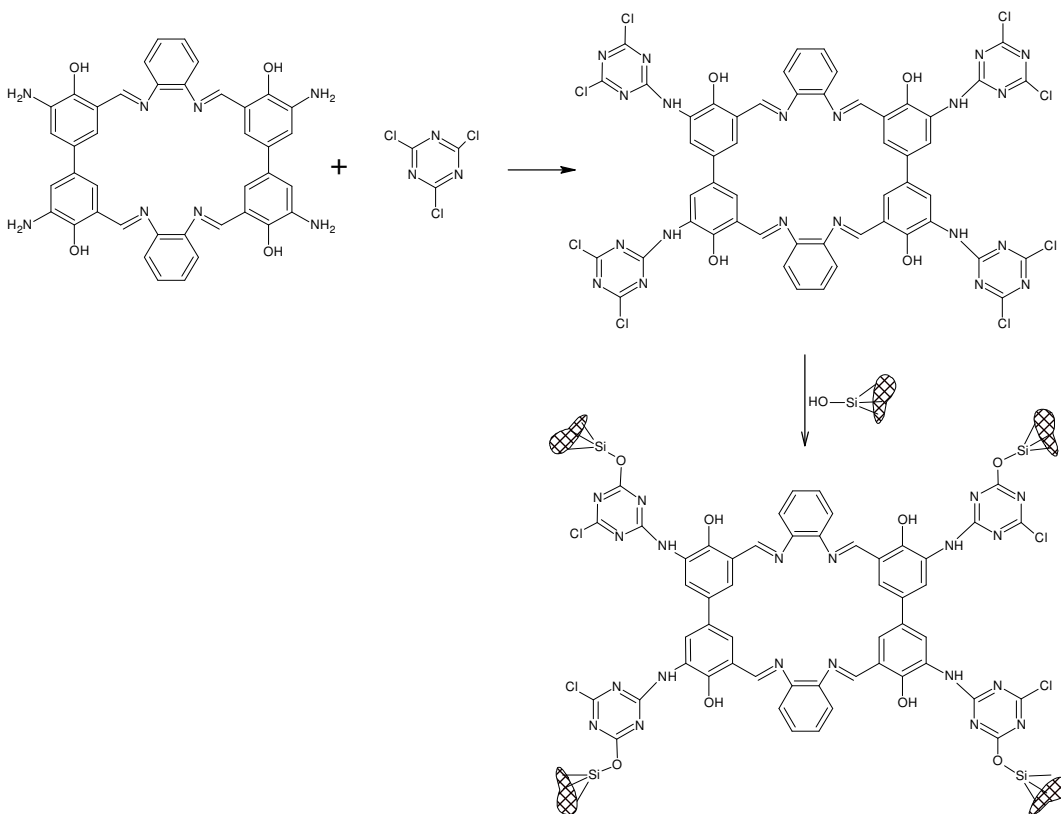
- სადაც: 1. იმობილიზებული აზომეთინური (III.6) პიგმენტი (დისპერსული გარემო- გლიცერინი)
2. მოდელური აზომეთინური (II.3) საღებარი (გამხსნელი-ეთანოლი)

იწ სპექტრის მონაცემებიდან გამომდინარეობს, რომ სპექტრში ჩართულია მეორეული ამინების შესაბამისი შთანთქმის ზოლები 3450, 3363

სმ⁻¹, რაც მეტყველებს იმობილიზაციაში მაკროციკლის პირველადი ამინოჯგუფის აქტიური წყალბადატომების და გააქტიურებულ სილიკაგელზე ციანურქლორიდის ფრაგმენტში შემავალი ძვრადი ქლორის ატომის ჩართვას. შედეგად შეგვიძლია გამოვთქვათ ვარაუდი განხორციელებული იმობილიზაციის მიმართულებაზე.

აღნიშნული მეთოდი საინტერესოა იმ თვალსაზრისითაც, რომ მიზნობრივი პიგმენტის (III.6) მიღება შეიძლება ალტერნატიული მეთოდით. კერძოდ, შესაძლებელია ჯერ განხორციელდეს 24-წევრიანი მაკროციკლური აზომეთინის (II.3) აქტივაცია ციანურქლორიდით, ხოლო შემდეგ მიღებული აქტიური ფრაგმენტების იმობილიზაცია სილიკაგელის არააქტიურ ზედაპირზე.

პრაქტიკულად პროცესი პიგმენტის (III.6) სინთეზის მსგავს პირობებში ალტერნატიულად მიმდინარეობს და წარმოქმნილი პიგმენტის იდენტურობა სპექტრული თვისებებითაა დადასტურებული.



III.6

სქემა 6. ლუმინოფორული პიგმენტის (III.6) ალტერნატიული სინთეზი

დამყნობილი პოლიაზომეთინები ხასიათდება მაღალი ტექნიკური მახასიათებლებით. ისინი გამოირჩევიან კარგი შუქმდეგობითა და სველი დამუშავების მიმართ გაზრდილი მდგრადობით, რაც დამყნობილი ფრაგმენტის ბუნებითა და წარმოქმნილი კოვალენტური ბმის არსებობითაა განპირობებული.

ამრიგად, ციანურქლორიდის რგოლის მეშვეობით განხორციელდა პოლიაზომეთინური ნაერთების იმობილიზაცია სილიკაგელის ზედაპირზე. დადგენილია, რომ მაკროციკლური პოლიაზომეთინური საღებრების სილიკაგელის ზედაპირზე იმობილიზაცია არ იწვევს ლუმინესცენციის ჩახშობას და საშუალებას იძლევა მიღებული იქნას ჰეტეროფუნქციური ლუმინოფორული პიგმენტები.

1.3. მაკროციკლური აზომეთინური კომპლექსნაერთები

ლიტერატურულ წყაროებზე დაყრდნობით, აზომეთინური ნაერთების დადებით თვისებად უნდა ჩაითვალოს შედარებით მდგრადი მეტალ-კომპლექსების წარმოქმნის უნარი. ამ ტიპის კომპლექსნაერთებს მრავალი საინტერესო ფიზიკური, ქიმიური, ბიოლოგიური და ფიზიოლოგიური თვისებები გააჩნიათ. ლიტერატურაში აღწერილი მასალიდან ირკვევა, რომ გარდამავალი პერიოდის მეტალებთან მდგრადი კომპლექსების წარმოქმნისათვის ღიაჯაჭვიანი აზომეთინები გარკვეულ აღნაგობას უნდა აკმაყოფილებდნენ. კერძოდ, როგორც „ამინურ“, ისე „კარბონილურ“ ფრაგმენტში აზომეთინის მიმართ ორთო მდებარეობაში უნდა იყოს ჩანაცვლებული ჰიდროქსილის ჯგუფი.

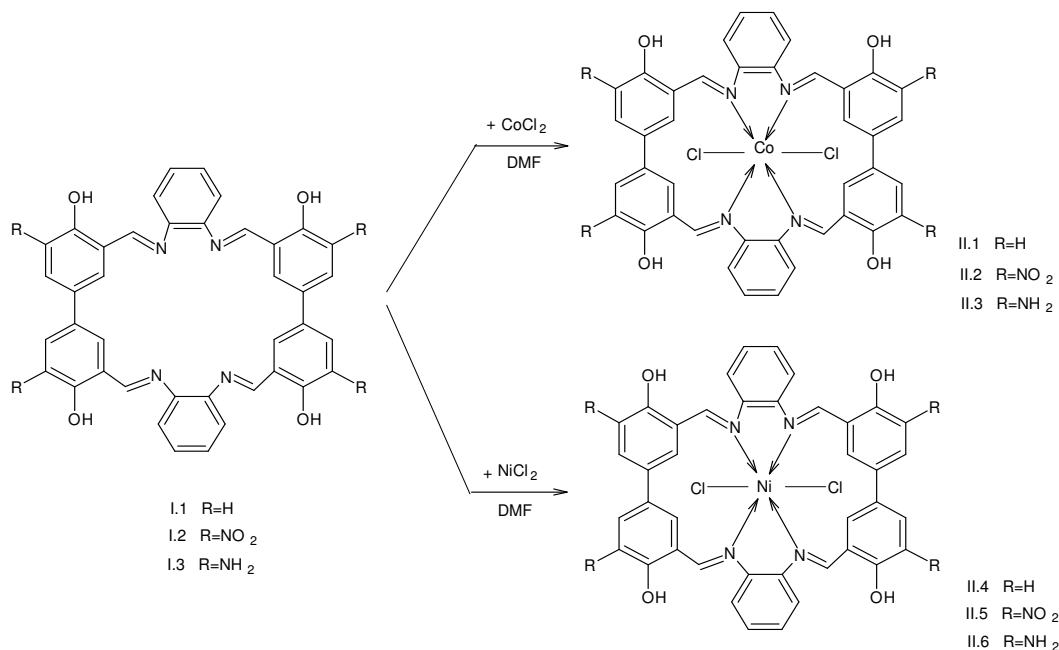
აზომეთინური კომპლექსების სინთეზი სხვადასხვა მეთოდებით მიმდინარეობს. ერთ-ერთი მეთოდი მოიცავს არომატული ალდეჰიდების ურთიერთქმედებას არომატულ დიამინებთან ან ჰიდრაზინებთან, ზომიერი გაცხელების პირობებში წყლიან გარემოში მეტალთა მარილების დამატებით.

ქვანტურ-ქიმიური გათვლები საშუალებას იძლევა განსაზღვრული იქნას „თაიგულის“ ხვრელის დიამეტრი. მისი მნიშვნელობა პრაქტიკულად არ არის დამოკიდებული ფენილის ბირთვებში არსებულ ჩამნაცვლებლებზე

და ძირითადად ვარირებს 4.2=4.3Å ფარგლებში. აღნიშნულიდან გამომდინარე, შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ შესაძლებელი იქნება მდგრადი კომპლექსური ნაერთების წარმოქმნა არა მარტო მეტალთა იონებთან, რომელთა იონური რადიუსის სიდიდე ბელოვის და ბოკის მიხედვით ვარირებს 0.68Å–დან 2.18Å–მდე. გარდა ამისა, აზომეთინური ჯგუფის მიმართ ორთო მდებარეობაში ჩანაცვლებულია ჰიდროქსილის ფუნქციური ჯგუფი, რომელიც ხელისშემწყობი იქნება კომპლექსების წარმოქმნაში.

აქედან გამომდინარე, მეტად საინტერესო იქნება მაკროციკლური აზომეთინური „თაიგულის“ მქონე, ფლუორესცენციული თვისების მატარებელი მაკროციკლური ნაერთების კომპლექსწარმოქმნის უნარის დადგენა.

ნაშრომში წარმოდგენილია 24-წევრიანი მაკროციკლური პოლი-აზომეთინური ნაერთების (II.1-II.3) მონაწილეობით მიმდინარე კომპლექსური ნაერთების (IV.1-IV.6) სინთეზის სქემა გარდამავალი ჯგუფის მეტალთა (CoCl₂ და NiCl₂) მარილების მონაწილეობით (სქემა 7).

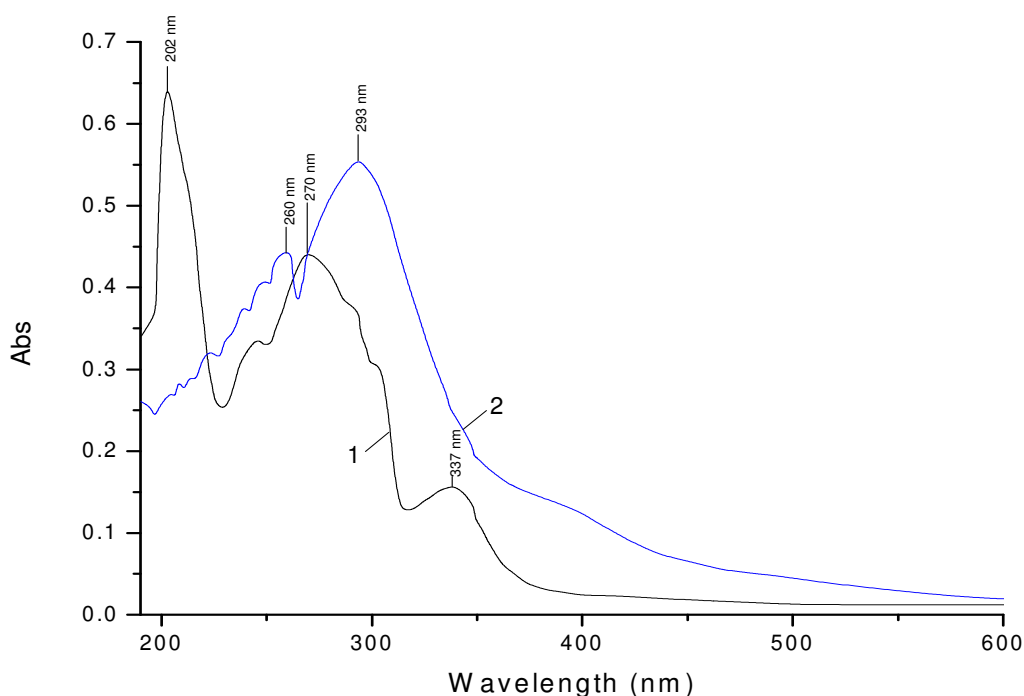


სქემა 7. მაკროციკლური აზომეთინური კომპლექსნაერთების სინთეზი და მიღებული ნაერთების IV.1- IV.6 სავარაუდო სტრუქტურები

მაკროციკლური აზომეთინური კომპლექსნაერთების სინთეზი (IV.1-IV.6) განხორციელდა ზოგადი მეთოდის მიხედვით. მაკროციკლური აზო-

მეთინური ნაერთის II.1 დიმეთილფორმამიდის ხსნარის გაცხელება 70 °C-ზე ექვიმოლური რაოდენობის კობალტის (II) ქლორიდის თანაობისას 4 სთ-ის განმავლობაში იძლევა შესაბამის კომპლექსურ ნაერთს, რომლის სარეაქციო სისტემიდან გამოყოფა წარმოებს სარეაქციო მასის წყლით განზავებით და გამოყოფილი კრისტალების გაფილტვრით. რეაქციის მიმდინარეობისას ადგილი აქვს სარეაქციო სისტემის ფერის ცვლილებას. გამოყოფილია მოწითალო ვარდისფერი კრისტალები (IV.1) (გამოსავლიანობა 68%).

კომპლექსაციის წარმატებულობაზე მეტყველებს რამდენიმე ზოგადი ფაქტი: მიღებულია შესაბამისი საწყისი აზომეთინებისაგან განსხვავებული შეფერილობის კრისტალები; სინთეზირებულ კომპლექსნაერთებს დაკარგული აქვთ ლუმინესცენციის უნარი, რაც მისი ჩახშობა მეტალთა იონებითაა განპირობებული; ახალი კომპლექსნაერთის წარმოქმნას მიუთითებს ელექტრონული შთანთქმის სპექტრი (ნახ. 8).



ნახ. 8. კომპლექსნაერთის (IV.1) ელექტრონული შთანთქმის სპექტრი

1. 24-წევრიანი მაროციკლური აზომეთინი II.1,
2. შესაბამისი მაკროციკლური აზომეთინური კომპლექსნაერთი IV.1

თუ შევადარებთ ელექტრონულ სპექტრებს ვნახავთ რომ კომპლექსაციის შემდეგ იკარგება მაკროციკლური აზომეთინისათვის დამახასიათებელი სამი ელექტრონული გადასვლა და მის ნაცვლად შეინიშნება მხოლოდ ორი გამოხატული შთანთქმის მაქსიმუმი (293 ნმ და 400 ნმ) განსხვავებულ ტალღის სიგრძეზე, რაც უდაოდ მეტყველებს ნაერთში ელექტრონების ახალ კონფიგურაციაზე რომელიც თავის მხრივ გამოწვეული უნდა იყოს კომპლექსის წარმოქმნით, კერძოდ კი, აზომეთინური აზოტის ატომების თავისუფალი ელექტრონული წყვილების დონორულ-აქცეპტორულ ბმაში მონაწილეობით. აქვე უნდა აღვნიშნოთ რომ კომპლექსნაერთებზე ჩატარებულ იქნა ტესტირება ვერცხლისნიტრატთან, რამაც დაადგინა თავისუფალი ქლორის ატომების არ არსებობა, რაც დასტურია იმისა, რომ ქლორის იონები განთავსებულია წარმოქმნილი კომპლექსების შიდა სფეროში. ელექტრონული სპექტრების და შეფერილობიდან გამომდინარე შეიძლება გამოვთქვათ ვარაუდი კომპლექსნაერთების (IV.1÷IV.6) ოქტაედრულ აღნაგობაზე, რაც მოცემულია სქემა 7-ზე.

ცხრილი. აზომეთინური კომპლექსების IV.1÷IV.6 კრისტალის ფერი და ზოგიერთი პარამეტრი

| ნაერთი (სქემა 26) | ფერი | T _ლ , °C | ხსნადობა | λ _{max} , ნმ/DMF |
|-------------------|---------------------|---------------------|----------|---------------------------|
| IV. 1 | მოწითალო ვარდისფერი | 200-210 | DMF | 293,400 |
| IV.2 | ღია მეწამული | 185-200 | DMF | 370,425 |
| IV.3 | მოწითალო ყავისფერი | 125< | DMF | 290, 380 |
| IV.4 | ყავისფერი | 260-265 | DMF | 392,450 |
| IV.5 | მოწითალო ყავისფერი | 220-230 | DMF | 375,420,530 |
| IV.6 | ღია ყავისფერი | 190< | DMF | 290,345 |

სავარაუდოდ, მაკროციკლში შემავალი აზოტის ლითონის ატომთან კოორდინირება- კომპლექსის ფორმირების დასადგენად, განხორციელდა

კომპლექსნაერთების იწ-სპექტრების შესწავლით. CoCl_2 -იანი კომპლექსნაერთის IV.1 იწ სპექტრში ჰეტეროციკლის აზოტის რხევის სიხშირე თავისუფალ (არაკოორდინირებულ) მდგომარეობაში $\approx 1560-1580 \text{ სმ}^{-1}$ ფარგლებშია. ლითონის ატომით ჰეტეროციკლის აზოტზე კოორდინირება დასტურდება სპექტრში შთანთქმის ზოლის $\approx 15-30 \text{ სმ}^{-1}$ -ით გადაადგილებით მაღალსიხშირიან უბანში. ამასთან ერთად, ადგილი აქვს ჰეტეროციკლური აზოტის თანმდევი სიხშირეების $\approx 1030-1040 \text{ სმ}^{-1}$ გადაადგილებას მაღალსიხშირიან უბანში დაახლოებით 1040 და 1050 სმ^{-1} უბანში შესაბამისად, ხოლო რაც შეეხება დეფორმაციული (C-N-C) რხევის სიხშირეს $\approx 650-675 \text{ სმ}^{-1}$ უბანში გადაადგილებულია მაღალსიხშირიან ზოლში $\approx 30 \text{ სმ}^{-1}$ -ით თავისუფალი ლიგანდის შესაბამის სიხშირესთან ($\approx 620-640 \text{ სმ}^{-1}$) შედარებით. იწ სპექტრებში გრძელტალღიან უბანში შთანთქმის ინტენსიური ზოლები $\approx 250-400 \text{ სმ}^{-1}$ ფარგლებში კომპლექსწარმოქმნილი ლითონის ატომებთან ქლორის იონების კოორდინირების დასტურია. კომპლექსნაერთების სტრუქტურის დადგენის მწირი (დიფრაქტომეტრული კვლევების გარეშე) ინფორმაციის მიუხედავად შეგვიძლია სავარაუდოდ დავასკვნათ, რომ ახალი 24-წევრიანი მაკროციკლური აზომეთინური ნაერთების ერთ-ერთი დადებითი თვისებაა კომპლექსნაერთების წარმოქმნის უნარი.

1.4. მაკროციკლური აზომეთინის II.3 ფლუორესცენტულ მარკერად გამოყენება

აზომეთინების, როგორც მეტად მნიშვნელოვანი ფიზიკურ-ქიმიური, ბიოლოგიური, თუ ტექნიკური თვისებების მქონე ნაერთების გამოყენების სფეროები მეტად მრავალრიცხოვანი და არაერთგვაროვანია. ისინი აქტიურად გამოიყენება მედიცინაში, სხვადასხვა სამეცნიერო დარგში, დიაგნოსტიკასა და წამოებაში და ა.შ. საინტერესო უნდა იყოს მათი ფლუორესცენტულ მარკერებად გამოყენებაც.

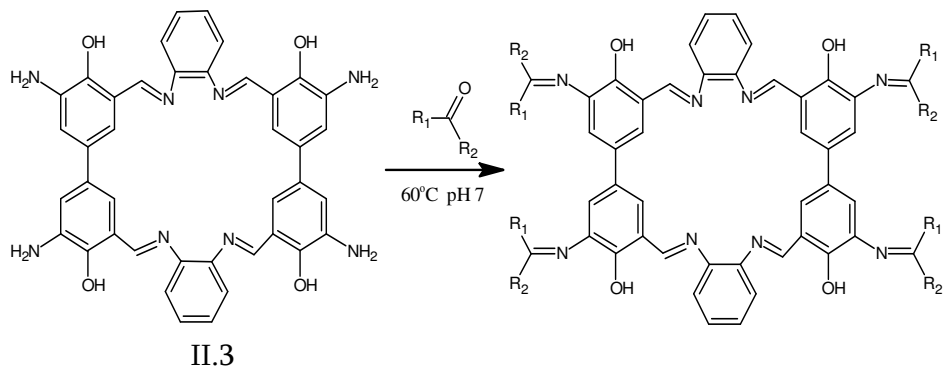
როგორც ლიტერატურიდანაა ცნობილი, მეტად რთულ ჰისტოლოგიურ ამოცანას წარმოადგენს ჰიდროქსილური, ალდეჰიდური და

კეტონური ჯგუფების შემცველი ბიომოლეკულების, მაგალითად, თიროზინის, სერინის, თრეონინის შემცველი ცილების, სტეროლებისა და ნახშირწყლების სელექტიურად მოდიფიცირება, წყალსა და სპირტხსნარებში აღნიშნული ფუნქციური ჯგუფების დაბალი რეაქციისუნარიანობის გამო. აღნიშნული პრობლემის გადაჭრა შესაძლებელია პირველადი ამინოჯგუფის შემცველი მარკერების გამოყენებით.

ცილის შესღები ფრაგმენტისა და ფლუორესცენტული მარკერის აქტიური ჯგუფის აღნაგობიდან გამომდინარე, პირობები, რომლებშიც ცილების ლუმინესცენციურ საღებრებთან ქიმიურ შეკავშირებას ატარებენ, სხვადასხვაა.

წარმოდგენილ ნაშრომში გამოიყენა სინთეზირებული 24-წევრიანი მაკროციკლურ პოლიაზომეთინის ამინოწარმოებულის II.3 ფლუორესცენტულ მარკერად კვლევა. მისი საშუალებით განხორციელდა პოლიპეპტიდური სტრუქტურის მქონე მასის ღებვა.

ცილის სუბსტრატის მარკირება განხორციელდა ოთახის ტემპერატურაზე, ნეიტრალურ არეში საღებრის (II.3) ორი კონცენტრაციის 1-1,5 %-იანი (განზ.) და 10-12 %-იანი (კონც.) სპირტხსნარის გამოყენებით, რომელიც ემატებოდა ცილას შემდეგი თანაფარდობით- ცილის ხსნარი:საღებრის ხსნარი=10:1 მთლიანად (თანდათანობით დამატებისას გამხსნელით გამოწვეული თანმდევი ცილის არათანაბარი დენატურაციის პროცესის თავიდან ასაცილებლად).



სქემა 8. 24-წევრიანი მაკროციკლური პოლიაზომეთინის II.3 კარბონილური ჯგუფის შემცველი ბიომოლეკულის მარკირება

ცილის სრული დენატურაციის მიზნით, ახდენენ ერთ-ერთი სინჯის დამატებით წყლის აბაზანაზე გაცხელებას 60 °C-მდე. საღებარისა და ცილით წარმოქმნილი შეღებილი კონიუგატი ხასიათდება მკაფიოდ გამოხატული ლუმინესცენციით ყვითელი ფერიდან მწვანეში.

შეღებილი ნიმუშის გამხსნელებით დამუშავებისას, საღებარი არ ექსტრაგირდება. მიღებული ნიმუში მდგრადია ხანგრძლივი დროის განმავლობაში.

დასკვნა

1. განხორციელებულია: 4,4'-დიჰიდროქსი-3,3'-დიფენილდიალის, 4,4'-დიჰიდროქსი-5,5'-დინიტრო-3,3'-დიფენილდიალის, 4,4'-დიჰიდროქსი-5,5'-დამინო-3,3'-დიფენილდიალის, 4,4'-დიჰიდროქსი-5,5'-დიბრომ-3,3'-დიფენილდიალის, 4,4'-დიჰიდროქსი-3,3'-დიფენილდიალ-5,5'-დისულფომჟავას კონდენსაციის რეაქცია ო-ფენილენდამონიუმის ტარტრატთან და სინთეზირებულია ახალი 24-წევრიანი მაკროციკლური პოლიაზომეთინური ნაერთები.
2. შესწავლილია 24-წევრიანი მაკროციკლური პოლიაზომეთინური ნაერთების სპექტრული თვისებები და დადგენილია რომ ულტრაისფერი სხივებით დასხივებისას, როგორც მყარ მდგომარეობაში, ისე ხსნარებში, მათ ახასიათებთ მოწითალო-იასამნისფერი ნათება და აქვს სინათლის მოლური შთანთქმის მაღალი მნიშვნელობები. შესაბამისად, ისინი წარმოადგენენ ლუმინიფორულ საღებრებს.
3. განხორციელებულია ციანურქლორიდის რგოლის მეშვეობით პოლიაზომეთინური ნაერთების იმობილიზაცია სილიკაგელის ზედაპირზე. დადგენილია, რომ მაკროციკლური პოლიაზომეთინური საღებრების სილიკაგელის ზედაპირზე იმობილიზაცია არ იწვევს

ლუმინესცენციის ჩახშობას და საშუალებას იძლევა მიღებული იქნას ჰეტეროფუნქციური ლუმინოფორული პიგმენტები.

4. სინთეზირებული კომპლექსნაერთების სტრუქტურის დადგენის მწირი (დიფრაქტომეტრული კვლევების გარეშე) ინფორმაციის მიუხედავად შეგვიძლია სავარაუდოდ დავასკვნათ, რომ ახალი 24-წევრიანი მაკროციკლური აზომეთინური ნაერთების ერთ-ერთი დადებითი თვისებაა, გარდამავალი ჯგუფის მეტალის (CoCl_2 და NiCl_2) მარილებთან, კომპლექსნაერთების წარმოქმნის უნარი.
5. სინთეზირებული ნაერთების სტრუქტურულ თავისებურებებში უკეთ გარკვევისათვის და რეაქციის პირობების ოპტიმიზაციისათვის, მოდელირების საწყის ეტაპზე შესწავლილ იქნა 4,4'-დიჰიდროქსი-3,3'-ბიფენილდიალის, ო-ფენილენდიამონიუმის ტარტრატის და სინთეზირებული მაკროციკლის (II.1) სტრუქტურების კვანტურ-ქიმიური გათვლები. ქიმიური მოდელირების პროგრამის (Chem3D) საშუალებით აგებულია მოლეკულური მოდელები.
6. 24-წევრიანი მაკროციკლური პოლიაზომეთინის ამინოწარმოებულისა და პოლიპეპტიდური სტრუქტურის მქონე მასით წარმოქმნილი შედეგილი კონიუგატი ხასიათდება მკაფიოდ გამოხატული ლუმინესცენციით ყვითელი ფერიდან მწვანეში.

დისერტაციის ძირითადი შედეგები გამოქვეყნებულია
შემდეგ შრომებში

1. ხ. თოფურია, ზ. გელიაშვილი, ნ.დონლაძე. ახალი 24-წევრიანი მაკროციკლური აზომეთინური კომპლექსნაერთები. საქართველოს ქიმიური ჟურნალი. 2012, 1(12), 13-15.
2. Topuria Kh.D., Obolashvili N.Z., Karkusashvili T. G., and Geliashvili Z. E., Novel 24-membered macrocyclic polyazomethines immobilized on silikagel/. GEORGIAN ENGINEERING NEWS. 2011, 2, 58, 123-125.
3. Топурия Х.Д., Оболашвили Н.З., Гелиашвили З.Э. Синтез новых 24-членных полиазометиновых макроциклических соединений, Georgian Engineering News, 2011, 1, 57, 112-114.
4. Elizbarashvili E., Matitaishvili T., Topuria Kh. Synthesis of Macrocyclic Polyazomethines. Journal of Brazilian Chemical Society. 2007, 18, 6, 1254-1258.

Abstract

Azomethines are well known substances. Nowadays, Azomethines chemical, biological and technical properties are precisely investigated. Azomethines are used as substrates to prepare a large number of industrial and biologically active compounds via ring closure, cycloaddition and condensation reactions between primary amines and aldehydes. Moreover, azomethines are also known to have biological activities such as antimicrobial, antifungal, antitumour and herbicides. In industry, they have a wide range of application such as dyes and pigments with luminescent properties. Azomethines are used as ligands for complexation of metal ions giving the complex compounds of rich physical, chemical and biological properties. Azomethines are also used in rubber production, liquid crystals, medicine and other fields.

For that reason, a huge number of mono- and bis-azomethines are described in the articles. Moreover, while abundant information on the reactivity and physical-chemical properties of 5-membered cyclic azomethines (oxazoles) exists, macrocyclic azomethines have not been the subject of many investigations.

Thus the synthesis of macrocyclic azomethines, bearing properties of both azomethines and macrocyclic compounds, is very interesting.

In the current work condensation reaction has been carried out between 4,4'-dihydroxy-3,3'-biphenyldial, 5,5'-dinitro-4,4'-dihydroxy-3,3'-biphenyldial, 5,5'-diamino-4,4'-dihydroxy-3,3'-biphenyldial, 5,5'-bromo-4,4'-dihydroxy-3,3'-biphenyldial, 4,4'-dihydroxy-3,3'-biphenyldial-5,5'-disulfonic acid and o-phenylenediamonium monotartrate, and based on such reactions novel 24-membered macrocyclic polyazomethine compounds have been synthesized.

Spectral properties of 24-membered macrocyclic polyazomethines have been studied and defined that these compounds belong to luminescent dyes – because of reddish-violet light emission upon UV exposure and high coefficients of molar absorption.

Aiming to synthesis of fluorescent pigments the immobilization of macrocyclic polyazomethines has been successfully carried out on the surface of silica gel preliminarily activated by cyanuric chloride. It has been defined that the immobilization does not cause fluorescence quenching.

The information for detection of synthesized complex compounds is scarce, and hence we can presume that the ability of creation of complex compounds with reaction of transitional metals and salts (CoCl_2 and NiCl_2) is positive feature of new 24-membered macrocyclic azomethines. To understand more precisely the features of synthesized compounds and in optimizing the reactivity conditions the first

stage modeling have been studied of 4,4'-dihydroxy-3,3'-biphenyldial, o-phenilendiamonium tartrates and synthesized macrocyclic structure quantum-chemical calculations. The chemical modeling program (Chem3D) has been applied to structure molecular models.

The novel 24-membered polyazomethines aminoderivatives and polypeptides structures coloured with coniugate are described with clear luminescent from yellowish to green.