

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

ხელნაწერის უფლებით

ირინე უგრეხელიძე

**Fe(III)-ის კოორდინაციული ნაერთები აზოტ- და
ჟანგბადშემცველ ორგანულ რეაგენტებთან: სინთეზი,
აღნაგობა, თვისებები და ანალიტიკური გამოყენება**

სადოქტორო პროგრამა - ქიმია

შიფრი - 0503

დოქტორის აკადემიური ხარისხის
მოსაპოვებლად წარდგენილი დისერტაციის

ავტორეფერატი

თბილისი

2018

სამუშაო შესრულებულია საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის
ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის ფაკულტეტის
ქიმიის დეპარტამენტი

სამეცნიერო თანახელმძღვანელები: პროფესორი *მაია ცინცაძე*
აკადემიკოსი *ა.მ. მაგერამოვი*

რეცენზენტები: _____

დაცვა შედგება ----- წლის "-----" -----, ----- საათზე
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ქიმიური ტექნოლოგიისა და
მეტალურგიის ფაკულტეტის სადისერტაციო საბჭოს კოლეგიის სხდომაზე,
კორპუსი -----, აუდიტორია -----
მისამართი: 0175, თბილისი, კოსტავას 69.

დისერტაციის გაცნობა შეიძლება საქართველოს ტექნიკური უნივერსი-
ტეტის ბიბლიოთეკაში, ხოლო ავტორეფერატის - ფაკულტეტის ვებ-
გვერდზე

სადისერტაციო საბჭოს მდივანი

ნაშრომის ზოგადი დახასიათება

თემის აქტუალურობა: თანამედროვე მეცნიერულ-ტექნიკურ პროგრესის მზარდი პრაქტიკული მოთხოვნების დაკმაყოფილება, ანალიზური ქიმიის ზოგადი პრობლემების გადაჭრა, საკვლევ ნივთიერებაში შემავალი ცალკეული კომპონენტების იდენტიფიკაციის და რაოდენობრივი განსაზღვრის ახალი ეფექტური მეთოდების შემუშავება მნიშვნელოვან ამოცანას წარმოადგენს.

ანალიზის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდების საერთო რიცხვს შორის საკმაოდ დიდი პრაქტიკული მნიშვნელობა ენიჭება ანალიზის ფოტომეტრულ მეთოდს, რომელიც დამყარებულია საკვლევ ნივთიერების მიერ ინფრაწითელი, ხილული და ულტრაიისფერი გამოსხივების ან შთანთქმის ინტენსივობის გაზომვაზე. ფოტომეტრულ მეთოდებს მიეკუთვნება: ატომურ-აბსორბციული ანალიზი, მოლეკულურ-აბსორბციული ანალიზი, სპექტროფოტომეტრული ანალიზი და სხვა.

ფოტომეტრულ მეთოდებს დღეისთვის ფართო გამოყენება აქვს მთის ქანებში, ჩამდინარე წყლებში, სხვადასხვა მასალებში, შენადნობებში და სხვა მეტალების განსაზღვრისთვის. ამ მეთოდების გამოყენებით ხორციელდება სამკურნალო საშუალებებისა და სუბსტანციების ანალიზი მათი იდენტურობის, სისუფთავის დასადგენად, აგრეთვე მრავალი სამკურნალო საშუალებათა ნარევების განსაზღვრისთვის, მაგალითად, როგორცაა ასპირინი და კოფეინი; კოფეინი და ამიდოპირინი; კოფეინი და ფენანტროლი და ა.შ. სპექტრულ გაზომვებს ატარებენ ხსნარებში ულტრაიისფერი სფექტროფოტომეტრიის მეთოდით.

ბუნებრივ და სამრეწველო ობიექტებში სპექტროფოტომეტრული მეთოდით რკინის შემცველობის განსაზღვრა ანალიზური ლაბორატორიების უმნიშვნელოვანეს ამოცანას წარმოადგენს.

დღეისათვის ბუნებრივი წყლების დაბინძურების პრობლემა სულ უფრო აქტუალური ხდება. რკინა წარმოადგენს ერთ-ერთ დამაბინძურებელს, რომელიც წყლის ხარისხს აუარესებს. სასმელ წყალში რკინის დასაშვები ზღვრული კონცენტრაცია $0,3 \text{ მგ/დმ}^3$ -ს წარმოადგენს, ეს კი საფრთხის მესამე კლასზე მიუთითებს. ბუნებრივ წყლებში რკინა გვხვდება, როგორც მთის ქანის დაშლის გზით, ასევე ანთროპოგენული დაბინძურებით, მეტალგადამამუშავებელი წარმოების, სოფლის მეურნეობის და სხვა ჩამდინარე წყლებით. რკინის დიდი კონცენტრაცია შეიძლება მიწისქვეშა წყლებში pH-ის დაბალი მნიშვნელობით. რკინის შემცველი წყალი 1 მგ/დმ^3 -ის ზევით გამოუსადეგარია როგორც საყოფაცხოვრებო, ასევე ტექნიკური მიზნებისთვისაც.

რკინის შემცველობის განსაზღვრა ბუნებრივ ობიექტებში ანალიზური ლაბორატორების უმნიშვნელოვანეს ამოცანას წარმოადგენს. ლიტერატურაში აღწერილია მრავალი რეაგენტი რკინის ფოტომეტრული განსაზღვრისთვის თუმცა, მიუხედავად ფართო გამოყენებისა, მათ მთელი რიგი ნაკლოვანებები აქვთ. ბევრი მათგანი, რომელიც მაღალი მგრძობელობით ხასიათდებიან, წარმოქმნიან რკინასთან შეფერილ კომპლექსებს სუსტ მჟავა არეში. რეაქციები ნაკლებად შერჩევითია. ამიტომ უმნიშვნელოვანეს ამოცანას წარმოადგენს რკინის განსაზღვრისათვის საჭირო მაღალი მგრძობელობის და სელექტიურობის მქონე რეაგენტების ძიება.

სამუშაოს მიზანი: სადისერტაციო ნაშრომის მიზანს წარმოადგენს Fe(III)-ის მიკრორაოდენობის განსაზღვრა ფოტომეტრული ანალიზით. განსაზღვრისთვის გამოიყენება სხვადასხვა კლასის ორგანული რეაგენტები. თანამედროვე ანალიზურ ქიმიაში ფართოდ გამოიყენება ის რეაგენტები, რომლებიც შეიცავენ OH-ჯგუფებს და აზოტის (-N=N-) ატომებს. ამ მიზნით შესწავლილია Fe(III)-ის კომპლექსწარმოქმნა 2,3,4-ტრიოქსიაზობენზინთან, 2,3,4-ტრიოქსი-4-ფთორაზობენზინთან, 2,3,4-ტრიოქსი-4-ბრომაზობენზინთან და 2,3,4-4-იოდოაზობენზინთან. მონახულია კომპლექსწარმოქმნის ოპტიმალური პირობები. პარამეტრების მგრძობელობისა და შერჩევითობის

გაზრდის მიზნით განსაკუთრებული ადგილი უკავია რეაგენტებიდან პიროგალოლის აზოწარმოებულებს. მათი გამოყენება საშუალებას იძლევა მოიძებნოს რკინის მიკრორაოდენობის აღმოჩენის კიდევ უფრო ქვედა ზღვარი, არსებულთან შედარებით და ანალიზური რეაქციების მაღალი შერჩევითობა, რომელიც გამოიხატება ბინარულიდან სამკომპონენტის სისტემაზე გადასვლით.

კვლევის ობიექტები და მეთოდები. აზონაერთები ერთ-ერთი საუკეთესოა რკინა(III)-ის განსაზღვრისთვის. კვლევის ობიექტად შერჩეულია პიროგალოლის აზოწარმოებულები და შესაბამისად რეაგენტი სინთეზირებულია ახალი 5 რეაგენტი - 2,3,4 ტრიოქსიაზობენზინი; 2,3,4-ტრიოქსი-4-ბრომაზობენზინი; 2,3,4-ტრიოქს-4-იოდოაზობენზინი და 2,3,4-ტრიოქს-4-ქლოროაზობენზინი, მათი შედგენილობა და აღნაგობა დადგენილია ანალიზის სხვადასხვა ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით.

სინთეზირებულია და შესწავლილია რკინა(III)-ის კომპლექსწარმოქმნა აღნიშნულ რეაგენტებთან, მონახულია კომპლექსწარმოქმნის ოპტიმალური პირობები. განსაზღვრულია კომპლექსების შთანთქმის მოლური კოეფიციენტები და მდგრადობის მუდმივები. დადგენილია ერთგვაროვან ნაერთებში მორეაგირე კომპონენტების თანაფარდობა, ასევე ბერის კანონზე დაქვემდებარების ინტერვალი. შესწავლილია გარეშე იონებისა და შემნიღბავი ნივთიერებების ზემოქმედება რკინა(III)-ის კომპლექსნაერთებზე.

კვლევის პროცესებში გამოყენებული მეთოდები: პოტენციომეტრული ტიტვრით შესწავლილ იქნა კომპლექსების მდგომარეობის მუდმივა - β , ასევე შესწავლილია დისოციაციის კონსტანტა K და დადგენილია მიღებული კომპლექსნაერთების მდგრადობა.

რეაქტივების პროტოლიტური თვისებების შესწავლისთვის განსაზღვრული იყო დისოციაციის მუდმივა. ამისათვის გამოყენებული იყო pH - მეტრული ტიტრირების, ტიტვრის მეთოდი. კონდუქტომეტრული ტიტვრის მეთოდით შესწავლილია საკვლევი ხსნარების ხვედრითი ელექტრო-

გამტარობა, რის საფუძველზეც დადგენილია კომპლექსნაერთების მდგრადობა.

მინისელექტროდიანი იონომეტრი И-130-ის საშუალებით ვაკონტროლებდით pH-ის მნიშვნელობას, გარემოს მჟავიანობას. ხსნარების ოპტიკურ სიმკვრივეს ვზომავდით სპექტროფოტომეტრ „Lambda-40“-ზე, („Perkin Elmer“ ფირმის) კომპიუტერული უზრუნველყოფით და ფოტოელექტროკოლორიმეტრი KФK-2-ზე კიუვეტში ფენის სისქით 1 სმ.

მიღებული და გამოყენებული რეაგენტების იდენტიფიკაცია ჩატარებულ იქნა ბმრ და იწ სპექტრებისა და მათი ელემენტური ანალიზის შედეგების მიხედვით. იწ სპექტრების ინტერპრეტაციისას ვყვრდნობოდით იმ ექსპერიმენტულ მონაცემებს, რომლებიც არსებობდა შთანთქმის ზოლებსა და სტრუქტურას შორის.

რეაგენტების აღნაგობის დასადგენად მოცემულ შემთხვევაში ყველაზე სანდო აღმოჩნდა ბმრ - სპექტოსკოპული მეთოდი. ბმრ სპექტრები გადაღებული იქნა ბრუკერის ფირმის სპექტროფოტომეტრზე „BRUKER - 300“ სიხშირეზე 300 (^1H) და 62.901 (^{13}C) დეიტერირებულ გამხსნელებში (D_2O , DMSO) და ტეტრამეთილსილანის - TMC შიდა სტანდარტით.

ხსნარების ხვედრით ელგამტარობას ვზომავდით „KЭЛ-1M2“ ტიპის კონდუქტომეტრზე.

გამოყენებული რეაგენტების იდენტიფიკაცია ჩატარებულ იქნა ბმრ და იწ სპექტრებისა და მათი ელემენტური ანალიზის შედეგების მიხედვით. გასუფთავების პროცესში ნივთიერებების სისუფთავის ხარისხის კონტროლს ვახდენდით მათი შუქშთანთქმის სპექტრებით და ვითვლიდით შუქშთანთქმის მოლარულ კოეფიციენტებს მაქსიმალური შუქშთანთქმის ტალღის სიგრძეზე.

ნაშრომის მეცნიერული სიახლე:

- პირველად დაფიქსირდა ბინარულიდან სამკომპლექტიან სისტემაზე გადასვლა, რომელიც შეინიშნებოდა მესამე კომპონენტების გავლენით. მოცემული კვლევა ეძღვნება რკინა(III)-ის 2,2,3,4 -

ტეტრაჰიდროქსი - 5 - ნიტროაზობენზოლთან ურთიერთქმედების სპექტროფოტომეტრული შესწავლის მესამე კომპონენტის; დიფენილ-გუანიდინის (დფგ); ტრიფენილგუანიდინის (ტფგ) და ფენანტროლინის (ტფმ) დაფენანტოლინის(ფენ) თანაობისას. დადგინდა, რომ მესამე კომპონენტის არსებობისას წარმოიქმნება სხვადასხვა ლიგანდიანი კომპლექსები. მათი მიღებისას შეინიშნება ბატაქრომული გადანაცვლება ბინარულ კომპლექსთან შედარებით, ხოლო pH გადინაცვლებს უფრო მყავა გარემოსკენ. თუბინალური კომპლექსები მდგრადია ერთი დღის განმავლობაში 60°C-მდე გაცხელებისას. სხვადასხვა ლიგანდიანი კომპლექსები მდგრადია ერთ დღეზე ხანგრძლივად და უძლებს 80°C-მდე გახურებას. უკვეთესი შედეგები დაფიქსირდა ფენანტროლინთან.

- ჩატარდა სპექტროფოტომეტრული მათოდით რკინის(III)-ის კომპლექსწარმოქმნა 2,3,4-ტრიოქსი-4-ფტორაზობენზოლით დიპირილმეთანის და მისი ჰომოლოგების თანაობისას. რეაგენტი 2,3,4-ტრიოქსი-4-ფტორაზობენზოლი სინთეზირებულია პიროგალოლოსა და 3- ფტორანილინის საფუძველზე უნდა აღინიშნოს, რომ რკინა(III)-ის მრავალ ლიგანდიანი კომპლექსები აღნიშნულ რეაგენტებთან ფლობენ ბევრად მეტ ანალიზური მახასიათებლებს, მნიშვნელოვანია მესამე კომპონეტთან: დიანტიპირილმეთანთან (დამ); დიანტიპირილპროპილმეთანთან (დაპმ) და დიანტიპირილიფენილ-მეთანთან (დაფმ) რკინის (III)-ის კომპლექსწარმოქმნის შესწავლა.

- აღმოჩნდა, რომ მათი არსებობა ბევრად აუმჯობესებს კომპლექს წარმოქმნას. შეინიშნება, რომ მრავალლიგანდიანი კომპლექსები წარმოიქმნებიან $pH=2,0-4,0$ დროს, გაზრდილია შუქშთანთქმის მოლური კოეფიციენტი და ტალღის სიგრძის დიაპაზონები რომლებიც ტოლია 414-448 ნმ, კვლევა ჩატარდა ცდების განსაკუთრებული დაკვირვების საფუძველზე (რეაგენტი+მესამე კომპონეტი). დადგინდა, რომ კომპლოქსწარმოქმნა ხდება მყისიერად, გამოირჩევა მდგომარეობით.

თუ Fe(III)-R-დაფმ და Fe(III)-R-დაპმ კომპლექსები მდგრადია ორი საათის განმავლობაში 60°C-ზე, აღმოჩნდა, რომ კომპლექსი Fe(III)-R-დამ მდგრადია ერთ დღე-ღამეზე მეტ ხანს და უძლებს 80°C-ს.

- ჩატარებულია სპექტროფოტომეტრული კვლევა 2,3,4-ტოქსი-4 ქლორაზობენზოლით ჰიდროფობური ამინების თანაობისას პიროგალოლის საფუძველზე სინთეზირებულია 2,3,4-ტოქსი-4 ქლორაზობენზოლი. შესწავლილ იქნა გავლენა (პაპ); დიბაზოლის (დიბ); უროტროპინის (ურ) რკინა(III)-ის კომპლექსწარმოქმნაზე H₃R-თან როგორც მესამე კომპონენტი, აღნიშნული რეაგენტის შუქმანთქმის სპრექტების შესწავლამ აჩვენა, რომ 200-დან-750 ნმ ტალღის დიაპაზონში შეინიშნება რეაგენტის მაქსიმალური შუქმანთქმა ორი მაქსიმუმითდა რეაგენტი იმყოფება ორ ტაუტომეტრულ ფორმაში, როცა pH=3. დადგინდა, რომ ბინარულ და შერეულლიგანდიანი კომპლექსწარმოქმნა ხდება მყისიერად, ბინარული კომპლექსი მდგრადია სამი საათის განმავლობაში 60°C-ზე, ხოლო შერეულლიგანდნი კომპლექსე ბის ხანგრძლივობა არის ორი დღე 80°C-ზე. კვლევამ აჩვენა, რომ როცა pH=3 კომპლექსები Fe(III)-R-(პაპ); Fe(III)-R-(დიბ); Fe(III)-R-(ურ) არიან მდგრადები კომპონენტთა თანაფარდობა ბინარულისთვის 1:2; შერეულ ლიგანდისთვის 1:2:1.

ნაშრომის პრაქტიკული ღირებულება: სადისერტაციო ნაშრომს აქვს თეორიული და პრაქტიკული მნიშვნელობა, ვინაიდან რკინის განსაზღვრის უფრო ზუსტი, მგრძნობიარე და მაღალი შერჩევითობის მქონე ფოტომეტრული მეთოდების შემუშავება ძალიან აქტუალურია ანალიზურ ქიმი-აში. ამიტომ რკინ ა(III)-ის პიროგალოლის აზოწარმოებულებთან კომპლექს-წარმოქმნის შესწავლა იწვევს პრაქტიკულ ინტერესს. ლიტერატურაში აღწერილია რკინის (III) ფოტომეტრული მეთოდით განსაზღვრის მრავალი მეთოდიკა, თუმცა ამ მეთოდების უმრავლესობა არახელსაყრელია. აღწე-რილია მრავალი რეაგენტი. ბევრი მათგანი მაღალი მგრძნობელობით ხასი-

ათდება, წარმოქმნის რკინა(III)-თან შეფერილ კომპლექსნაერთებს სუსტ მჟავა არეში, მაგრამ რეაქციები ნაკლებ შერჩევითია.

უმნიშვნელოვანეს ამოცანას წარმოადგენს რკინა(III)-ის განსაზღვრისთვის საჭირო მაღალი მგრძობელობის და სელექტიურობის მქონე რეაგენტის მოძიება სუსტ მჟავა არეში.

ანალიზური პარამეტრების მგრძობელობის და შერჩევითობის გაზრდის მიზნით გამოყენებულ იქნა პიროგალოლის აზოწარმოებულები. მათი გამოყენების საშუალებით შესაძლებელი გახდა რკინის აღმოჩენის ქვედა ზღვარის კიდევ უფრო შემცირება არსებულთან შედარებით. უნდა აღინიშნოს, რომ მესამე კომპონენტის არსებობა მნიშვნელოვნად ზრდის კომპლექსის მდგრადობას, ხანგრძლიობას, სელექტიურობას, რეაქციის შერჩევით უნარიანობას, რაც საშუალებას გვაძლევს გამოვიყენოთ შემუშავებული მეთოდიკა რკინა(III)-ის ფოტომეტრული განსაზღვრისთვის მრავალლიგანდიანი კომპლექსების სახით.

ნაშრომის აპრობირება: დისერტაციის ძირითადი შინაარსი მოხსენიებული იყო საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის ფაკულტეტის ყოველწლიურ სამეცნიერო სესიებზე (2015-2018 წ) საერთაშორისო სამეცნიერო კონფერენციებსა და სიმპოზიუმზე. უნივერსიტეტს 100 წლისთავისადმი მიძღვნილი სიმპოზიუმზე.

პუბლიკაციები: სადისერტაციო ნაშრომის შედეგები წარმოდგენილია სტატიების სახით შესაბამის სამეცნიერო ჟურნალებში და თეზისებით ადგილობრივ და საერთაშორისო კონფერენციებში. წარმოდგენილია სამი სტატია და ოთხი თეზისი.

სამუშაოს მოცულობა. დისერტაციის სრული მოცულობა შეადგენს ნაბეჭდ გვერდს. ნაშრომი შეიცავს რეზიუმეს (ორ ენაზე), შინაარსს, ცხრილებს, ნახაზებს, სურათების ნუსხას, შესავალს, 4 თავს, და 125 ლიტერატურულ ნუსხას.

I. ლიტერატურის მიმოხილვა

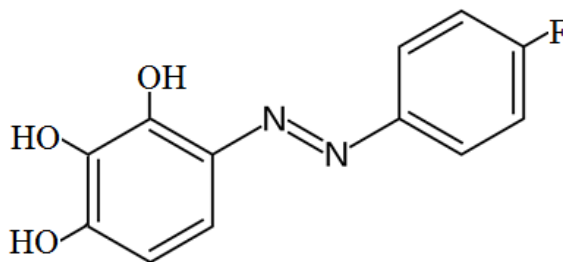
ლიტერატურის მიმოხილვა მოიცავს ინფორმაციას მონაცემების ანალიზის შესახებ, რომელიც გვიჩვენებს, რომ რკინა (III)-ის ფოტომეტრიული განსაზღვრის მარტივი და ექსპრესიული მეთოდების დამუშავება, რომლებიც გამოირჩევიან მაღალი მგრძობელობით, სელექციულობით, სიზუსტით და სხვა ქიმიურ - ანალიზური თვისებებით, წარმოადგენს ერთ-ერთ ყველაზე აქტუალურ ამოცანას ანალიზურ ქიმიაში. ვინაიდან შერეულიგანდებიანი კომპლექსების წარმოქმნას ჩვეულებრივ მივყავართ განსაზღვრის სელექციურობის გაზრდასთან, ამიტომ სხვადასხვა კლასის მესამე კომპონენტების გამოყენებით რკინა(III) - ის ფოტომეტრიული განსაზღვრისთვის შესაძლებელია დამუშავდეს მეთოდები მაღალი ანალიზური პარამეტრებით.

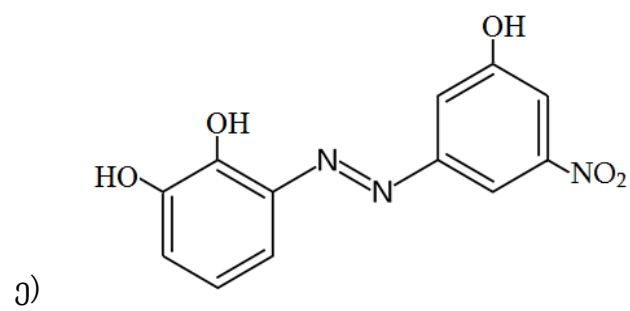
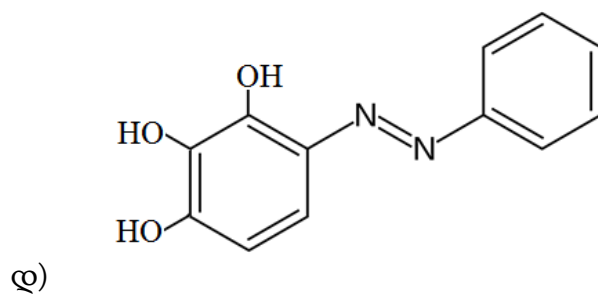
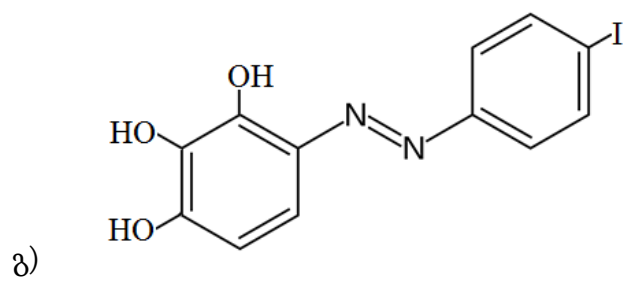
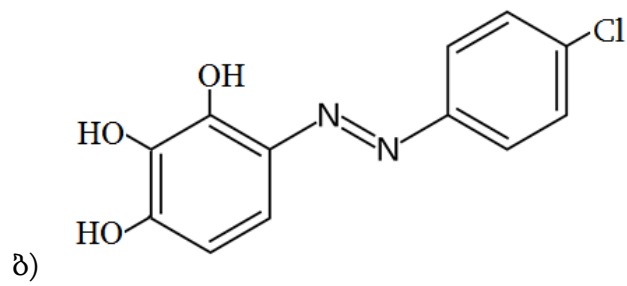
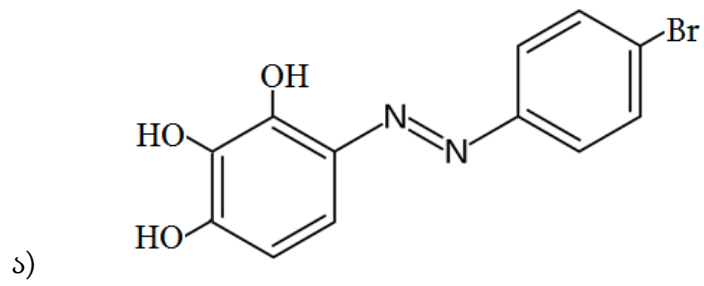
2. ექსპერიმენტული ნაწილი

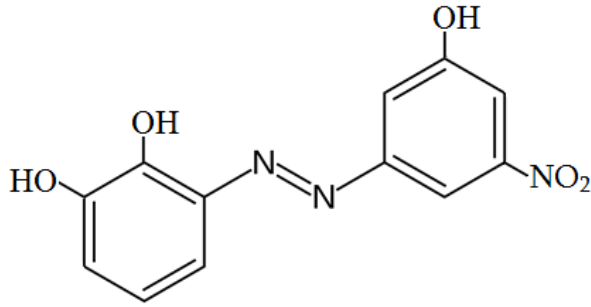
2.1. ხსნარებისა და რეაგენტების იდენტიფიკაცია

ექსპერიმენტისთვის, ნაშრომში გამოყენებული იყო პიროგალოლის საფუძველზე სინთეზირებული ექვსი რეაგენტი: 2,3,4-ტრიოქსი-4'-ფტორ-აზობენზოლი; 2,3,4-ტრიოქსი-4'-ბრომაზობენზოლი; 2,3,4-ტრიოქსი-4'-ქლორაზობენზოლი; 2,3,4-ტრიოქსი-4'-იოდაზობენზოლი; 2,3,4-ტრიოქსი-4'-აზობენზოლი და 2,2',3,4'-ტეტრაჰიდროქსი-5'-ნიტრაზობენზოლი.

აღნიშნული რეაგენტების პირობითი აღნიშვნები, ფორმულები, აღნაგობა და მოკლე დასახელება მოცემულია სურათი 1-ზე.







3)

სურათი 1. ა) 2,3,4-ტრიოქსი-4'-ფტორაზობენზოლი; ბ) 2, 3, 4-ტრიოქსი-4'-ბრომაზობენზოლი; გ) 2,3,4-ტრიოქსი-4'-ქლორაზობენზოლი; დ) 2,3,4-ტრიოქსი-4'-იოდაზობენზოლი; ე) 2,3,4-ტრიოქსი-4'-აზობენზოლი;ვ) 2,2'3,4'-ტეტრაჰიდროქსი-5'-ნიტრაზობენზოლი.

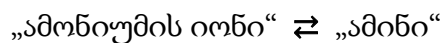
მესამე კომპონენტად ვიყენებდით ჰიდროფობური ამინების ხსნარებს - დიანტიპირილმეთანი (დამ), დიანტიპირილპროპილმეთანი (დაპმ), დიანტიპირილფენილმეთანი (დაფმ), ფენანტროლინი (ფენ), α, α' -დიპირიდინი (α, α' -დპ), დიფენილგუანიდინი (დფგ), ტრიფენილგუანიდინი (ტფგ), პაპავერინი (პაპ), დიბაზოლი(დიბ), უროტროპინი(ურ), რომლებსაც ვამზადებდით მათი შესაბამისი წონაკების ეთანოლისა და ეთანოლ-წყალის (7:3) ნარევებში გახსნით.

2.2. რეაგენტების სინთეზი

პიროგალოლის აზონაერთების მიღების ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი ეტაპი იყო სუფთა პიროგალოლის მიღება.

აზორეაგენტების სინთეზი მიმდინარეობდა ორი ეტაპად:

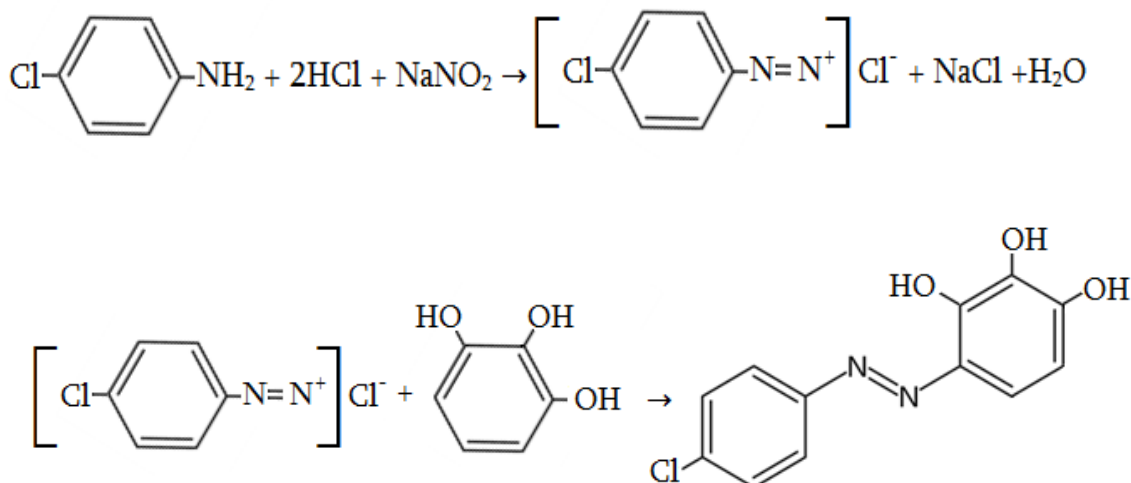
პირველი ეტაპი - ამინების დიაზოტირება: ანილინი; H-F ანილინი; H-Cl ანილინი; H-Br ანილინი; H-I ანილინი; H-NO₂ ანილინი. დიაზოტირების პროცესში ხსნარს უნდა ქონოდა მჟავა რეაქცია, რადგან pH-ის მაღალი მნიშვნელობისას წონასწორობა:



გადაინაცვლებს თავისუფალი ფუძის მხარეს, რომლებიც გაცილებით უფრო ძნელად იხსნება წყალში დაამ დროს დიაზოტიტებული ფორმის აგენტების რეაქციისუნარიანობა გადადის არააქტიურ ფორმაში.

მეორე ეტაპი - აზოშეუღლების მეორე ეტაპზე დიაზონაერთები რეაქციაში შედიან პიროგალოლთან. აზოშეუღლების რეაქციის ჩატარების პირობები მნიშვნელოვნადაა დამოკიდებული აზონაერთების აღნაგობაზე.

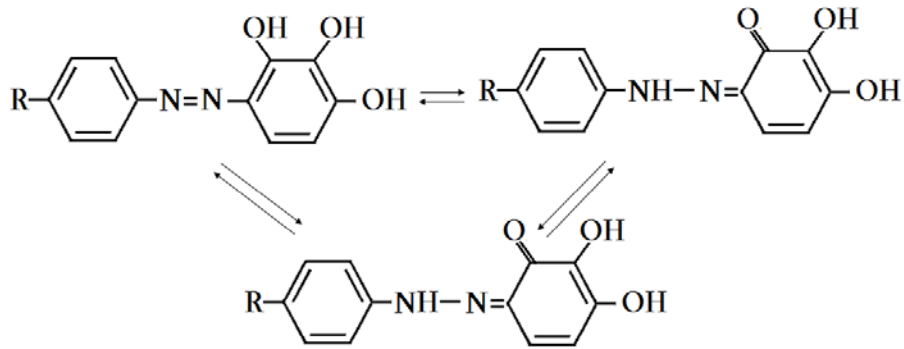
2.3. 2,3,4-ტეტრაოქსი-5'-ქლორაზობენზოლის სინთეზი. H-Cl ანილინის დიაზოტირების და 2,3,4-ტეტრაოქსი-5'-ქლორაზობენზოლის მიღების რეაქცია შეგვიძლია გამოვსახოთ შემდეგიანტოლებით:



ანოლოგიურად იქნა სინთეზირებული რეაგენტები: 2,3,4-ტრიოქსი-5' ფტორაზობენზოლი (გამოსავალი 65,6%); 2,3,4-ტრიოქსი-5' ბრომაზობენზოლი (გამოსავალი 65,6%); 2,3,4-ტრიოქსი-5' იოდაზობენზოლი (გამოსავალი 65,6%) და 2,3,4-ტეტრაოქსი-5' ნიტრაზობენზოლი (გამოსავალი 65,8%)

2.4. სინთეზირებული რეაგენტების შუქშთანთქმის სპექტრები.

ცნობილია, რომ პიროგალოლის საფუძველზე მიღებული ნაერთები ხსნარებში არსებობენ ორი ტაუტომერული აზო- და ქინონჰიდრაზონული ფორმით. მაქსიმალური შუქშთანთქმატალღის სიგრძის მცირე მნიშვნელობებისას (200-325) ახასიათებს ქინონჰიდრაზონულ ფორმებს, ხოლო ტალღის სიგრძის მაღალი მნიშვნელობები (325 – 400) აზო- ფორმებს.



2.5. სინთეზირებული ნაერთების დისოციაციის მუდმივას განსაზღვრა. რეაქტივების პროტოლიტური თვისებების შესწავლისთვის განსაზღვრული იყო ათი დისოციაციის მუდმივა. ამისათვის გამოყენებული იყო pH-მეტრული ტიტრირების მეთოდი.

მჟავების $\lg K_{\text{დის.}}$ გამოთვლებს ვახდენდით შემდეგი განტოლებების გამოყენებით:

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

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

$$K_3 = \frac{[H^+][(\alpha - 2)C_R + [H^+] - [OH^-]]}{(3 - \alpha)C_R - [H^+] + [OH^-]}$$

სადაც, $[H^+]$ - წყალბად - იონის წონასწორული კოეფიციენტი;

$[OH^-]$ - ჰიდროქსილ - იონის წონასწორული კოეფიციენტი;

C_R - რეაქტივის საერთო კონცენტრაცია;

α - ნეიტრალიზაციის წერტილი.

2.6. რეაგენტების იწ სპექტრები. მიღებული რეაგენტების იდენტიფიკაციისთვის ვიყენებდით იწ სპექტროსკოპულ მეთოდს. რეაგენტების სპექტრებში არის ფართო ინტენსიური შთანთქმის ზოლები $3500-3450 \text{ სმ}^{-1}$ და $1270-1220 \text{ სმ}^{-1}$ ზღვრებში. პირველი მათგანი მიეკუთვნება ბენზოლის ბირთვის OH - ჯგუფების ვალენტურ, ხოლო მეორე დეფორმაციულ რხევებს. არომატული ბირთვის არსებობას ადასტურებს შთანთქმის ზოლები 3030

სმ⁻¹-ზე. გარდა ამისა, რეაგენტების სპექტრებში დაკვირვებაშთანთქმის ზოლები 1610-1595 სმ⁻¹; 1510-1500 სმ⁻¹; 764-734 სმ⁻¹ და 714-700 სმ⁻¹ ზღვარში, რომლებიც ასევე მიეკუთვნებიან ბენზოლის ბირთვის.

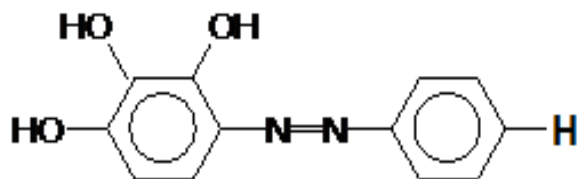
2.7. რეაგენტების ბმრ სპექტრები. რეაგენტების აღნაგობის დასადგენად მოცემულ შემთხვევაში ყველაზე სანდო აღმოჩნდა ბმრ - სპექტოსკოპული მეთოდი. სინთეზირებული რეაგენტების აღნაგობის დადგენის მიზნით გადავიღეთ მათი ¹H და ¹³C ბმრ სპექტრები. რეაგენტების ბმრ სპექტრების ზუსტი ინტერპრეტაციისთვის გადაღებულ იქნა ¹H და ¹³C ბმრ სპექტრები, სიხშირეზე 300 (¹H) და 62.901(¹³C) ჰც დეიტერირებულ გამხსნელებში (D₂O, DMSO) და ტეტრამეთილსილანის - TMC შიდა სტანდარტით.

3. კვლევის შედეგები და მათი განსჯა

3.1. პიროგალოლის აზოწარმოებულებთან Fe(III)-ის კომპლექსნაერთების კვლევა

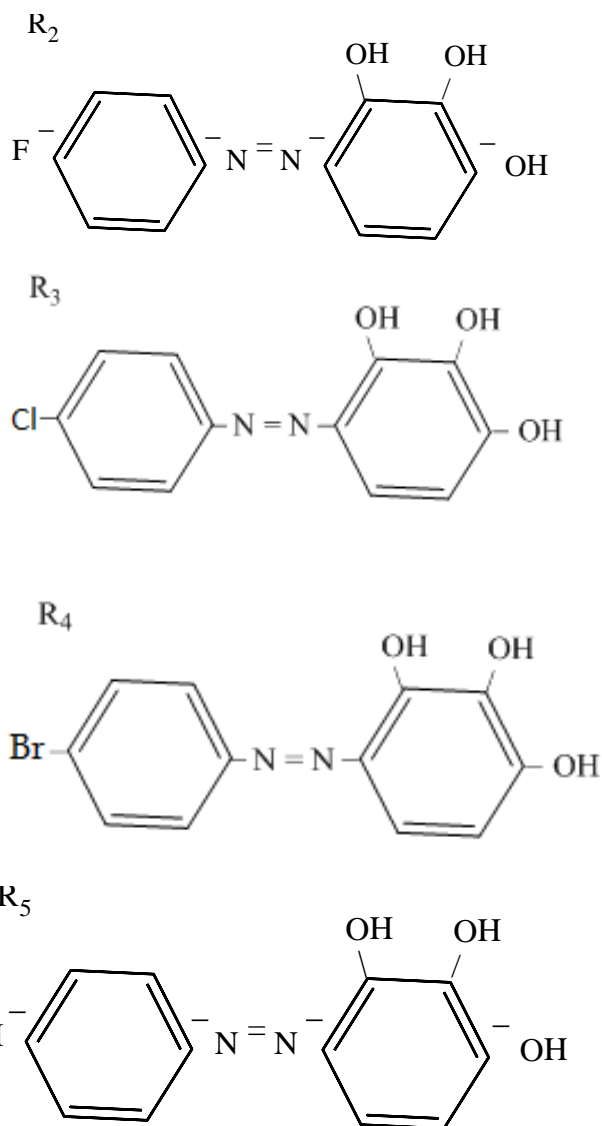
პარამეტრების მგძნობელობისა და შერჩევითობის გაზრდის მიზნით რეაგენტებიდან განსაკუთრებული ადგილი უკავია პიროგალოლის აზოწარმოებულებს. მათი გამოყენება საშუალებას იძლევა მოიძებნოს რკინის მიკრორაოდენობის აღმოჩენის კიდევ უფრო ქვედა ზღვარი, არსებულთან შედარებით და ანალიზური რეაქციების მაღალი შერჩევითობა, რომელიც გამოიხატება ბინარულიდან სამკომპონეტური სისტემაზე გადასვლით.

3.1.1. რეაგენტის 2,3,4-ტრიოქსიაზობენზინის სინთეზი და აღნაგობა. რეაგენტი 2,3,4-ტრიოქსიაზობენზინი სინთეზირებულია ცნობილი მეთოდით, მისი შედგენილობა და აღნაგობა დადგენილია ანალიზის სხვადასხვა ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდით.



სურათი 5. რეაგენტი 2,3,4-ტრიოქსიაზობენზინის სტრუქტურა

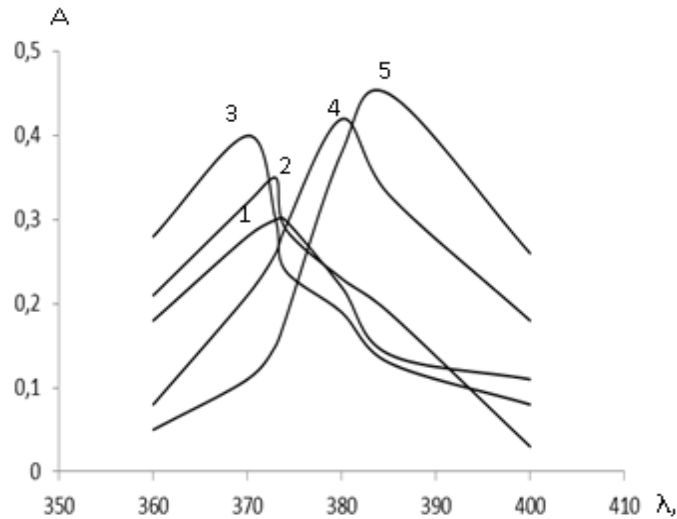
სინთეზირებულ რეაგენტთან F⁻, Cl⁻, -Br, და -I- ის იონების ჩანაცვლების საფუძველზე მიღებულია რეაგენტები (R₂, R₃, R₄)



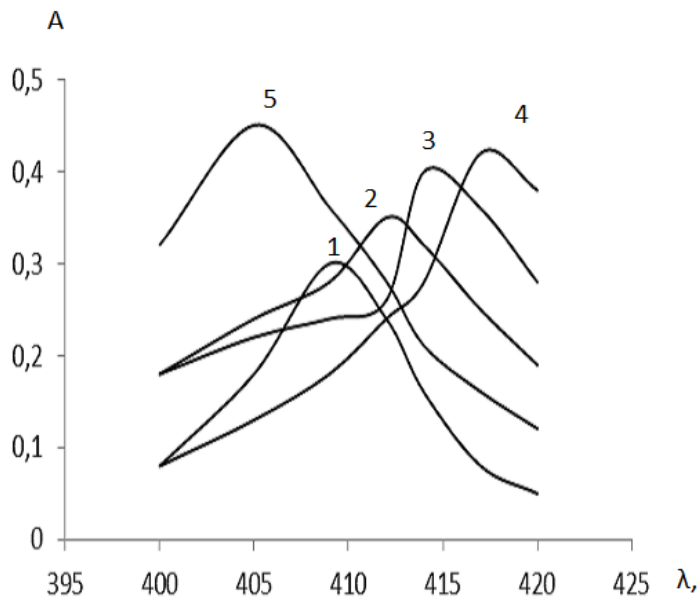
სურათი. რეაგენტების 2,3,4-ტრიოქსი-4-ქლორაზობენზინთან (R₁), 2,3,4-ტრიოქსი-4-ფტორაზობენზინთან (R₂), 2,3,4-ტრიოქსი-4-ბრომაზობენზინთან (R₃) და 2,3,4-4-იოდაზობენზინთან (R₄) სტრუქტურა

3.1.2. სინთეზირებული რეაგენტის 2,3,4-ტრიოქსიაზობენზინის სპექტროფოტომეტრული კვლევა. სინთეზირებული რეაგენტი რკინასთან წარმოქმნის შეფერილ კომპლექსს. კომპლექსწარმოქმნის დამოკიდებულების შესწავლამ გარემოს მჟავიანობასთან აჩვენა, რომ ბინარული კომპლექსის მაქსიმალური გამოსავალი შეინიშნება, როცა pH=4 ($\lambda_{\text{მაქს}}=409$ ნმ) შესაბამისად, ხოლო რეაგენტის მიერ მაქსიმალური სინათლის შთანთქმავლინიშნა, როცა

pH=4 ($\lambda_{max}=372$ ნმ). იზომოლარული სერიის, სტარიკ-ბარბანელის მიახლოებითი გამოსავლიანობის და წონასწორობის გადანაცვლების მეთოდებით დადგენილ იქნა მიღებული შეფერილი ნაერთების შედგენილობა და თანაფარდობა რადიკალთან. კვლევის შედეგად აგებულ იქნა მაგრადული-რებელი გრაფიკები და განსაზღვრულ იქნა კონცენტრაციის დიაპაზონები.



სურათი 7. რეაგენტთა ხსნარების შთანთქმის სპექტრები შესაბამისი სისტემების pH-ის ოპტიმალური მნიშვნელობისას 1.R₁;2.R₂ 3.R₃; 4.R₄;5.R₅.
 $C=1 \cdot 10^{-3}M$; $C_{r,1,2,3,4,5}=1 \cdot 10^{-3}M$;



სურათი 8. რკინა(III)-ის რეაგენტთან კომპლექსების შთანთქმის სპექტრები შესაბამისი სისტემების pH-ის ოპტიმალური მნიშვნელობისას.1. Fe-R₁; 2.Fe-R₂; 3.Fe-R₃; 4.Fe-R₄; 5.Fe-R₅ $C=1 \cdot 10^{-3}M$; $C_{r,1,2,3,4,5}=1 \cdot 10^{-3}M$; $\lambda -40$, $l=1$ სმ, ფონი-H₂O.

ცხრილი 2. სინთეზირებული რეაგენტების (R₁-R₅) ძირითადი ფოტომეტრული მახასიათებლები

სინთეზირებული რეაგენტი	$\Lambda_{\text{მავს}}, \text{ნმ}$	$\lambda_{\text{R}}, \text{ნმ}$	pH	Fe:R	$\epsilon \times 10^{-3}$	Ig β	ბერის კანონზე დაქვემდებარების ინტერვალ მკგ/მლ
ტაბ(R ₁)	409	372	3	1:2	6,4±0,01	6,72±0,05	0,45-5,38
ტკაბ(R ₂)	412	370	3	1:2	7,6±0,01	6,63±0,06	0,45-3,58
ტფაბ(R ₃)	414	367	4	1:2	7,2±0,01	6,78±0,04	0,45-3,58
ტბაბ(R ₄)	417	379	4	1:2	8,6±0,01	6,88±0,06	0,22-2,74
ტიაბ(R ₅)	405	384	5	1:2	10,4±0,01	6,97±0,05	0,22-2,74

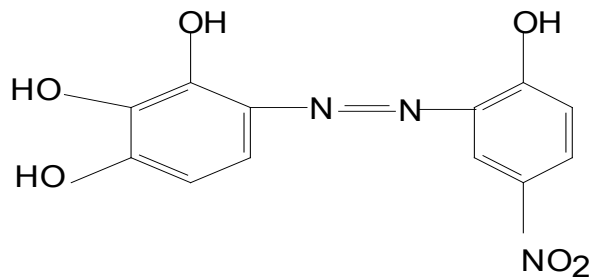
3.1.3. სინთეზირებულ რეაგენტებზე გარეშე იონების და შემწილბავი ნივთიერებების გავლენა. შესწავლილ იქნა გარეშე იონების და შემწილბავი ნივთიერებების გავლენა პიროგალოლის საფუძველზე სინთეზირებულ რეაგენტსა - და რკინა(III)-ის კომპლექსწარმოქმნაზე.

ცხრილი 3. რკინა (III)-ის იონებთან გარეშე ნივთიერებების დასაშვები მნიშვნელობები ბინალურ კომპლექსებში განსაზღვრისას (ცდომილება 5%)

იონი ან ნივთიერება	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
ტუტე ლითონები	1100	1360	1210	1200	1180
Ca(II)	560	670	615	630	620
Mg(II)	545	655	610	630	615
Ba(II)	790	820	800	810	505
Cu(II)	170	205	180	180	150
Co(II)	425	450	405	420	400
Ni(II)	510	540	490	480	470
Zn(II)	720	750	710	710	680
Pb(II)	280	310	270	275	250
Mn(II)	470	500	465	460	450
Be(III)	250	280	260	250	235
Cr(III)	150	170	140	140	120
Cd(II)	150	155	130	145	120
Mo(VI)	28	45	30	25	23
W(VI)	220	245	200	205	190
F-	160	170	150	150	135
ლიმონის მჟავა	40	40	30	30	25
ღვინის მჟავა	14	20	15	15	13

3.2. პიროგალოლის და 2-ოქსი-5-ნიტროამინის საფუძველზე სინთეზირებულ 2,2',3,4-ტეტრაჰიდროქსი-5'-ნიტროაზობენზოლთან Fe(III)-ის კომპლექსწარმოქმნის კვლევა

პიროგალოლის და 2-ოქსი-5-ნიტროამინის საფუძველზე სინთეზირებულია 2,2',3,4-ტეტრაჰიდროქსი-5'-ნიტროაზობენზოლთან რეაგენტი მეთოდიკით [1], მისი შედგენილობა და აღნაგობა დადგენილია ანალიზის სხვადასხვა ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდით.



სურათი 9. 2,2',3,4-ტეტრაჰიდროქსი-5'-ნიტროაზობენზოლი

დადგენილია, რომ პიროგალოლის აზოჩამნაცვლებლების გამოყენებისას არაორგანული იონების ფოტომეტრული განსაზღვრისას იზრდება არა მარტო მგრძობელობა, ამავე დროს, ზოგიერთ შემთხვევაში განსაზღვრის არჩევითობაც. მოცემული კვლევა მიეძღვნა რკინის 2,2',3,4-ტეტრაჰიდროქსი-5'-ნიტროაზობენზოლთან ურთიერთქმედების სპექტროფოტომეტრულ შესწავლას დიფენილგუანიდინის (დფგ), ტრიფენილგუანიდინის (ტფგ) და ფენანტროლინის (ფენ) თანაობისას. სპექტროფოტომეტრული მეთოდით შესწავლილია პიროგალოლის და 2-ოქსი-5-ნიტროამინის საფუძველზე სინთეზირებულ აზონაერთებთან რკინის (III) კომპლექსწარმოქმნა.

შესწავლილია მესამე კომპონენტის გავლენა ბინარული კომპლექსების კომპლექსწარმოქმნაზე.

3.2.1. Fe(III)-ის კომპლექსწარმოქმნა პიროგალოლის და 2-ოქსი-5-ნიტროამინის საფუძველზე სინთეზირებულ 2,2',3,4-ტეტრაჰიდროქსი-5'-ნიტროაზობენზოლთან მესამე კომპონენტის თანაობისას. დადგინდა, რომ მესამე კომპონენტების არსებობისას (ფენ, დფგ, ტფგ) წარმოიქმნება სხვადასხვა ლიგანდებიანი კომპლექსები. მათი მიღებისას შეინიშნება ბატო-

ქრომული გადანაცვლება ბინარული კომპლექსის სპექტრთან შედარებით, ხოლო კომპლექსწარმოქმნის ოპტიმალური pH გადაინაცვლებს უფრო მჭავა გარემოსკენ pH=1 (ფენ), pH=2 (დფგ, ტფგ). კომპლექსების მიერ მაქსიმალური სინათლის შთანთქმაშეინიშნება 413 ნმ Fe(III)-R-დფგ-სთვის, 411 ნმ Fe(III)-R-ტფგ-სთვის და 417 ნმ Fe(III)-R-ფენ-სთვის. Fe(III)-R ბინარული კომპლექსის გამოსავალი მაქსიმალურია, როცა რეაგენტის (R) კონცენტრაციაა $8 \cdot 10^{-5} M$; ხოლო სხვადასხვა ლიგანდიანი კომპლექსებისთვის - Fe(III)-R-დფგ $8 \cdot 10^{-5} M$ და $4,8 \cdot 10^{-5} M$ დფგ, Fe(III)-R-ტფგ $8 \cdot 10^{-5} M$ და $5,2 \cdot 10^{-5} M$ ტფგ; Fe(III)-R-ფენ $8 \cdot 10^{-5} M$ და $4 \cdot 10^{-5} M$ ფენ.

კომპლექსების შთანთქმის მოლური კოეფიციენტები გაანგარიშებულია ნაჯერობის მრუდიდან. კვლევის შედეგად აგებულ იქნა დაგრაფირებული გრაფიკები და განსაზღვრულ იქნა საკვლევი ხსნარების კონცენტრაციების დიაპაზონები, ინტერვალები, სადაც დაცულია ბერის კანონი.

ცხრილი 4. რკინა (III)-ის კომპლექსწარმოქმნის ძირითადი ფოტომეტრული მახასიათებლები მესამე კომპონენტების თანაობისას

კომპლექსური ნაერთები	pH _{ობ}	λ _{ობ}	Δλ	ε·10 ⁻³	კომპონენტების თანაფარდობა	გრად.გრაფიკის სწორხაზოვნობის ინტერვალი მკგ/მლ
Fe(III)-R	4	405	30	4,70±0,01	1:1	0,90-5,38
Fe(III)-R-დფგ	2	413	38	6,20±0,01	1:1:1	0,45-3,58
Fe(III)-R-ტფგ	2	411	36	6,90±0,01	1:1:1	0,45-3,58
Fe(III)-R-ფენ	1	417	42	8,6±0,01	1:1:1	0,22-2,74

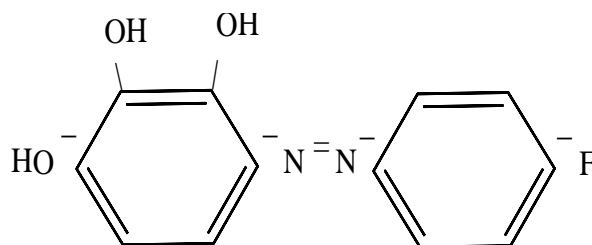
3.2.2. Fe (III)-ის სინთეზირებულ რეაგენტებზე გარეშე იონების და შემნიღბავი ნივთიერებების გავლენა. გარე იონების გავლენის შესწავლამ რკინის განსაზღვრაზე ბინარული და სხვადასხვა ლიგანდიანი კომპლექსების სახით აჩვენა, რომ მესამე კომპონენტების თანაობისას საგრძნობლად მატულობს რეაქციის შერჩევითობა (ცხრ. 5).

ცხრილი 5. Fe (III)-ის სინთეზირებულ რეაგენტებზე გარეშე იონების და შემნილბავი ნივთიერებების გავლენა.

იონი ან ნივთიერება	Fe(III)-R	Fe(III)-R-დფვ	e-(III)-R-ტფვ	Fe(III)-R-ფენ	ბისაცეტილაცეტონ- ეთილენდიამინი	ო-ფენანტროლინი
ტუტე მეტალები	920	1640	1620	1710		500
Ca(II)	480	690	695	825	200	500
Mg(II)	435	640	680	720		
Ba(II)	690	810	840	920	200	
Cu(II)	80	140	165	260		
Co(II)	310	445	463	505		
Ni(II)	420	500	480	525	30	2
MoO ²⁻⁴	15	27	25	80		
WO ²⁻⁴	170	205	190	255		
F ⁻	140	270	280	315	250	5
ლიმონმჟავა	20	45	40	80		
ღვინის მჟავა	4	20	35	60	30	

3.3. Fe(III)-ის კომპლექსწარმოქმნის შესწავლა 2,3,4 ტრიოქსი-4'-
ფთორაზობენზოლით, დიანტიპირილმეთანის და მისი
ჰომოლოგების თანაობისას

გამოყენებული რეაგენტი 2,3,4-ტრიოქსი-4'-ფთორაზობენზოლი სინ-
თეზირებული პიროგალოლისა და 3-ფთორანილინის საფუძველზე. შედგე-
ნილობა და აღნაგობა სინთეზირებული ნაერთებისა დადგენილია ელემენ-
ტური ანალიზის მეთოდით იწ და ბმრ სპექტროსკოპით.

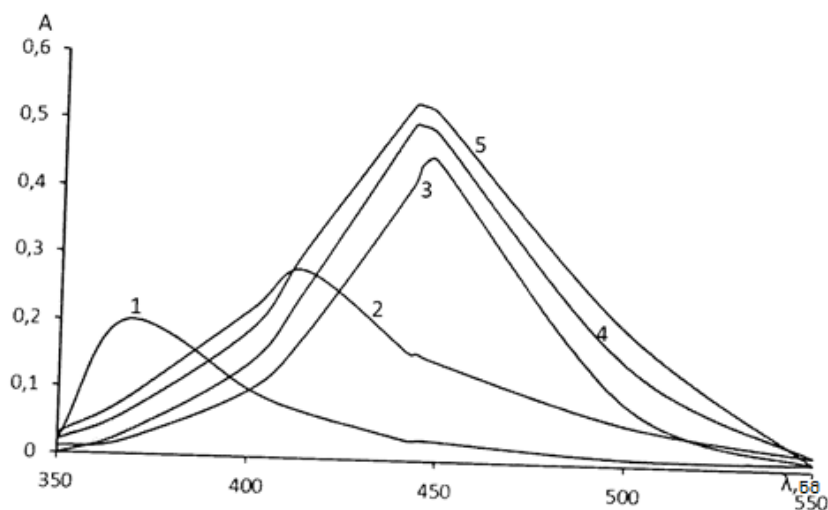


სურათი 10. რეაგენტ 2, 3, 4-ტრიოქსი-4'-ფთორაზობენზოლის აღნაგობა

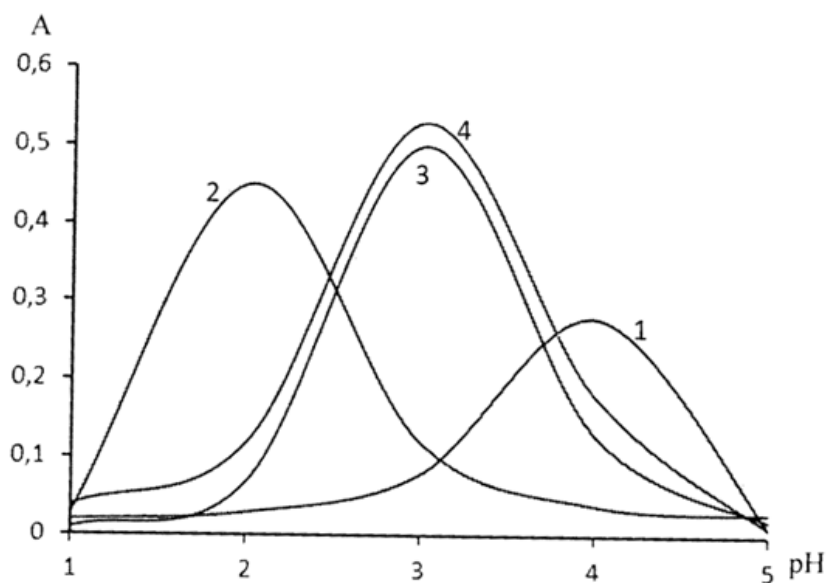
Fe(III)-ის მრავალლიგანდიანი კომპლექსები აღნიშნულ რეაგენტებთან ფლობენ ბევრად მეტ ანალიზურ მახასიათებლებს. აქედან გამომდინარე, აქტუალურად ითვლება, Fe(III)-ის კომპლექსწარმოქმნის შესწავლა 2, 3, 4-ტრიოქსი-4'-ფთორობენზოლით.

3.4. დიანტიპირილმეთანის და მისი ჰომოლოგების გავლენა Fe(III)-R სისტემის ქიმიურ-ანალიზურ თვისებებზე. გამოყენებული რეაგენტი 2,3,4-ტრიოქსი-4'-ფთორობენზოლი სინთეზირებული პიროგალოლისა და 3-ფთორანილინის საფუძველზე. შედგენილობა და აღნაგობა სინთეზირებული ნაერთებისა დადგენილია ელემენტური ანალიზის მეთოდით იწ და ბმრ სპექტროსკოპით. კომპლექსწარმოქმნის შესწავლის მიზნით გამოყენებულ იქნა $8 \cdot 10^{-5} M$ რეაგენტის ხსნარი; $1 \cdot 10^{-2} M$ ეთანოლწყალხსნარი (დაპმ); დიანტიპირილმეთანი (დამ); დიანტიპირიდოპროპილ მეთანი და დიანტიპირიდოფენილმეთანი (დაფმ).

„დამ“-ის და მისი ჰომოლოგების არსებობა აუმჯობესებს 2, 3, 4-ტრიოქსი-4'-ფთორაზობენზოლის კომპლექსწარმოქმნას. სურ.1-ზე წარმოდგენილია რეაგენტის შთანთქმის სპექტრი ბინარული და მრავალლიგანდიანი კომპლექსებისა. რეაგენტის მაქსიმალური შთანთქმახდება 367 ნ.მ. (მრუდი 1), ხოლო მისივე ბინარული კომპლექსისა Fe(III)-თან ხდება 414 ნ.მ. (მრუდი 2).



სურათი 11. რეაგენტის და Fe(III)-თან მისი კომპლექსების ხსნარების შთანთქმის სპექტრები დამ, დაპმ და დაფმის თანაობისას და მათ გარეშე სისტემაში: 1. R, 2. Fe-R, 3. Fe-R-დამ, 4. Fe-R-დაპმ და 5. Fe-R-დაფმსისტემებში pH-ის ოპტიმალური მნიშვნელობისას



სურათი 12. Fe(III)-ის კომპლექსების ხსნარების ოპტიკური სიმკვრივის pH-ზე დამოკიდებულების მრუდი 1. R, 2. Fe-R, 3. Fe-R-დამ, 4. Fe-R-დაპმ და 5. Fe-R-დაფმსისტემებში λ -სოპტიმალური მნიშვნელობისას

ხსნარის ოპტიკური სიმკვრივის დამოკიდებულების შესწავლამ pH-ზე აჩვენა, რომ Fe(III)-ის ბინარული და მრავალლიგანდიანი კომპლექსები წარმოიქმნებიან $\text{pH} = 2,0 - 4,0$ დროს. (სურ. 2) რეაგენტის შეფერილობაც pH-ის იგივე შუალედზეა დამოკიდებული, ამიტომ კომპლექსების შთანთქმის სპექტრები შესწავლილ იქნა ცდების განსაკუთრებული დაკვირვების საფუძველზე (რეაგენტი + მესამე კომპონენტი). შუქშთანთქმის მოლური კოეფიციენტები, და ასევე კომპლექსების ქიმიურ-ანალიზური მახასიათებლები მოყვანილია ცხრილი 7-ში.

ცხრილი 7. Fe(III) კომპლექსების ძირითადი ფოტომეტრული მახასიათებლები მესამე კომპონენტის თანაობისას

კომპლექსი	pH	λ_{max}	ϵ_{MeR}	თანაფარდობა	ბერის კანონზე დაქვემდებარება მკგ/მლ
Fe(III)-R	4	414	7200	1 : 2	0,45 – 3,58
Fe(III)-R-დამ	2	448	12000	1 : 2 : 1	0,22 – 2,74
Fe(III)-R-დაპმ	3	442	12500	1 : 2 : 1	0,22 – 2,74
Fe(III)-R-დაფმ	3	444	14200	1 : 2 : 1	0,22 – 2,74

3.5. Fe (III)-ისკომპლექსწარმოქმნაზე რეაგენტ 2, 3, 4-ტრიოქსი-4¹-ფთორბენზოლით გარეშე იონების და შემნიღბავი ნივთიერებების გავლენა.

შესწავლილ იქნა გარეშე იონების და შემნიღბავი ნივთიერებების გავლენა Fe(III) კომპლექსწარმოქმნაზე. დადგინდა, რომ მესამე კომპონენტის არსებობისას იზრდება რეაქციის შერჩევითობა ცხრილი 8.

ცხრილი 8. გარე ნივთიერებათა დასაშვები ჯერადი რაოდენობები Fe(III) იონებთან მიმართებაში. მისი ბინარული და შერეულიგანდიანები კომპლექსების სახით განსაზღვრისას (ცდომილება 5%)

იონი ან ნივთიერება	Fe - R	Fe – R- დამ	Fe – R- დაპმ	Fe – R- დაფმ	ო- ფენანტროლინი [10]
ტუტე მეტალები	1360	1560	1540	1575	500
ტუტემიწათა მეტალები	670	810	840	820	500
Ni(II)	520	680	635	614	2
Co(II)	425	590	550	585	10
Zn(II)	720	960	920	900	10
Mn(II)	470	650	630	640	500
Cu(II)	170	260	230	250	10
Cd(II)	150	240	230	225	50
Cr(III)	150	260	240	235	20
MoO ₄ ²⁻	28	46	40	40	5
WO ₄ ²⁻	220	360	350	350	5
F ⁻	160	210	200	190	500
ლიმონმჟავა	40	65	60	60	
ღვინისმჟავა	14	25	25	20	

როგორც ცხრილიდან ჩანს კომპლექსწარმოქმნის პროცესზე გარეშე იონების გავლენა ბინარულ და სამ კომპონონენტის სისტემებისთვის ხელის შემშლელ პირობას არ წარმოადგენს. ტუტე მეტალები Fe-R კომპლექსებთან დასაშვები ზღვრული მნიშვნელობით 1360მკგ/მლ. ხელს არ უშლიან კომპლექსწარმოქმნას.

4 . რკინა(III)-ის რაოდენობრივი განსაზღვრისთვის შემუშავებული სხვასახვა მეთოდები

ბუნებრივ და სამრეწველო ობიექტებში სპექტროფოტომეტრული მეთოდით რკინის შემცველობის განსაზღვრა ანალიტიკური ლაბორატორიების უმნიშვნელოვანეს ამოცანას წარმოადგენს. ანალიზურ ქიმიის ზოგადი პრობლემების გადაჭრა, საკვლევ ნივთიერებაში შემავალი ცალკეული კომპონენტების იდენტიფიკაციის და რაოდენობრივი განსაზღვრის ახალი ეფექტური მეთოდების შემუშავება მნიშვნელოვან ამოცანას წარმოადგენს.

ფოტომეტრულ მეთოდებს მიეკუთვნება; ატომურ-აბსორბციული ანალიზი, მოლეკულურ-აბსორბციული ანალიზი, სპექტროფოტო-მეტრული ანალიზები და სხვა. ფოტომეტრულ მეთოდებს დღეისთვის ფართო გამოყენება აქვს მთის ქანებში, ჩამდინარე წყლებში, სხვადასხვა მასალებში, შენადნობებში მეტალების განსაზღვრისთვის, ამ მეთოდების გამოყენებით ხორციელდება სამკურნალო საშუალებებისა და სუბსტანციების ანალიზი მათი იდენტურობის, სისუფთავის დასადგენად.

4.1. მდინარის წყალში რკინა(III)-ის 2,3,4 - ტრიოქსი - 4¹ - ქლორაზობენზოლით ჰიდროფობური ამინებით ფოტომეტრული განსაზღვრის მეთოდიკა

პიროგალოლის საფუძველზე სინთეზირებულია რეაგენტი 2,3,4 - ტრიოქსი - 4¹ - ქლორაზობენზოლი ჰიდროფობური ამინებით. დადგინდა, რომ სინთეზირებული რეაგენტი რკინის იონთან Fe(III)-ის - ან წარმოქმნის შეფერილ კომპლექსურ ნაერთს, რომელიც გამოიყენება Fe(III)-ის ფოტომეტრული განსაზღვრისათვის. შესწავლილი იქნა სინთეზირებულ რეაგენტზე მესამე კომპონენტების - პაპავერინის (პაპ); დიბაზოლის (დიბ)-ის; უროტროპინის - (ურ)-ის თანაობისას, ანალიტიკური რეაქციების მგრძობელობის, კონტრასტულობის და შერჩევითობის განსაზღვრის მიზნით მრავალი განდიანი კომპლექსებზე გავლენა. ეს მეთოდიკა გამოვიყენეთ მდინარის წყალში Fe(III)-ის განსაზღვრისათვის.

შედეგები: გამოთვლილი იქნა რკინის შემცველობა საანალიზო ნიმუშში (ნაპოვნია Fe 0,49 მგ/ლ; Sr = 0,035). მიღებული შედეგები გადამოწმებული იქნა ატომურ-აბსორბციული ანალიზით (Fe 0,50 მგ/ლ; Sr = 0,042).

4.2. რკინის შემცველობის განსაზღვრა მარწყვში

შემუშავებულ იქნა რკინის განსაზღვრის მეთოდიკა 2,3,4-ტრიოქსიაზობენზოლით, ფენანტროლინისა და α, α -დიპირიდინის თანაობისას. შერჩევითობის მონაცემები საშუალებას გვაძლევს გამოვიყენოთ შემუშავებული მეთოდიკა რკინის ფოტომეტრული განსაზღვრისთვის მრავალ ლიგანდიანიკომპლექსების სახით მარწყვში.

შედეგები: მოცემული მეთოდიკით მარწყვში განისაზღვრა რკინის შემცველობა: $(1,11 \pm 0,05) \times 10^{-3}$ მკგ/მლ-ში R-ის 2,3,4-ტრიოქსიაზობენზოლის დამატებისას. $(1,27 \pm 0,06) \times 10^{-3}$ მკგ/მლ-ში განისაზღვრა რკინის შემცველობა რეაგენტზე ფენანტროლინის დამატებისას. მიღებულმა შედეგებმა აჩვენა, რომ მესამე კომპონენტის თანაობისას მიიღება უფრო ზუსტი შედეგი.

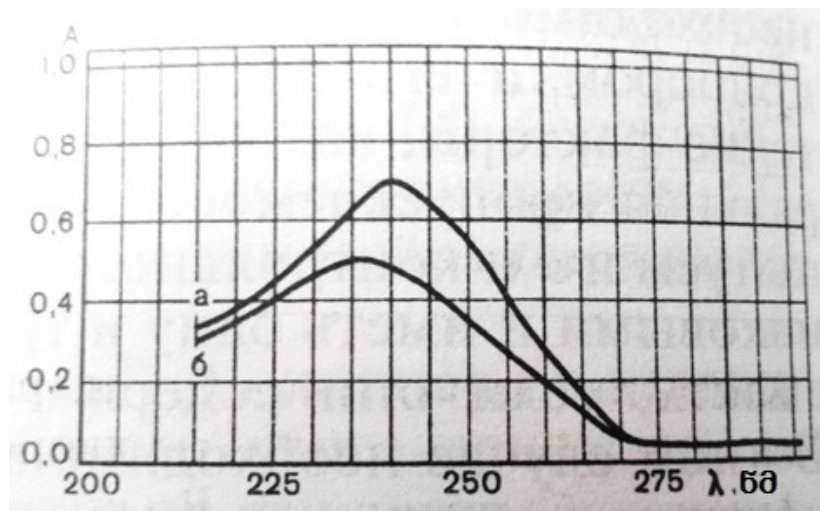
4.3. შემუშავებული მეთოდიკით რკინის რაოდენობის განსაზღვრა თეთრ და შავ ბალში სინთეზირებული რეაგენტით (2,3,4-ტრიოქსი-4-ფტორაზობენზოლით) დიანტიპირილმეთანის თანაობისას. სინთეზირებული რეაგენტით (2,3,4-ტრიოქსი-4-ფტორაზობენზოლით) დიანტიპირილმეთანის თანაობისას ჩატარდა ანალიზი აღნიშნულ კვლევის ობიექტზე. ოპტიკური სიმკვრივის გასაზომად გამოყენებულ იქნა ხელსაწყო KΦK-2 , კიუვეტის სისქე L=1 სმ-ს. მაქსიმალური შუქშთანთქმა მოხდა 435 ნმ ტალღის სიგრძეზე. რკინის შემცველობა განისაზღვრა წინასწარ აგებული მაგრაღურიბელი გრაფიკის მეშვეობით.

შედეგები: მოცემული მეთოდიკით თეთრ ბალში განისაზღვრა რკინის შემცველობა: $(3,45 \pm 0,18) \times 10^{-3}$ მკგ/მლ-ში R-ის 2,3,4-ტრიოქსი-4-ფტორაზობენზოლის დამატებისას. $(5,51 \pm 0,17) \times 10^{-3}$ მკგ/მლ-ში განისაზღვრა რკინის შემცველობა რეაგენტზე R+(დამ) დამატებისას. მიღებულმა

შედეგებმა აჩვენა, რომ მესამე კომპონენტის თანაობისას მიიღება უფრო ზუსტი შედეგი.

4.4. ზოგიერთი სამკურნალო პრეპარატის განსაზღვრის მეთოდიკა

სტეროიდული ჰორმონები, რომელთა მოლეკულებიც შეიცავენ C-3-თან ორმაგ ბმასთან C-4 და C-5 შეუღლებულ კეტოჯგუფს (კორტიკოსტეროიდები, ანდროგენები, ჰესტაგენები), ხასიათდებიან შთანთქმის მაქსიმუმებით 238-242 ნმ ინტერვალში. კორტიკოსტეროიდების (კორტიზონის აცეტატის და ჰიდროკორტიზონის აცეტატის) შთანთქმის სპექტრები მოყვანილია ნახაზზე 5:



სურათი 14. კორტიკოსტეროიდების ულტრაიისფერი სპექტრები: a – ჰიდროკორტიზონის აცეტატი (0.0015% ხსნარი); b - კორტიზონის აცეტატი (0.0008% ხსნარი)

4.5. 0,01 და 0.005 გ აბებში პრედნიზოლონის განსაზღვრა

0.001 გ პრედნიზოლონს, საკონტროლო ხსნარის სახით იყენებენ 95% სპირტს. იგივე გაზომვას იმეორებენ პრედნიზოლონის 0.001% სსნ-ის ხსნართან. პრედნიზოლონის შემცველობა უნდა იოყოს 0.0009-0.0011 გ ან 0.0045-0.0055 გ ერთი აბის საშუალო მასაზე.

დასკვნა

1. რეაგენტი სინთეზირებულია აზოტმემცველი დოზოტერებული 2, 3, 4 - ტრიოქსიაზობენზინთან პიროგალოლის საფუძველზე სუსტ ტუტე გრემოში. მისი შედგენილობა და აგებულება დადგენილია იწ და ბმრ სპექტროსკოპის საშუალებით.
2. შესწავლილია პიროგალოლის საფუძველზე სინთეზირებული ექვსი რეაგენტი: 2, 3, 4 - ტრიოქსი-4'-ფთორბენზოლი; 2, 3, 4 - ტრიოქსი-4'-ბრომბენზოლი; 2, 3, 4 -ტრიოქსი-4'-ქლორბენზოლი; 2, 3, 4 -ტრიოქსი-4'-იოდობენზოლი; 2, 3, 4 -ტრიოქსი-4'-აზობენზოლი; 2,2', 3, 4' - ტეტრაჰიდროქსი-5'-ნიტროაზობენზოლი. სინთეზირებული რეაგენტების იდენტიფიკაცია ჩატარებულია იწ და ბმრ სპექტრებისა და მათი ფიზიკურ-ქიმიური ანალიზის შედეგების მიხედვით.
3. დადგენილია სინთეზირებული რეაგენტის სპექტროფოტომეტრული მახასიათებლები. 372-409 ნმ ტალღის სიგრძეზე შეინიშნება რეაგენტის მაქსიმალური შუქშთანთქმა ორი მაქსიმუმით და რეაგენტი იმყოფება ორ ტაუტომეტრულ ფორმაში. ესენია აზო და ხინონ-ჰიდრაზონ ფორმა. ხინონჰიდრაზონის მაქსიმალური შუქშთანთქმა ახასიათებს 200-325 ნმ ხოლო აზოფორმათა მაქსიმალური შუქშთანთქმა ხდება 400-325 ნმ ტალღის სიგრძეზე.
4. pH-მეტრული ტიტვრის მეთოდით განსაზღვრულია სინთეზირებული რეაგენტის დისოციაციის მუდმივა P^{K_1} ; P^{K_2} ; P^{K_3} .
5. დადგენილია, რომ P^{K_1} ახასიათებს OH-ჯგუფის დეპროტონიზაცია, რომელიც იმყოფება მოლეკულის არომატულ ნაწილში ორთო მდგომარეობაში. P^{K_2} -ს ახასიათებს (= N - NH -)დეპროტონიზაცია ჰიდრაზონული, ხოლო P^{K_3} -ს ახასიათებს ხინონჰიდრაზონული დეპროტონიზაცია.
6. pH-მეტრული ტიტვრით განისაზღვრა მდგრადობის მუდმივა, დადგინდა, რომ კომპლექსის მდგრადობის ცვლილებების ხასიათი

დაკავშირებულია ლითონთა იონების სხვადასხვა დონორულ ატომების მსგავსებაზე.

7. კონდუქტომეტრული ტიტრის მეთოდით შესწავლილია საკვლევ კომპლექსურ ნაერთებში ხვედრითი ელექტროგამტარობა დადგენილია, რომ კომპლექსწარმოქმნისას ხსნარის ხვედრითი ელ. გამტარობის ზრდა დამოკიდებულია წყალბად იონების გამოყოფაზე. რაც უფრო მეტი რაოდენობით წყალბადიონი გამოიყოფა, მით უფრო მდგრადია მიღებული კომპლექსური ნაერთი.
8. იზომოლალური სერიის და წონასწორობის გადანაცვლების მეთოდებით დადგენილია მიღებული შეფერილი ნაერთების ტაბ (R_1); ტქაბ (R_2); ტფაბ (R_3); ტბაბ (R_4); ტიაბ (R_5) შედგენილობა და ტოლია 1 : 2.
9. დადგენილია ბერის კანონზე დაქვემდებარების ინტერვალი, რაც გულისხმობს სწორხაზოვან დამოკიდებულებას ხსნარის ოპტიკურ სიმკვრივესა და კონცენტრაციას შორის. დაცულია კონცენტრაციის ინტერვალი: 0,45 – 5,38(FeR_1); 0,45 – 3,58 (FeR_2); 0,45 – 3,58(FeR_3); 0,22 – 2,74(FeR_4); 0,22 – 2,74(FeR_5)
10. შესწავლილ იქნა გარეშე იონების და შემნიღბავი ნივთიერებების ზემოქმედება Fe(III)-ის პ-ჰალოგენჩანაცვლებულ ანილინთან კომპლექსწარმოქმნაზე. ანილინი: H – F; H – Cl; H-Br, H-I; – NO_2 .
11. შესწავლილია პიროგალოლის საფუძველზე სინთეზირებული რეაგენტის 2 ოქსი-5-ნიტროამინიის Fe(III)-ის-თან კომპლექსწარმოქმნა. მესამე კომპონენტების (დფგ); (ტფმ და ფენანტროლის თანაობისას. მესამე კომპონენტების არსებობისას საგრძნობლად მატულობს რეაქციის შერჩევითობა.
12. დადგინდა, რომ მესამე კომპონენტების (ფენ; დფგ; ტფგ) თანაობისას წარმოიქმნება სხვადასხვა ლიგანდიანი კომლექსები. ხოლო კომპლექსწარმოქმნის ოპტიმალური pH გადანაცვლებს უფრო მჭავა გარემოსაკენ pH=1 (ფენ); pH = 2 (დფგ; ტფგ). ხოლო კომპლექსების

მიერ მაქსიმალური შუქშთანთქმა შეინიშნება: 413 ნმ Fe(III)-R-დფგ-სთვის; 411 ნმ Fe(III)-R-ტფგ-სთვის და 417 ნმ Fe(III)-R-ფენისთვის, ხოლო მოლური შთანთქმის მაქსიმალური კოეფიციენტი $\xi = 8,6 \pm 0,01$ ბერის კანონის სწორხაზოვნების ინტერვალი დაცულია კონცენტრაციის დიაპაზონში და მრავალლიგანდიანი კომპლექსებისთვის არის 0,22 – 3,58 მკგ/მლ, ხოლო ბინარული კომპლექსისათვის 0,90 – 5,38 მკგ/მლ-ია.

13. დადგენილია, რომ მესამე კომპონენტების -ფენ; დფგ; ტფგ თანაობისას წარმოქმნილ კომპლექსნაერთებში შემავალი კომპონენტების თანაფარდობა ბინარული ნაერთებისათვის Fe(III)-R არის 1 : 2-თან, ხოლო შერეულ ლიგანდიანი კომპლექსებისათვის 1 : 2 : 1.
14. დადგენილია, რომ სინთეზირებული მონაზონაერთები Fe(III)-ის იონებთან წარმოქმნის შეფერილ კომპლექსნაერთებს. რკინის იონების სრული შებოჭვა მიიღწევა რეაგენტის ორჯერადი სიჭარბით. კომპლექსწარმოქმნის რეაქციის მიმდინარეობისას წონასწორობა მყარდება მყისიერად, ხოლო ხსნარების ოპტიკური სიმკვრივე არ იცვლება დროის განმავლობაში.
15. რეაგენტის და მისი კომპლექსების შთანთქმის სპექტრები შესწავლილი იქნა სხვადასხვა pH-ზე ტალღის სიგრძის ფართო ინტერვალში.
16. მონაცემთა შერჩევითობის მიხედვით შემუშავებული მეთოდი შესაძლებლობას იძლევა გამოყენებულ იქნას Fe(III)-ის ფოტომეტრული განსაზღვრისათვის.
სხვადასხვა ლიგანდიანი კომპლექსების სახით ბუნებრივ და სამრეწველო ობიექტში. ექსპერიმენტი ჩატარებულია ზღვის წყალში, მარწყვში; თეთრ და შავ ბალში; სამკურნალო პრეპარატებში Fe(III)-ის აღმოსაჩენად.

დისერტაციის ძირითადი შედეგები გამოქვეყნებულია შემდეგ შრომებში

1. И. Угрехелидзе, М. Цинцадзе. Изучение комплексообразование железа (III) с 2, 3, 4-триокси-4-фторазобензолом в присутствии диазипирилметана и его гомологов спектрофотометрическим методом. Химический журнал Грузии, т.17. № 1. 2017.
2. ი. უგრეხელიძე, მ. ცინცაძე, ა. მაგერამოვი. პიროგალოლის აზოწარმოებულებთან Fe(III)-ის კომპლექსნაერთების სინთეზი და კვლევა. კერამიკა, ტ. 19.2(38) 2017
3. А.М.Магеррамов, М.Г.Цинцадзе, И.Р.Угрехелидзе. Спектрофотометрическое исследование комплексообразование железа (III) с 2, 3, 4- триокси-4-хлоразобензолом в присутствия гидрофобных аминов. Азербайджанский химический журнал. Т . 2018.
4. მ. ცინცაძე, ი. უგრეხელიძე. ნ.იმნაძე, სპექტროფოტოტრული მეთოდით Fe(III)-ის კომპლექსწარმოქმნის შესწავლა. სტუდენტთა 85-ე ღია საერთ. სამეც. კონფ. სტუ. თბილისი, 2017.
5. И.Р.Угрехелидзе А.М.Магеррамов, М.Г.Цинцадзе. Спектрофотометрическое изучение комплексообразования железа (III) с 2,3,4-триокси-4-хлоразобензолом в присутствии третьего компонента. Межд. Науч. конф. «Химия координ. соед.: актуальные проблемы аналит. химии».Тезисы докладов. Баку. 2017.
6. Ugrehelidze, M.Tsintsadze, A.Mahharamov, E.Topuria, N.Imnadze. Spectrophotometric research of binary and mixed complexes of Fe (III) in the 3rd component. Internacional Mini-Symposium “Bioactive Compounds, Antimicrobial and Biomedical Products & Materials for Protection of Human and Environment” . Tbilisi, Georgia. May 4-5. 2018.

Abstract

Coplexes of iron(III) with 2,3,4-trioxy-4^l-chlorobenzyl in the presence of third components of papaverin, dibazoleurotropinin were investigated by spectrophotometric method. Optimal conditions of their formation are established. Their spectrophotometric characteristics determined. It is found that binary and mixligand complexes are formed at pH=3, and have maximum absorbance at 412, 437, 434 and 433 nm respectively. Stability constants are calculated by spectrophotometric method complexes compound is 1:2 for monoligand and 1:2:1 for mixligand complexes. Influence of foreign ions complexation is studied. Methods of determination of iron in tea water have been established. Determination of microamounts of iron, complex formation, spectrophotometric method of analysis, tea water.

Examined spectrophotometrically complexing iron (III) with an azo compound synthesized by pyrogallol and 2-hydroxy-5-amine derivatives. The effect of the third component in the complex formation of a binary complex. Studied spectrophotometric characteristics of the complexes, the compositions of the various methods defined. The effect of foreign ions and masking substances on the complexation.

Organic reagents have been synthesized on the basis of pyrogallol. Their composition and structure were studied with help of elemental analysis method, IR and NMR spectroscopy. Dissociation constants were determined by pH-metric method in water-ethanol solution (3:7). Complex formation of iron (III) with R₂ in the presence of phenantroline, a, a^l-dipyridine. Has been studied. The optimal conditions of complex formation were established. The main spectrophotometric characteristics of the complexes were calculated. Influence of interfering ions and masking agents to the complex formation of binary and mixed ligand complexes has been studied. The method was also applied for the photometric determination of micro amounts iron in strawberries. Determination of iron, complex formation, spectrophotometric

Spectrophotometric studies have studied the Fe (II) complex of 2,3,4, -triox-4-fluorbenzol diantriplmethane (R1), diantioipropylmema (R2), and dianthipralfaldemen (R3). Used reagent 2,3,4, -triox-4-fluorbenzol is synthesized by pyrogallol and p-fogrenaline based on the known method. Composition and structure Synthesized compounds are determined by elemental analysis with the use of IR and PMP spectroscopy. The synthesized reagent generates a complex compound with iron. It has been established that the maximal solution is observed when Pn = 4 (λ_{max} = 414). And the maximum absorption of reagent is observed when Pn = 4 (λ_{max} = 367nm). Full connectivity of metal ions can be achieved by double replication of reagents. In the case of the third component (R1; R2; R3), there are multi-stroke compilers, which are characterized by bacterial breaks compared to binary compilation spectra. The optimum iron compilation is achieved in the acidic acid environments of the Rin = 2 (R1) pH = 3 (R2R3) maximal absorption complex achieved by 448 μm Fe (II) -R-R1 442 н. Fe (II) -R-R2 444нм. Fe (II) -R-R3 is the quick formation of compacts with different stability compounds after mixing all the components of the solar system. Various ligand complexes are suitable for two days-a-night and can withstand 80 degrees to Celsius. Comparisons of the reconstituted components are determined by the method of approximation of the Stark-barbane method, the methods used to measure the equilibrium of the equilibrium, which is expressed in the following equations: Fe-R = 1: 2 and Fe-R- (R1, R2, R3) are molecular absorption coefficients. These are: Fe-R = 7200 Fe-R-R1 = 12000 Fe-R-R2 = 12500 Fe-R-R3 = 14200 is defined as the concentration interval that shows the berry law of 0.45-3,58 mcg / ml Fe-R) 0,22-2,74 mg / mL Fe-R-R1 (R1; R2) is studied without ions and masking substances Grandmother's influence on the process of formation Resort Fe

(|||) - He ions. It was found that the existence of the other component is significantly increases the reaction of the reaction.

The complex formation of iron (Ш) with 2,3,4-trioxy-4-fluorobenzene in the presence of diantipyrylmethane (DAM), diantipyrylpropylmethane (DAPM) and diantipyrylphenylmethane (DAPM) was studied by spectrophotometric method. The optimal conditions for their formation were determined and spectrophotometric characteristics calculated. The effect of some ions and masking agents on the formation of binary and mixed ligands of iron (Ш) complexes was studied. The developed method was applied for determination of trace iron in cherries. Determination of iron, complex formation, mixed ligand, spectrophotometric method.

The complexation of iron (Ш) with 2,3,4-trihydroxybenzene, 2,3,4-trihydroxy-4-fluorobenzene, 2,3,4-trihydroxy-4-bromobenzene, 2,3,4-trihydroxy-4-iodobenzene. The optimal conditions for the formation of complexes. The molar absorption coefficients and the stability constants of complexes of nickel (||). The relations of the reacting components in homogeneous compounds. Installed interval subordination Beer law.