

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

ხელნაწერის უფლებით

ნატალია ფრანგიშვილი

მონოლიგანდიანი სხვადასხვა ბიოლითონთა შემცველი
კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი და კვლევა

სადოქტორო პროგრამა-ქიმია

შიფრი-0503

დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად

წარდგენილი დისერტაციის

ავტორეფერატი

თბილისი

2020 წ

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

ხელმძღვანელი: პროფესორი მაია ცინცაძე

რეცენზენტები: -----

დაცვა შედგება 2020 წლის "-----" -----, ----- საათზე საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის ფაკულტეტის სადისერტაციო კოლეგიის სხდომაზე, კორპუსი -----, აუდიტორია ----- მისამართი: 0175, თბილისი, კოსტავას 69.

დისერტაციის გაცნობა შეიძლება საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ბიბლიოთეკაში, ხოლო ავტორეფერატის - ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის ფაკულტეტის ვებ-გვერდზე

სადისერტაციო საბჭოს მდივანი -----

შესავალი

თემის აქტუალობა: კოორდინაციული ქიმიის განვითარების ისტორია ფაქტობრივად ქიმიის განვითარების ისტორიაა. ამ სამეცნიერო მიმართულებამ ქიმიაში ევოლუციის დიდი გზა განვლო. შინაარსი ცნებებისა -კოორდინაცია და კოორდინაციული ბმა იცვლებოდა და ივსებოდა ახალი ტიპის კოორდინაციული ნაერთების აღმოჩენასთან ერთად.

კოორდინაციული ნაერთები ფართოდ გამოიყენება ქიმიის სხვადასხვა დარგში. ისინი ფართოდ გამოიყენება ფარმაცევტული პრეპარატების მისაღებად. ამიტომ, უკანასკნელი წლებში გაიზარდა ინტერესი უკვე არსებული სამკურნალო პრეპარატების ახლი ქიმიური მოდიფიკაციების რაციონალური გამოყენების თვალსაზრისით. სწორედ ამ მიზანს ისახავს ლითონთა ახალი კომპლექს ნაერთების სინთეზი უკვე ცნობილ და არსებულ სამკურნალო პრეპარატებთან წინასწარ განსაზღვრული სპეციფიკური თვისებებით.

ჰიდრაზონები ხასიათდებიან ტუბერკულოზის, ლეიკემიის, სარკომისა და სხვა ავთვისებიანი წარმონქმნების საწინააღმდეგო აქტივობით. ამჟამად განსაკუთრებით აქტუალურია „სიცოცხლის ლითონების“ და ორგანული მოლეკულების შემცველი კოორდინაციული ნაერთების კვლევა, რადგან დამტკიცებულია, რომ გამოსავალი ნივთიერებები-ჰიდრაზონები და ლითონთა მარილები უფრო ტოქსიკურები და ნაკლებ ეფექტურია, ვიდრე ამავე ლიგანდებთან იგივე ლითონების კოორდინაციული ნაერთები.

სხვადასხვა ჰიდრაზონებთან სინთეზირებულია კობალტის, ნიკელის, რკინის, მანგანუმის, თუთიის, კადმიუმის ქლორიდული, სულფატური, ნიტრატული, თიოციანატური კომპლექსები და შეესწავლილია ამ კომპლექსნაერთების როგორც ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები, ასევე მათი ბიოლოგიური აქტივობა. მთელი რიგი კვლევები იქნა ჩატარებული ჰიდრაზონთა დონორული ატომების გამოვლენის მიზნი ეს საშუალებას იძლევა, წინასწარ ვივარაუდოთ, თუ რომელი ატომებით და უკავშირდება ჰიდრა-

ზონის მოლეკულა ლითონ-კომპლექსწარმოქმნელს და აქედან გამომდინარე წინასწარ მოვახდინოთ პროგნოზირება ამა თუ იმ კოორდინაციული ნაერთის მიღებისა, ასევე შევარჩიოთ ამის მიხედვით კომპლექსნაერთის სინთეზის ჩასატარებლად საჭირო პირობები.

სინთეზირებული კომპლექსნაერთების შთანთქმის იწ სპექტრების შესწავლამ სავსებით დაადასტურა ზემოთ აღნიშნული გათვლებით მიღებული შედეგები. ამ გარემოებათა გათვალისწინებით, ახალი კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი აღნიშნულ ლიგანდებთან, მათი ფიზიკურ-ქიმიური და ბიოლოგიური თვისებების გამოკვლევა, აქტუალური და მნიშვნელოვანია როგორც მეცნიერული, ასევე პრაქტიკული თვალსაზრისით.

ნაშრომის მიზანი: ჩვენ მიზნად დავისახეთ ახალი ჰიდრაზონის აცეტონის იზონიკოტინოილჰიდრაზონის მიღება. უშუალო სინთეზის ჩატარებამდე, ჰიდრაზონის მოლეკულის კომპლექსწარმოქმნის უნარის პროგნოზირებისა და დონორული ატომების გამოვლენის მიზნით ჩავატარეთ ორგანული ლიგანდისა და მისი ჰიპოთეტური მოდელების კოორდინაციული შესაძლებლობების კვანტურ-ქიმიური გამოთვლები ნახევრადემპირიული AM1 მეთოდით, რაც შესაძლებლობას იძლევა შემდგომში მიღებულ იქნას კომპლექსები პროგნოზირებული ბიოაქტიური თვისებებით.

კვლევაში გამოყენებული ობიექტები და მეთოდები: გამოსავალი ნივთიერებების სახით გამოყენებული იყო: კობალტ (II)-ის ქლორიდი, თიოციანატი, ნიტრატი, სულფატი, ნიკელ (II)-ის ნიტრატი, სულფატი, ქლორიდი, თიოციანატი, სკადმიუმის თიოციანატი, იოდიდი, ბრომიდი, სპილენძ (II)-ის ქლორიდი, თუთიის სულფატი, რომლებიც წინასწარ გასუფთავებულია აცეტონსნარებში ან სპირტსნარებში გადაკრისტალებით. ასევე აცეტონის იზონიკოტინოილჰიდრაზონი, რომელიც მიიღება იზონიკოტინოილჰიდრაზიდისა და აცეტონის კონდენსაციის გზით ეთანოლსნარებიდან. გამხსნელად აღებულია ეთანოლი და აცეტონი. ისინი გამოყენებამდე იქნა გასუფთავებული. სინთეზირებული ნაერთების შედგენილობა დადგინდა ელემენტური ანალიზით, ინდივიდუალობა კი ლღობის

ტემპერატურის განსაზღვრით. ჩატარდა თერმოგრაფიკული და შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრული კვლევები. აღნაგობის დასადგენათ გამოყენებული იქნა კვანტურ-ქიმიური კვლევა AM1 მეთოდით.

ნაშრომის მეცნიერული სიახლე: მიღებულია ახალი ლიგანდი - აცეტონის იზონიკოტინოილჰიდრაზონი და მასთან დაკავშირებული ახალი კორდინაციული ნაერთების ლითონთა კორდინაციული ნაერთების მიზანმიმართული სინთეზის განხორციელებას ლიგანდთან აადვილებს მიღებული ლიგანდის კორდინაციული შესაძლებლობები, რაც დასაბუთებულია თეორიულადაც.

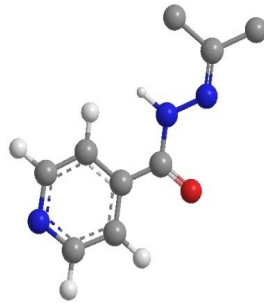
ნაშრომის აპრობირება.

1. მ.ცინცაძე, ნ.ფრანგიშვილი, ნ.კილასონია, მ.მამისეიშვილი, გ.ცინცაძე. “აცეტონის იზონიკოტინოილჰიდრაზონის კომპლექსწარმოქმნის უნარის კვანტურ-ქიმიური შესწავლა სხვადასხვა გამხსნელებში” საერთაშორისო სამეცნიერო-მეთოდური კონფერენცია მიძღვნილი აკადემიკოს გ.ცინცაძის 85 წლისადმი „ ქიმია- მიღწევები და პერსპექტივები“. თეზისების კრებული, თბილისი 2019. გვ.29
2. ნ.ფრანგიშვილი, ნ. კილასონია, მ.ცინცაძე, მ. კერესელიძე. აცეტონის იზონიკოტინოილჰიდრაზონთან კორდინაციული ნაერთების სინთეზი. ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორის პროფესორ ვიქტორ დიმიტრის-ძერის თავის დაბადებიდან 80 წლისადმი მიძღვნილი საერთაშორისო სამეცნიერო-ტექნიკური კონფერენციის „გარემოს დაცვა და მდგრადი განვითარება“ 11-12 ნოემბერი, 2019 თბილისი გვ.26

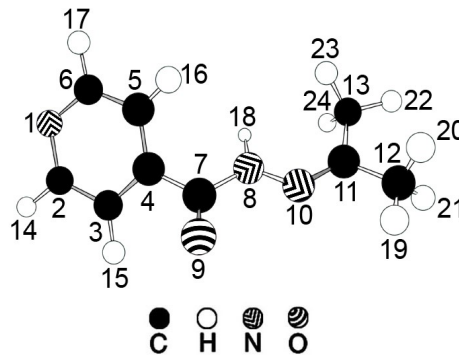
სამუშაოს სტრუქტურა და მოცულობა: სადისერტაციო ნაშრომი შედგება შესავლი, რეზიუმე (ორ ნაწილად), ლიტერატურის მონაცემების მიმოხილვა, დანარჩენი თავები კი ჩატარებული კვლევების შედეგების აღწერას, განსჯას, ძირითადი დასკვნებისა და ციტირებული ლიტერატურის ნუსხას (92 წყარო). ნაშრომის მოცულობა შეადგენს კომპიუტერზე ნაბეჭდ 135 გვერდს, რომელიც შეიცავს 10 ცხრილს, 38 სურათს.

სამუშაოს ძირითადი შინაარსი

სადისერტაციო ნაშრომში მოყვანილი და გაანალიზებულია საკვლევი თემის გარშემო არსებული ინფორმაციის კრიტიკული განხილვა. აღწერილია ახალი ლიგანდის-აცეტონის იზონიკოტინოილჰიდრაზონის კვლევა ნახევრად ემპირიული AM1 მეთოდით სხვადასხვა გამხსნელში, (წყალი, ეთნოლი, მეთანოლი, აცეტონი, დიმეთილფორმამიდი, დიმეთილსულფოქსიდი, ქლოროფორმი და ჰექსანი). შედეგად დავადგინეთ სხვადასხვა გამხსნელის გავლენა მოლეკულის კომპლექსწამოქმნის უნარზე და მის სხვადასხვა მახასიათებელზე, რაც მიზანმიმართული სინთეზის პროგნოზირების საშუალებას იძლევა.



ნახ.1. აცეტონის იზონიკოტინოილჰიდრაზონის მოლეკულა



ნახ.2 ატომების დანომრვა აცეტონის იზონიკოტინოილჰიდრაზონის მოლეკულაში

კვლევის მონაცემებზე დაყრდნობით ჩანს, რომ მოლეკულის წარმოქმნის სითბოს უარყოფითი მნიშვნელობები აქვს (ΔH) და გამხსნელებში აირად მდგომარეობასთან შედარებით მნიშვნელოვნად მცირდება. აქედან გამომდინარე, ჰიდრაზონის მოლეკულის მდგრადობა სხვადასხვა გამხსნელის

გავლენით იზრდება აირად მდგომარეობასთან შედარებით. ასევე შეიმჩნევა დიპოლური მომენტის (η)-ის ცვლილება სხვადასხვა გამხსნელში. ა მისი მაქსიმალური მნიშვნელობა გვაქვს წყალში - $\mu = 7,66$ და დიმეთილ-სუფლოქსიდში - $\mu = 7,59$, რაც შეიძლება აიხსნას დიპოლური ინდუქციური ეფექტის წარმოქმნით.

სხვადასხვა გამხსნელები ჰიდრაზონის მოლეკულაში იწვევენ ატომებზე მუხტის სიდიდის ზრდას, კერძოდ, კარბონილის ჯგუფის ჟანგბადის - O(9), ჰიდრაზიდული ჯგუფის აზოტის -N(8), აზომეთინის აზოტის - N(10) და აგრეთვე პირიდინის ბილთვის აზოტის- N(1) ატომებზე.

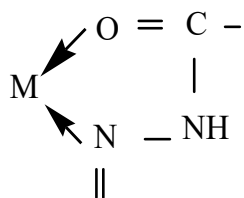
კვანტურ-ქიმიური კვლევის მიხედვით N(10), N(1), N(8), N(10), ატომებზე $2s$ ორბიტალის ელექტრონებით დასახლება პრაქტიკულად არ იცვლება, ხოლო P-ორბიტალების დასახლება თითქმის ყველა გამხსნელში იცვლება რიგში: $p_x < p_z < p_y$ O(9), N(1) და N(8) ატომებისთვის. N(10) ატომისთვის კი - $p_x < p_y < p_z$. თუმცა, N(8) და N(10) ატომების ელექტრონულ სიმკვრივეებს შორის მნიშვნელოვანი დასახლება სხვადასხვაგვარად იცვლება.

გამხსნელები იწვევენ აგრეთვე კარბონილის ჯგუფის ბმის რიგის ცვლილებას (P_{ij}) და მისი მინიმალური მნიშვნელობა მიიღწევა წყალში ($P_{CO} = 1.651$). რაც შეეხება ბმის სიგრძეს, აირადი მდგომარეობიდან გამხსნელში გადასვლისას იზრდება და მაქსიმალურ მნიშვნელობას ამ შემთხვევაშიც აღწევს წყალში ($R_{CO} = 1.251 \text{ \AA}$).

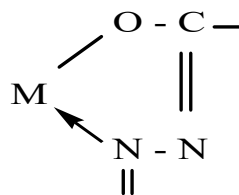
როგორც ეფექტური მუხტის ანალიზი გვიჩვენებს, ჰიდრაზიდული ჯგუფის წყალბადის ატომი შესაძლებელია ხასიათდებოდეს მაღალი მჟავიანობით, ძვრადობით და გარკვეულ პირობებში შეძლოს ჟანგბადთან პრომოტირება, შედეგად ხდება მისი ჩანაცვლება კომპლექსწარმომქმნელი მეთალით. თუ შევაჯამებთ ზემოთქმულს შეგვიძლია გავაკეთოთ ორი დასკვნა:

1. ჰიდრაზონის მოლეკულას შეუძლია კომპლექსწარმომქმნელთან კოორდინირება ჰეტეროციკლის აზოტის ატომით;

2. ჰიდრაზონის მოლეკულას შეუძლია ხუთწევრიანი მეტალოციკლების წარმოქმნა მეტალ-კომპლექსწარმომქმნელთან ჰიდრაზონის კეტონური (ა) ან ენოლური (ბ) ფორმით. ამ უკანასკნელში წყალბადის ჩანაცვლება ხდება მეტალით-კომპლექსწარმომქმნელით.



კეტონური ფორმა (ა)

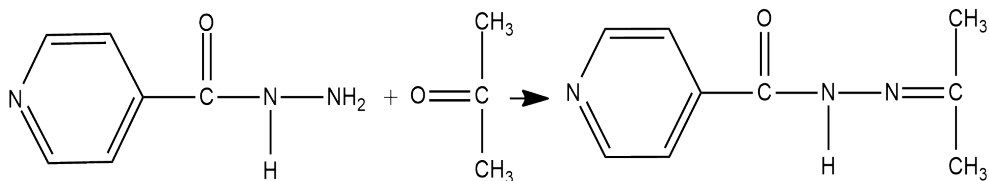


ენოლური ფორმა (ბ)

აცეტონის იზონიკოტინოილჰიდრაზონის მოლეკულაში ვალენტური კუთხეების მნიშვნელობების უმრავლესობა $\sim 120^\circ$, რაც ატომების sp^2 - ჰიბრიდულ მდგომარეობას შეესაბამება. აღსანიშნავია, რომ ეს მონაცემები თანხვედრაშია ლიტერატურაში არსებულ მონაცემებთან.

შესწავლილია სინთეზირებული ჰიდრაზონის ხსნადობა ზოგიერთ გამხსნელში და ლღობის ტემპერატურით. (შედეგები მოყვანილია ცხრილი 1.2-ში). ასევე ჩატარებულ იქნა სინთეზირებული ნაერთის ელემენტური ანალიზი, რომლის შედეგებიც სრულ თანხვედრაშია თეორიულ მონაცემებთან.

აცეტონის იზონიკოტინოილჰიდრაზონის სინთეზი: სინთეზისთვის საწყის ნივთიერებებად ავიღეთ იზონიკოტინოილჰიდრაზიდი და აცეტონი - თანაფარდობით 1:1. აცეტონის იზონიკოტინოილჰიდრაზონის მიღება მიმდინარეობს რეაქცია შემდეგი რეაქციის ტოლობით:



საწყის ნივთიერებებს წინასწარ ვასუფთავებდით გამოხდით და კრისტალიზაციით. სინთეზს ვატარებდით შემდეგნაირად: სარეაქციო ნარევის (0,01მოლი ჰიდრაზონი და 0,01 მოლი აცეტონი) ვადულებდით 4 საათის განმავლობაში უკუმაცივრით აღჭურვილ კოლბაში. დუდილის პროცესში ნალექის წარმოქმნა არ შეიმჩნეოდა. 4 საათის შემდეგ სარეაქციო

ნარევს ვაცივებდით. გაცივების პროცესში შეიმჩნეოდა ნალექის გამოყოფა. ნარევს ვაცივებდით 1 დღე-ღამის განმავლობაში. გამოყოფილ წვრილ-კრისტალურ ნალექს ვფილტრავდით, ვრეცხავდით აცეტონის მცირე ულუფებით, ვაშრობდით ექსიკატორში გოგირდმჟავას თანაობისას. მიღებული ნივთიერება გამოყოფილია წვრილკრისტალური ჩალისფერი ფხვნილის სახით. ჰაერზე მდგრადია. დახურულ ჭურჭელში ინახება დიდხანს.

შევისწავლეთ სინთეზირებული ჰიდრაზონის ხსნადობა ზოგიერთ გამხსნელში. (შედეგები მოყვანილია ცხრილი 4.5-ში). ხოლო ინდივიდუალობის და შედგენილობის დადგენის მიზნით განვსაზღვრეთ მისი ლღობის ტემპერატურა. ჩავატარეთ სინთეზირებული ნაერთის ელემენტური ანალიზი, რომლის შედეგებიც სრულ თანხვედრაშია თეორიულ მონაცემებთან.

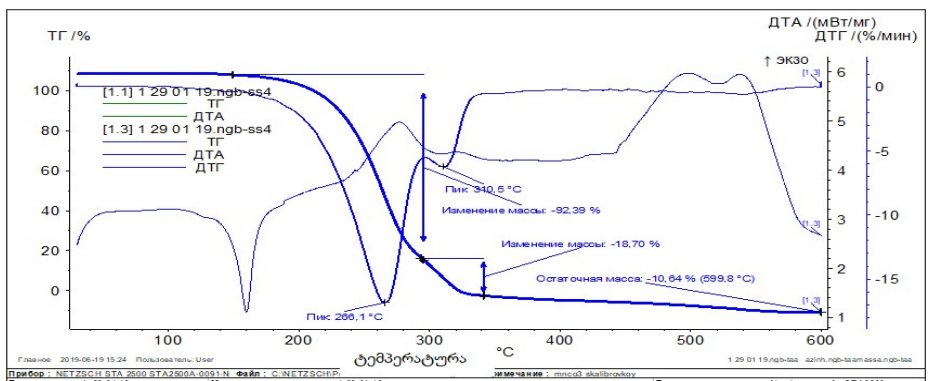
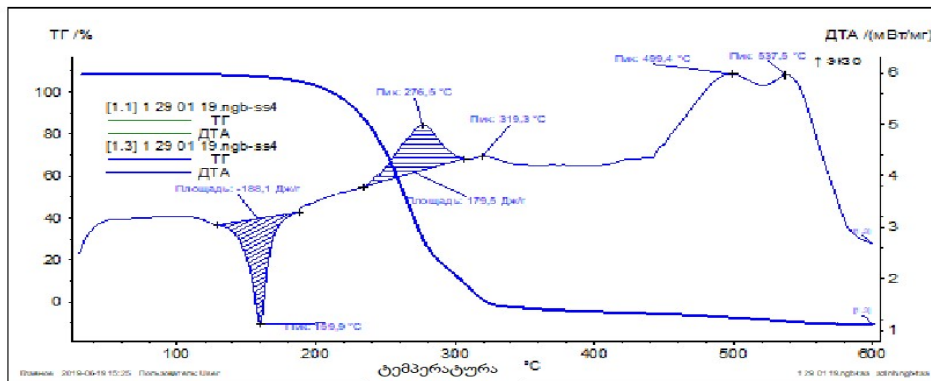
ცხრილი 1. აცეტონის იზონიკოტინოილჰიდრაზონის ზოგიერთი ფიზიკურ - ქიმიური თვისება

ნაერთი	გამხსნელი							ფერი	T _{ლღ} , C°
	აცეტონი	ეთანოლი	მეთანოლი	დმფა	დმსო	წყალი	ბენზოლი		
აცინჰ	ხსნ.	ხსნ.	X	X	X	ხსნ.	ხსნ.	ჩალისფერი	135-138

ცხრილი 2. აცეტონის იზონიკოტინოილჰიდრაზონის მოლეკულის ელემენტური ანალიზი

ნაერთი	ნაპოვნი,%			გამოთვლილი,%		
	C	N	H	C	N	H
C ₉ H ₁₁ N ₃ O - აცინჰ.აცეტონის იზონიკოტინოილჰიდრაზონი	61.03	23.62	6.46	60.99	23.71	6.27

სინთეზირებული ლიგანდი შესწავლილია დიფერენციალური თერმული ანალიზით. აცეტონის იზონიკოტინოილჰიდრაზონის მოლეკულის თერმოგრაფიული კვლევა ჩატარდა „ STA 2500 Regulus“ სისტემის დერივატორაფზე, რომელიც საშუალებას იძლევა ერთი და იმავე ნიმუშისთვის ერთდროულად ჩაიწეროს ოთხი მრუდი: ტემპერატურის ცვლილების (T); ტემპერატურის ცვლილების დიფერენციალური მრუდი(DTA), რომელზეც მკაფიოდ აისახება გარემოსა და საკვლევი ნიმუშის ტემპერატურებს შორის უმნიშვნელო ცვლილებებიც; მასის ცვლილების მრუდი (TG) და მასის ცვლილების დიფერენციალური მრუდი (DTG). (TG) მრუდზე, ერთმანეთის მიყოლებით, მიმდინარე პროცესები ძნელი გასარჩევია, ხოლო DTG მრუდზე ისინი განცალკევებულადა აისახება.



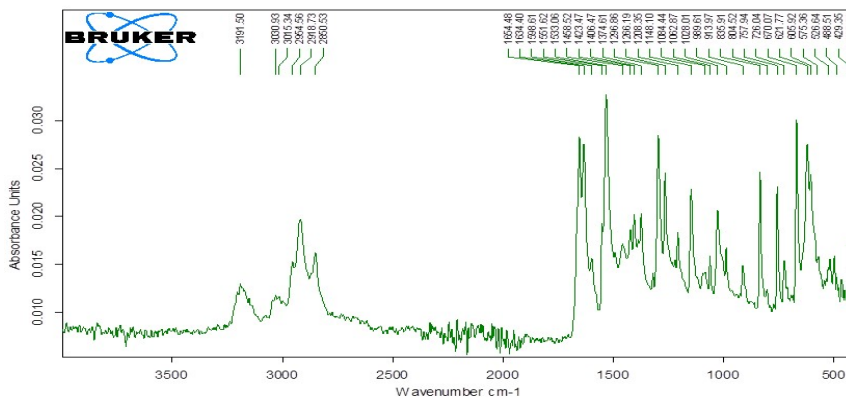
ნახ.3. აცეტონის იზონიკოტინოილჰიდრაზონის დიფერენციალური თერმული DTA და დინამიური თერმოგრაფიეტრის TG მუდები .

აცეტონის იზონიკოტინოილჰიდრაზონი მოლეკულის შესწავლა შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტროსკოპიის მეთოდით : შესწავლილ იქნა აცეტონის იზონიკოტინოილჰიდრაზონი მოლეკულა ინფრაწითელი სპექტროსკოპიის მეთოდით, რომელიც ჩაწერილ იქნა FTIR ფურიე გარდაქმნის იწ სპექტომეტრით “TENZOR II“ (დიაპაზონი 400-4000 სმ⁻¹, გაზომვის სიზუსტე 0,5სმ⁻¹)

ჰიდრაზონები კომპლექსებში კოორდინირებენ ნეიტრალური კეტონური ან დეპროტონირებული ენოლური ფორმით. კეტოჰიდრაზონული ფორმის წარმოქმნა ხდება მოლეკულური ტიპის კომპლექსებში, სადაც ლიგანდები ცენტრალურ ატომთან კოორდინირებენ კარბონილის ჯგუფის O - ს და აზომეთინური ჯგუფის N - ის ატომებით, რაც დადგინდა შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრის საშუალებით .

როგორც ინფრაწითელი სპექტრის ანალიზი გვიჩვენებს არაკოორდინირებული მონახულია „ამიდ - I“ შესაბამისი რხევის სიხშირეები ($\nu(\text{CO})$ C – N ბმის შთანთქმის მცირე მონაწილეობით) და “ამიდ - II“, რომელიც წარმოადგენს OCN და NH - ჯგუფების სავალენტო დეფორმაციული რხევების სიხშირეების კომბინაციას. ~1290 სმ⁻¹ თავს იჩენს “ამიდ - III“, რომელიც განპირობებულია OCN და NH სინფაზური რხევებით.

1620 - 1640 სმ⁻¹ - ის ფარგლებში მონახულია ინტენსიური შთანთქმის უბანი, რომელიც შეიძლება მივაკუთვნოთ აზომეთინის ჯგუფის სავალენტო რხევის სიხშირეებს C = N, ხოლო 1600 სმ⁻¹ - ის ფარგლებში შთანთქმის ზოლები, რომლებიც განპირობებული არომატული ბირთვის რხევებით. პირიდინკარბონმჟავათა ჰიდრაზიდების ჰიდრაზონებში გარდა ამისა, გვხვდება კიდევ უბანი, რომელიც შეესაბამება პირიდინის ციკლის რხევას.



ნახ. 4. აცეტონის იზონიკოტინოილჰიდრაზონის იწ სპექტრი

ცხრილი 3. აცეტონის იზონიკოტინოილჰიდრაზონის შთანთქმის იწ სპექტრში მონახული ტალღური რიცხვების მაქსიმუმები (სმ⁻¹)

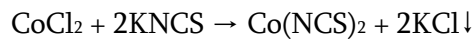
368	395	405	437	506	662.5	677.4	750	846.1
889	996	1030.6	1063.2	1143	1222.6	1268.2	1999.9	1337.2
1376.3	1412.7	1493.7	1558	1601.8	1636.3	1668.9	1737.9	2857
2927.8	2956.8	3015.4	3112.3	3207.4	3303.4	3584.8	3606.2	3625.8
3646.3	3687.3	3708.7	3748.8	3764.6	3820.5	3849.4	3877.9	3714.6

აცეტონის იზონიკოტინოილჰიდრაზონთან ლითონთა კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი: გამოსავალ ნივთიერებებად გამოყენებული იქნა CoCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NCS})_2$, CoSO_4 , NiCl_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, CdI_2 , CdBr_2 , $\text{Ni}(\text{SCN})_2$, $\text{Cd}(\text{SCN})_2$, CuCl_2 , NiSO_4 , რომლებიც შეესაბამებოდა მარკას “უ.ა.ა”, აცეტონი და ეთანოლი, აგრეთვე აცეტონის იზონიკოტინოილჰიდრაზონი. მყარ ნივთიერებებს ვასუფთავებდით გადაკრისტალებით ეთანოლიდან და აცეტონიდან. კომპლექსნაერთების სინთეზს ვატარებდით აცეტონხსნარებში და ეთანოლხსნარებში. სინთეზის ზოგადი მეთოდიკა ასეთია: ლითონის მარილის 0.001 მოლს გაცხელებით და მორევით ვხსნიდით ~ 5 - 8 მლ აცეტონში ან ეთანოლში წყლის აბაზანაზე. ასევე გაცხელებით და მორევით ~ 5 მლ აცეტონში ან ეთანოლში ვხსნიდით ლიგანდს (თანაფარდობა მარილი : ლიგანდი = 1 : 1). მიღებული ხსნარების მორევას ვაგრძელებდით დაახლოებით ნახევარი საათის განმავლობაში. ამის შემდეგ ლიგანდის ცხელ ხსნარზე წვეთწვეთობით ვამატებდით მარილის ცხელ ხსნარს. შერევისთანავე შეიმჩნეოდა ნალექის გამოყოფა. სარეაქციო ნარევეს ვაყოვნებდით

დაახლოებით ნახევარი საათის განმავლობაში და შემდეგ გადაგვქონდა კრისტალიზატორში. რამდენიმე დღის შემდეგ ვფილტრავდით, ჩავრეცხვდით ცივი ეთანოლით და ვაშრობდით.

მიღებული კომპლექსნაერთები გამოყოფილია თავისუფალი სახით, ჰაერზე მდგრადია. შესწავლილია მათი ხსნადობა სხვადასხვა გამხსნელში, ლღობის ტემპერატურა. აღნაგობის დადგენის მიზნით გამოვიყენებულა კვლევის სხვა ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდები.

რაც შეეხება კობალტის, ნიკელის და კადმიუმის თიოციანატებს, მათი სინთეზი მიმდინარეობდა ორ ეტაპად: პირველ ეტაპზე ეთანოლხსნარებში ვიღებდით მიოცემული მეტალების თიოციანატებს. ამისთვის აღნიშნული მარილების ქლორიდის ცხელ ეთანოლხსნარს (0.001 მოლი 5 მლ ეთანოლში) ვამატებდით კალიუმის როდანიდის ასევე ცხელ ეთანოლ ხსნარს (0.002 მოლი 8 მლ ეთანოლში) განუწყვეტელი მორევით. შერევისთანავე ხსნარი ირებდა განსხვავებულ შეფერილობას და შეიმჩნეოდა კალიუმის ქლორიდის ნალექის გამოყოფა- $KCl\downarrow$



მიღებულ ნალექს ვფილტრავდით, შემდეგ ვრეცხავდით ეთანოლის სპირტხსნარით. დარჩენილ ფილტრატს კი სინთეზისთვის ვიყენებდით.

შემდეგ ეტაპზე ვიღებდით როდანიდების ეთანოლხსნარსა და ცალკე აცეტონის იზონიკოტინოილჰიდრაზონის 0,001 მოლ აცეტეხსნარს. ორივე ნიმუშს მუდმივი მორევით ვაცხელებდით წყლის აბაზანაზე. ლიგანდის ცხელ აცეტოხსნარს ფრთხილად, წვეთობით ვამატებდით როდანიდის ცხელ ეთანოლხსნარს. ნალექი გამოიყოფა შეიმჩნეოდა შერევიდან საშუალოდ 25 წუთის შემდეგ. მიღებულ ნარევს ვტოვებდით 2-3 დღით. გაფილტვრისა და აცეტონით ჩარეცხვის შემდეგ ვაშრობდით ექსიკატორში, შემდეგ თერმოსტატში 70 - 80°C ტემპერატურაზე. მიღებული ფხვნილები ჰაერზე მდგრადია ,შესწავლილია მათი ხსნადობა რამდენიმე ორგანულ გამხსნელში, ინახება დიდხანს დახურულ ჭურჭელში, განსაზღვრულია ლღობის ტემპერატურა.

**სინთეზირებული კომპლექსნაერთების განხილვა თერმოგრა-
ვიმეტრული მეთოდით** :სინთეზირებულ ნაერთთა თერმული მდგრა-
დობის დასადგენად ჩავატარეთ დერივატოგრაფიული გამოკვლევა.
რომელიც იძლევა საშუალებას ერთი და იმავე ნიმუშისთვის ერთდრო-
ულად ჩაიწეროს ოთხი მრუდი: ტემპერატურის ცვლილების (T); ტემპერა-
ტურის ცვლილების დიფერენციალური მრუდი (DTA), რომელზეც მკაფიოდ
აისახება გარემოსა და საკვლევი ნიმუშის ტემპერატურებს შორის უმნიშვნე-
ლო ცვლილებებიც; მასის ცვლილების მრუდი (TG) და მასის ცვლილების
დიფერენციალური მრუდი (DTG). (TG) მრუდზე, ერთმანეთის მიყოლებით,
მიმდინარე პროცესები ძნელი გასარჩევია, ხოლო DTG მრუდზე ისინი
განცალკევებულად აისახება. თერმოგრავიმეტრული კვლევა ჩატარდა „ STA
2500 Regulus“ სისტემის დერივატოგრაფზე.

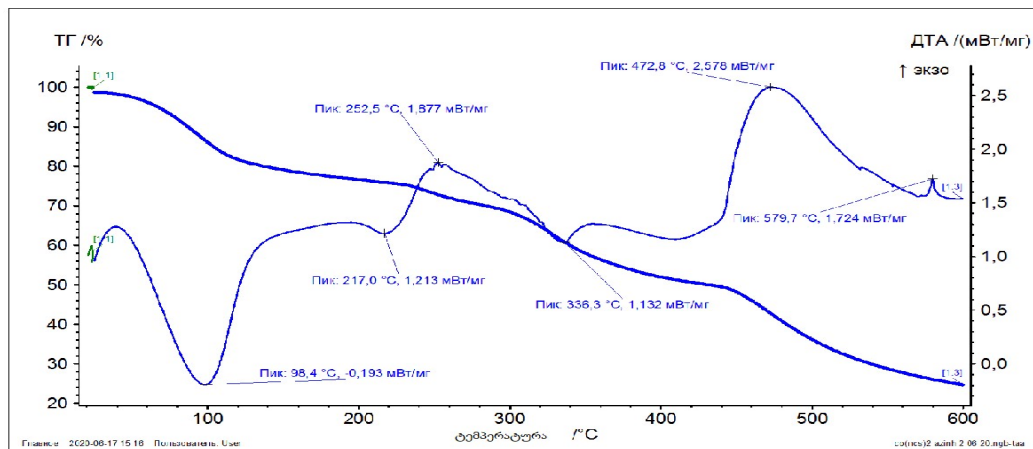
ანალიზის პროცესი ავტომატიზირებულია და იმართება კომპიუტერის
დახმარებით. ანალიზის მონაცემები ავტომატურად ფიქსირდება კომპი-
უტერის დისკლეიზე, შედეგები კი მუშავდება პროგრამა Proteus – ის
დახმარებით

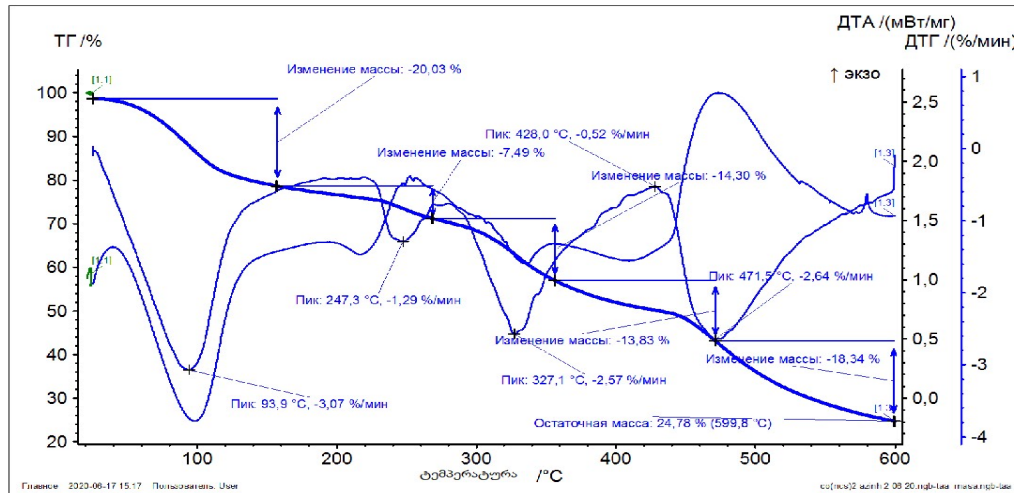
Co(NCS)₂ · L კომპლექსნაერთის, გახურებისას, როგორც მოსალოდნელი
იყო, ნიმუშის თერმული დაშლა იწყება დეჰიდრატაციით, პროცესი
მიმდინარეობს ტემპერატურულ ინტერვალში 40-105°C, DTA მრუდზე
შეინიშნება მცირე ზომის ენდოეფექტები, პიკებით 98,4°C-ზე და 93,9°C-ზე,
რა დროსაც მასის კლება შეადგენს 3,07%-ს რას შეესაბამება სავარაუდოდ 2
მოლი წყლის ჩამოცილებას (თეორიული 3,01%).

კომპლექსნაერთის შემდგომი გახურებისას ადგილი აქვს ნიმუშის
საკმაოდ საინტერესო გარდაქმნებს: ლიგანდი ცენტრალურ ატომთან
კოორდინირებულია საკმაოდ მტკიცედ ამიტომ მისი მოცილება (მოწყვეტა)
საჭიროებს მაღალ ტემპერატურას, კერძოდ, ტემპერატურულ ინტერვალში
310-340°C ფიქსირდება ძლიერი ენდოეფექტი, მინიმუმით 310°C. ამ
მომენტში მასის კლება შეადგენს 13.83%-ს. რაც გამოწვეულია სავარაუდოდ
ორგანული ლიგანდის მოწყვეტით (თეორიული - 13.79 %).

ლიგანდის სრული ჩამოცილების შემდეგ დარჩენილი ნაშთის მასა მცირდება 5%-ით. ტემპერატურულ ინტერვალში 455-490°C შეინიშნება ეგზოთერმული პიკით 472.8°C-ზე. აღნიშნული მასის კლება შეესაბამება სავარაუდოდ აცეტონის მოლეკულის მოწყვეტას, რა დროსაც მასის კლება შეადგენს 14.30(%) (თეორიული 14.20%). აღნიშნულ ტემპერატურულ ინტერვალში არსებობს მცირე ზომის ეგზო და ენდო ეფექტებიც, რაც გამოწვეული უნდა იყოს ნაშთის ფრაგმენტების შიგამოლეკულური გადაჯგუფებით.

ნიმუშის უფრო მაღალ ტემპერატურაზე გახურებისას ადგილი აქვს დარჩენილი ნაშთის დაშლას. უმეტესწილად შესაბამისი ოქსიდური პროდუქტების გამოყოფით. ბოლო სტადიაზე, სავარაუდოდ 599.8 °C-მდე გახურებისას დარჩენილი მასა არის 24.78%), რაც შეესაბამება კობალტ(II)-ის თიოციანატის დაშლას (თეორიული 24,42%).





ნახ. 4. $\text{Co}(\text{NCS})_2 \cdot \text{L}$ ტემპერატურისა და მასის ცვლილების მრუდები ქიმიური (ელემენტური) ანალიზი: მიღებული ნაერთების ელემენტური შედგენილობის დასადგენად ლითონების შემცველობის განსაზღვრა ხდებოდა რასტრული ანუ მასკანირებელი ელექტრონული მიკროსკოპით. ამ მეთოდით შესაძლებელია, როგორც განჭოლვადი, ასევე არაგანჭოლვადი მასალის შესწავლა ამ დროს საკვლევ ნიმუშზე ეცემა ელექტრონების ვიწრო კონა, რომელიც ახდენს მის სკანირებას, ანუ შეუძლია ნიმუშის ზედაპირის მოცემულ უბანზე გადაადგილება. მასკანირებელი მიკროსკოპის გარჩევის უბანი მოინახება 3-20 ნმ-ის ფარგლებში. ასეთი მიკროსკოპები ობიექტის გამოსახულებას იძლევიან გაზნული ელექტრონებით. გამოსახულება დიდდება მათი ლინზათა სისტემაში გავლის შემდეგ. ასეთი მიკროსკოპების გამოყენებით შეიძლება გამოვავლინოთ და გავარკვიოთ ობიექტში სხვადასხვა კრისტალური აგებულების უბნები, ნიმუშის ქიმიური შედგენილობის შესახებ ინფორმაცია, ობიექტში კრისტალური სტრუქტურის დარღვევები, ნიმუშის მორფოლოგიური აღწერილობა და ა.შ.

ელემენტურ შემცველობას ვსაზღვრავდით ელექტრო მასკანირებელ მიკროსკოპზე “TESCAN-VEGA3”, XMU, LaB₆ - ის კათოდით. ანალიზის ჩატარებისას ელექტრონების აჩქარება იყო 20 000ვოლტი, სურათის გადიდება ხდებოდა ~15 000.

ცხრილი. 4. სინთეზირებული კორდინაციული ნაერთების ელემენტური ანალიზის შედეგები

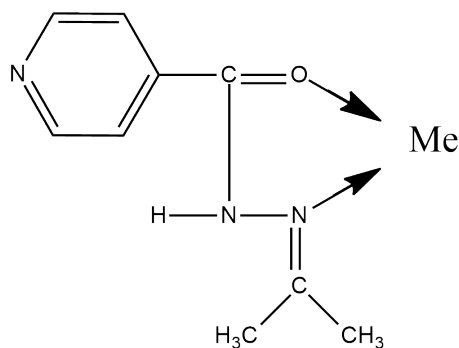
N	კომპლექს ნაერთები	თეორიული % / გამოთვლილი %											
		Me	C	H	O	N	Ni	CL	Br	I	Cd	S	Mr
1	CoCL ₂ ·L	19.19	35.20	3.58	5.21	13.68		23.09					307.08
		19.21	35.19	3.60	5.19	13.67		23.10					
2	NiSO ₄ ·L	25.43	46.84	4.77	27.73	18.34	25.43					13.90	230.76
		25.46	46.85	4.79	27.71	18.30	25.42					13.92	
3	CuCL ₂ ·L	20.39	34.68	3.56	5.13	13.58		22.75					311.7
		20.41	34.66	3.57	5.12	13.60		22.73					
4	Cd(NCS) ₂ ·L	27.70	32.55	2.74	3.92	17.26						15.80	405.82
		27.72	32.52	2.75	3.90	17.25						15.83	
5	CdI ₂ ·L	20.67	19.89	2.04	2.92	7.79				46.70			543.44
		20.74	19.88	2.06	2.93	7.77				46.72			
6	CdBr ₂ ·L	25.01	24.03	2.47	3.56	9.42			35.56				449.44
		25.03	24.03	2.49	3.54	9.44			35.52				
7	Co(NCS) ₂ ·L	16.73	37.50	3.15	4.54	19.88						18.20	352.34
		16.73	37.52	3.14	4.51	19.86						18.23	
8	Co(NO ₃) ₂ ·L	17.53	32,15	3.30	33.31	20.83							336.24
		17.51	32.16	3.33	33.29	20.84							

აცეტონის იზონიკოტინოილჰიდრაზონთან ლითონთა კოორდინაციული ნაერთების შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრების განხილვა:

კოორდინაციული ნაერთების შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრების განხილვა და შედარება აცეტონის იზონიკოტინოილჰიდრაზონის შთანთქმის იწ სპექტრთან მოწმობს, რომ ამ უკანასკნელის მოლეკულები ციკლურ - ბიდენტატურ ფუნქციას ასრულებენ და ცენტრალურ ატომთან დაკავშირებული არიან კარბონილის ჯგუფის ჟანგბადის ატომის და აზომეთინური ჯგუფის აზოტის ატომის საშუალებით [82-98]. ამ ფაქტს ადასტურებს სინთეზირებული კომპლექსნაერთების სპექტრებში $\nu(\text{CO})$ სავალენტო რხევის სიხშირის შემცირება $\sim 10 - 15 \text{ სმ}^{-1}$ - ით. $\nu(\text{CO})$ თავისუფალი (არაკოორდინირებული) ჰიდრაზონისთვის მონახულია 1668 სმ^{-1} უბანში, მაშინ, როდესაც კომპლექსნაერთთა ინფრაწითელ სპექტრებში აღნიშნული რხევის სიხშირე ძირითადად $1652 - 1654 \text{ სმ}^{-1}$ უბანში მდებარეობს. ეს კი მიუთითებს კარბონილის ჯგუფის ჟანგბად - ატომით კოორდინაციაზე.

რაც შეეხება $\nu(\text{C} = \text{N})$ რხევის სიხშირეს, ის კომპლექსნაერთების სპექტრებში თავისუფალ ლიგანდთან შედარებით გაზრდილია $\sim 10 - 20 \text{ სმ}^{-1}$ - ით.

ზემოთთქმულიდან გამომდინარე, ჰიდრაზონის მოლეკულის კოორდინაცია შეიძლება წარმოვიდგინოთ შემდეგი სტრუქტურის შესაბამისად:



როგორც ვხედავთ, ლიგანდი ბიდენტატურ-ციკლურია და განხორციელებულია ხუთწევრიანი ლითონოციკლი.

კობალტის და ნიკელის კოორდინაციული ნაერთების შთანთქმის იწ სპექტრები: ლიგანდის მოლეკულა, როგორც ალინიშნა, ბიდენტატურ - ციკლურ ფუნქციას ასრულებს და კოორდინაციული ნაერთების შთანთქმის იწ სპექტრებში მონახული რხევის სიხშირეები ადასტურებენ ამ ფაქტს: ჰიდრაზონის მოლეკულა კოორდინირებს კარბონილის ჯგუფის ჟანგბადის ატომით და აზომეთინური ჯგუფის აზოტის ატომით.

თავისუფალი, არაკოორდინირებული თიოციანატური ჯგუფებისთვის დმახასიათებელია ორი სიხშირე: მათთვის $\nu(\text{C} = \text{N})$ 2020 - 2040 სმ^{-1} - ის ფარგლებში მდებარეობს, ხოლო $\nu(\text{CS})$ - 715 - 760 სმ^{-1} ფარგლებში. თუ კოორდინაცია ხდება გოგირდის ატომით, მაშინ $\nu(\text{CS})$ 767 - 860 სმ^{-1} -ის ფარგლებშია და მათი ფიქსირება გაძნელებულია, ხოლო $\nu(\text{C} = \text{N})$ - 2010 - 2080 სმ^{-1} - ის ფარგლებში[65]. ჩვენ ვისარგებლეთ $\nu(\text{C} = \text{N})$ - ის მონაცემებით, რადგან, სინთეზირებული კომპლექსების შთანთქმის იწ სპექტრების შესწავლა აჩვენებს, რომ NCS ჯგუფების შესაბამისი რხევის სიხშირეების მნიშვნელობები ~2104 - 2075 სმ^{-1} ფარგლებშია, ასევე ამ ჯგუფის დეფორმაციული რხევები ν_3 და ν_4 შესაბამისად 848, 664, 470 სმ^{-1} უბნებში შეცვლილია, რაც მიუთითებს, რომ თიოციანატ - იონები, რომლებსაც შეუძლიათ კოორდინირება აზოტის ან გოგირდის ატომების საშუალებით, ან შესაძლებელია, რომ ხიდურ ფუნქციას ასრულებდნენ, ჩვენს მიერ სინთეზირებულ კობალტის და ნიკელის თიოციანატურ კომპლექსებში მონოდენტატურებია, კოორდინირებენ აზოტის ატომით და განხორციელებულია იზოთიოციანატური სტრუქტურა $\text{M} \leftarrow \text{NCS}$.

კობალტის და ნიკელის ნიტრატული კომპლექსებისთვის (ცხრ.8.) ლიგანდის შემთხვევაში სურათი იგივეა, წარმოქმნილია ხუთწევრიანი მეტალოციკლი. რაც შეეხება ნიტრატ-იონების კოორდინაციის წესს, ნიტრატული კომპლექსებისთვის ნიტრატ-იონების გარე სფეროში არსებობაზე მიუთითებს რხევის სიხშირეები ~1385 სმ^{-1} - ის უბანში; რხევის ეს სიხშირე ადასტურებს ნიტრატ - იონების გარესფერულობას.

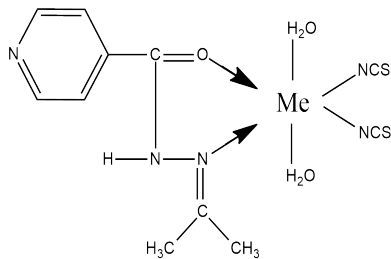
როგორც ცნობილია, სულფატ - იონებს სხვადასხვაგვარად კოორდინირებენ ლითონ - კომპლექსწარმომქმნელთან სულფატური კომპლექსნაერთებისთვის, აქ მონახულია სუსტად გამოხატული ზოლები ν_1 და ν_2 ~ 996 და 461 სმ^{-1} - ის ფარგლებში, ხოლო ν_3 და ν_4 გადაფარულია რხევის სხვა სიხშირეებით, თუმცა, ν_1 და ν_2 საშუალებას გვაძლევს ვივარაუდოთ, რომ სულფატ - იონები ასულებენ მონოდენტატურ ფუნქციას. ისინი ლითონ-კომპლექსწარმომქმნელთან კოორდინირებენ მმონოდენტატურად ჟანგბადის- ატომით და იმყოფებიან კომპლექსნაერთის შიდა სფეროში.

მიუხედავად იმისა, რომ ცოტა გამწვანებულია ქლორიდ - იონებზე მსჯელობა, რადგან მისი შესაბამისი რხევის სიხშირეები გადაფარულია სხვა ინტენსიური რხევის სიხშირეებით, $\sim 468 \text{ სმ}^{-1}$ - ის უბანში მონახულია დაბალი ინტენსივობის ზოლი, რაც ქლორიდ - იონების შიდასფერულობაზე მიუთითებს.

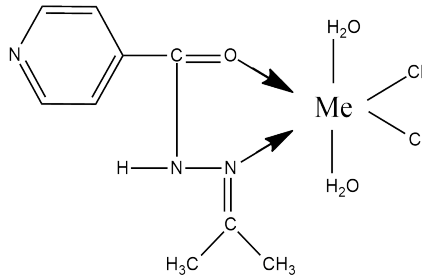
კობალტის და ნიკელის ყველა კომპლექსნაერთის სპექტრში შეინიშნება მაღალი ინტენსივობის ზოლები დაახლოებით $3200 - 3500 \text{ სმ}^{-1}$ უბანში, რაც შეესაბამება წყლის მოლეკულებისთვის დამახასიათებელ რხევის სიხშირებს. ეს ფაქტი მიუთითებს იმ გარემოებაზე, რომ კომპლექსნაერთების შიდა სფეროში იმყოფებიან კოორდინირებული წყლის მოლეკულები.

თუ შევაჯამებთ კობალტის და ნიკელის კომპლექსნაერთების შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრების განხილვის შედეგებს, სინთეზირებული კოორდინაციული ნაერთების აღნაგობა შეიძლება წარმოვიდგინოთ შემდეგი სახით:

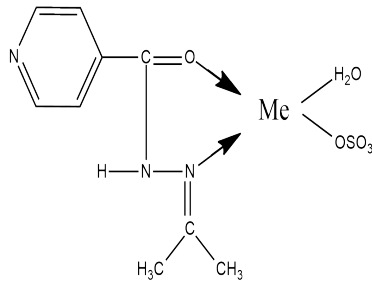
თიოციანატური კომპლექსებისთვის:



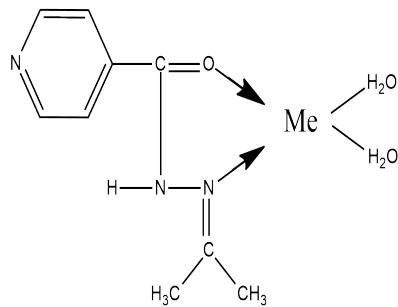
ქლორიდული კომპლექსებისთვის:



სულფატური კომპლექსებისთვის



ნიტრატული კომპლექსებისთვის



სადაც Me = Co(II), Ni(II)

ცხრილი 5. აცეტონის იზონიკოტინოილჰიდრაზონის და კობალტ(II) - ის და ნიკელ(II) - ის კოორდინაციული ნაერთების შთანთქმის იწ სპექტრებში მონახული ტალღური რიცხვების მაქსიმუმები (სმ⁻¹)

L	368; 395; 405; 437; 506; 662.5; 677.4; 750; 846.1; 889; 996; 1030.6; 1063.2 1143.4 1222.6; 1268.2; 1299.9; 1337.2 1376.3; 1412.7; 1493.7; 1558; 1601.8; 1636.3; 1668.9; 1737.9; 2857; 2927.8; 2956.8; 3015.4; 3112.3; 3207.4; 3303.4; 3584.8; 3606.2; 3625.8; 3646.3; 3687.3; 3708.7; 3748.8; 3764.6; 3820.5; 3849.4; 3897.9; 3914.6.
Co(NCS)₂ L	373.7; 392.3; 470.6; 664.4; 759.4; 848.9; 900.2; 1015.7; 1034.3; 1067; 1125.7; 1201; 1320.4; 1384.7; 1415.5; 1449; 1458.3; 1465.8; 1491.9; 1507.7; 1556.6; 1559.9; 1602.8; 1617.7; 1654; 1685.7; 1707; 1735; 1752.8; 1763; 1773.3; 2104.1; 2347.3; 3235.3; 3295; 3341.6; 3352.7; 3371.4; 3378.8; 3393.7; 3402; 3414.2; 3435.7; 3471; 3482.3; 3515.8; 3631.4; 3651.9; 3678; 3691; 3715.2; 3737.6; 3809.3; 3840; 3856.9;
Co(NO₃)₂L	373.7; 381.1; 392.3; 696.1; 762.2; 825.6; 844.2; 855.4; 902.9; 1044.6; 1067.9; 1221.6; 1385.6; 1551.5; 1562.7; 1611.1; 1623.3; 1652.1; 1762.1; 3178.5; 3193.4; 3221.4; 3263.3; 3272.6; 3293.1; 3321.4; 3341.6; 3369.5; 3401.2; 3414.2; 3429.2; 3436.6; 3445.9; 3572.7; 3624.8; 3667.7; 3686.3; 3719.9; 3731.1; 3748.8; 3796.3; 3814.9; 3835.4; 3869; 3897.9;
CoCl₂ L	468.7; 532; 614; 663.5; 692.4; 701.7; 757.6; 855.4; 902; 1017.6; 1031.5; 1139.6; 1045.5; 1066; 1211.4; 1233.7; 1279.4; 1288.7; 1325; 1354.9; 1369.8; 1414.5; 1437.8; 1496.5; 1544; 1611; 1624.2; 1654; 1700.6; 3137.5; 3215.8; 3351.8; 3368.6; 3392.8; 3402; 3436.6; 3470.2.
Ni(NO₃)₂ L	373.7; 394.2; 662.5; 707.3; 759.4; 825.6; 849.8; 907.6; 1022.2; 1040.9; 1068.8; 1141.5; 1212.3; 1384.7; 1499.3; 1549.6; 1600; 1654; 1695; 1764; 1396.7; 3401.2; 3434.7; 3468.3; 3481.3; 3514.9; 3634.2; 3675.2.
CoSO₄L	222,6; 373,7; 435,2; 479,9; 537,7; 601; 660,7; 677,4; 707,3; 757,6; 846,1; 859,2; 886,2; 9,96,1; 1020,4; 1040,9; 1065,1; 1078,1; 1118,2; 1268,2; 1340,9; 1413,6; 1413,6; 1465,8; 1118,2; 1268,2; 1340,9; 1413,6; 1413,6; 1465,8; 1497,5; 1546,8; 3469,2.
NiCl₂ L	373.7; 479.9; 623.4; 669.1; 707.3; 760.4; 849.8; 906.7; 1022,2; 1039,0; 1068,8; 1141,5; 1217,9; 1337,2; 1420,1;

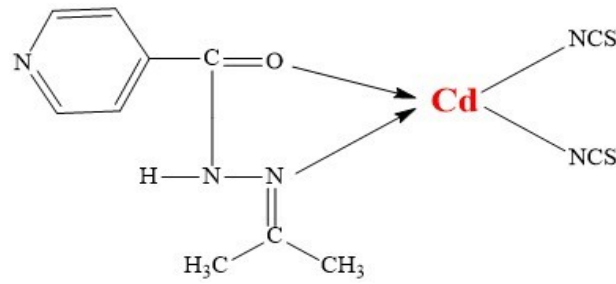
	1549.6; 1596.2; 1652.1; 2867.3; 3034.1; 3062.0; 3140.3; 3151.5; 177.6 3222.3; 3242.8; 3280.1; 3298.7; 3328.5; 3401.2; 3410.5; 3436.6; 460.8; 3468.3.
Ni(NCS)₂·L	476.2; 614.1; 695.1; 695.1; 7.56.6; 793.0; 848.0; 902.9; 1020.4; 1.116; 1134.0; 1.124; 1214.2; 1268.2; 1329.7; 1495.6; 1415.5; 1551.5; 1667.4; 1.744; 2.021; 3164.5; 3401.2.

კადმიუმის და სპილენძის (II) კომპლექსნაერთების შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრები: აცეტონის იზონიკოტინოილჰიდრაზონთან კადმიუმის და სპილენძის ქლორიდული, ბრომიდული, იოდიდური და თიოციანატური კოორდინაციული ნაერთების შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრების განხილვა და შედარება თავისუფალი (არაკოორდინირებული) ლიგანდის შთანთქმის ინფრაწითელ სპექტრთან კიდევ ერთხელ ადასტურებს, რომ ჰიდრაზონის მოლეკულები ჩვენს მიერ სინთეზირებულ კომპლექსნაერთებში წარმოდგენილია ბიდენტატურ-ციკლური სახით და ისევე, როგორც ზემოთგანხილულ კომპლექსნაერთებში, ამ შემთხვევაშიც წარმოქმნილია ხუთწევრიანი ლითონოციკლი - ჰიდრაზონის მოლეკულა კოორდინირებს აზომეთინური ჯგუფის აზოტის და კარბონილის ჯგუფის ჟანგბადის ატომების მეშვეობით. ამ ფაქტს ადასტურებს კომპლექსნაერთების შთანთქმის ინფრაწითელ სპექტრებში მონახული $\nu(\text{CO})$ შესაბამისი რხვის სიხშირეები, რომლებიც თავისუფალი (არაკოორდინირებული) ლიგანდის სპექტრთან შედარებით გადანაცვლებულია $\sim 15\text{-}30 \text{ სმ}^{-1}$ -ით (ცხრ.9). რაც შეეხება $\nu(\text{CN})$ სავალენტო რხევის სიხშირეს, როგორც სპექტრების ანალიზი აჩვენებს, გადანაცვლებულია $\sim 10\text{-}14 \text{ სმ}^{-1}$ -ით, რაც ადასტურებს $\text{M} \leftarrow \text{N} = \text{C}$ ბმის განხორციელებას. კადმიუმის თიოციანატური კომპლექსნაერთის შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრის ანალიზი გვიჩვენებს, რომ NCS^- ჯგუფები უშუალოდაა დაკავშირებული ლითონ-კომპლექსწარმომქმნელთან, ანუ შიდასფერულეხია. ამ ფაქტს ადასტურებს სპექტრში მონახული $\nu(\text{CN})$ და $\nu(\text{CS})$ რხევის სიხშირეები, რომლებიც მონახულია მიახლოებით 2086 სმ^{-1} და $868, 847, 668 \text{ სმ}^{-1}$ უბანში. ამ მონაცემების თანახმად, გარდა იმისა, რომ NCS^-

იონები შიდასფერულებია, მათი კოორდინირება კომპლექსწარმომქმნელთან ხორციელდება იზოთიოციანატური სახით და თიოციანატ-იონები ცენტრალურ ატომს (კოლმპლექსწარმომქმნელს) უკავშირდებიან აზოტის ატომის საშუალებით (იზოთიოციანატური სტრუქტურა).

კადმიუმის თიოციანატური კომპლექსნაერთის შთანთქმის ინფრაწითელ სპექტრში კოორდინირებული წყლის მოლეკულისთვის დამახასიათებელი ინტენსიური რხევის სიხშირეები არაა მონახული, რაც საშუალებას გვაძლევს დავასკვნათ, რომ სინთეზირებულ კომპლექსნაერთებში წყლის მოლეკულები შიდა სფეროში არ იმყოფებიან.

ზემოთქმულიდან გამომდინარე, კადმიუმის თიოციანატური კომპლექსნაერთის აღნაგობა შეიძლება წარმოვიდგინოთ ასეთი სახით:



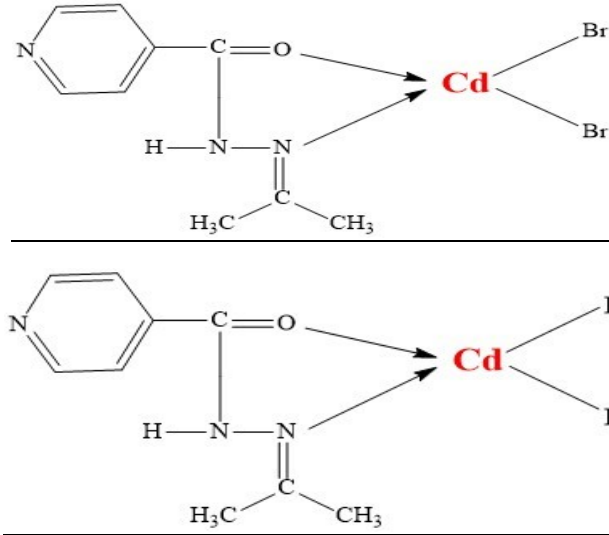
კადმიუმის ბრომიდული და იოდიდური კომპლექსნაერთების შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრების განხილვა დაახლოებით მსგავს სურათს გვაძლევს. არაკოორდინირებული ლიგანდისთვის დამახასიათებელი სავალენტო რხევის სიხშირეები $\sim 15-20 \text{ სმ}^{-1}$ -ითაა გადანაცვლებული, რაც ადასტურებს ლიგანდის კოორდინირებას $M \leftarrow O = C$ და $M \leftarrow N = C$ სახით. ამ შემთხვევაშიც ის ბიდენტატურ-ციკლურია და წარმოქმნის ხუთწევრიან მეტალოციკლს.

ბრომიდული და იოდიდური კომპლექსნაერთების შთანთქმის ინფრაწითელ სპექტრებში მიახლოებით $650, 685-696 \text{ სმ}^{-1}$ -ის ფარგლებში მდებარეობს რხევის ორი ზოლი, რომელიც დაკავშირებულია ბრომიდ- და იოდიდ-იონების კოორდინაციასთან - ანუ მათ შიდასფერულობასთან.

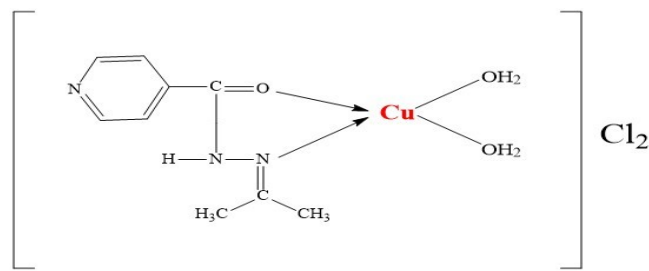
კადმიუმის ჰალოგენიდური კომპლექსნაერთების სპექტრებში კოორდინირებული წყლის მოლეკულებისთვის დამახასიათებელი რხევის ინტენ-

სიური ზოლები არაა მონახული. ეს გარემოება საშუალებას გვაძლევს დავასკვნათ, რომ აღნიშნულ კოორდინაციულ ნაერთებში წყლის მოლეკულები შიდა სფეროში არ იმყოფებიან.

ზემოთთქმულიდან გამომდინარე, სინთეზირებული კომპლექსნაერთების სტრუქტურები შეგვიძლია წარმოვიდგინოთ ასეთი სახით:



სპილენძის (II) ქლორიდულ კომპლექსნაერთში ზუსტად იგივე სურათი გვაქვს ლიგანდთან მიმართებაში. ლიგანდის რხევის სიხშირეები შეცვლილია უფრო დაბალი ინტენსივობისკენ და ამ შემთხვევაშიც $\nu(\text{CO})$ და $\nu(\text{CN})$ რხევის სიხშირეების ანალიზის მიხედვით ლიგანდი ბიდენტატურ-ციკლურია. ქლორიდ-იონების შესაბამისი რხევის სიხშირეები გარკვეულწილად გადაფარულია ლიგანდის რხევის სიხშირეებით და დასკვნის გაკეთება გაძნელებულია, მაგრამ, ამავე დროს, სპილენძის ქლორიდული კომპლექსნაერთის იწ სპექტრში მონახულია კოორდინირებული წყლის მოლეკულების დამახასიათებელი სავალენტო რხევის ზოლები მიახლოებით $3400\text{--}3021\text{ cm}^{-1}$ უბანში, ეს ფაქტი კი საშუალებას გვაძლევს დავასკვნათ, რომ სპილენძის ქლორიდული კომპლექსნაერთის შიდა სფერო დაკავებულია ჰიდრაზონის ორი დონორული ატომით და წყლის ორი მოლეკულით - სპილენძის საკოორდინაციო რიცხვი 4 გაჯერებულია. რაც შეეხება ქლორიდ-იონებს, ისინი გარე სფეროებშია. ზემოთ თქმულიდან გამომდინარე, სპილენძის კომპლექსნაერთის აღნაგობა შეიძლება წარმოვიდგინოთ ასე:



ცხრილი 6. კადმიუმის და სპილენძ(II) - ის კოორდინაციული ნაერთების შთანთქმის იწ სპექტრებში მონახული ტალღური რიცხვების მაქსიმუმები (სმ⁻¹)

CuCl₂-L	373,7; 393,2; 490,1; 537,7; 604,8; 633,6; 699,8; 711,0; 735,1; 882,4; 904,8; 995,2;1030,6;1065,1;1139,6;1221,6; 1229,1; 1285,9; 1332,5; 1375,4; 1413,6; 1458,3;1496,5; 1550,6; 1570,6; 1592,6; 1667,7; 1700,6; 1756,8;1763,0; 1773,3; 2345,4
CdI₂-L	372,7; 382,1; 393,2; 451,0; 501,3; 527,4; 612,2; 685,8; 697,0; 750,1; 841,4; 876,9; 919,7; 1009,2; 1062,3; 1147,1; 1217,9; 1273,8; 1298,0; 1305,5; 1368,9; 1409,9; 1491,9; 1534,7; 1545,9; 1616,7; 1628,8; 2343,6; 2360,3; 3046,2;3076,0; 3307,1; 3468.
CdBr₂-L	372,7; 382,1; 451,0; 497,6; 610,4; 696,1; 752,0; 841,4; 871,3; 916,0; 1016,6; 1063,2; 1096,8; 1109,8; 1150,8; 1223,5; 1235,6; 1275,7; 1301,8; 1367,0; 1414,5; 1432,2; 1493,7; 1529,1; 1552,4; 1616,7; 1636,3; 1654,0; 1704,3; 1737,9; 1767,7; 2351,0; 3046,2; 3061,1; 3085,3; 3292,2; 3627,6; 3646,3; 3674,2; 3687,3; 3709,6; 3745,0; 3820,5; 3851,3; 3897,9; 4914,5
Cd(NCS)₂-L	407,2; 455,7; 591,7; 668,1; 695,1;714,7; 766,9; 847,0; 847,0; 895,5; 1012,9; 1035,3; 1065,1; 1113,5; 1199,3; 1220,7; 1322,3; 1375,4; 1415,5; 1449,0; 1458,3; 1465,8; 1491,9; 1534,7; 1540,3; 1550,6; 1559,9; 1570,1; 1594,4; 1617,7; 1648,4;1654,0; 1684,8; 1707,1; 1719,2; 1735,1; 1751,8; 1763,0; 1773,3; 2086,4; 2122,7; 2345,4; 2362,2; 3085,3; 3150,5; 3246,5; 3568,9; 3588,5; 3620,2; 3630,4; 3650,9; 3658,4; 3677,0; 3691,0; 3703,1; 3713,4; 3724,5; 3737,6; 3746,0; 3752,5; 3760,9; 3772,1; 3781,4; 3808,4; 3840,1; 3855,0; 3893,2; 3905,3

დასკვნა

1. სინთეზირებულია ახალი ჰიდრაზონი - აცეტონის იზონიკოტინოილჰიდრაზონი. ის სინთეზირებული იქნა იზონიკოტინმჟავას ჰიდრაზიდის ურთიერთქმედებით აცეტონთან. მიღებული ნივთიერება გამოყოფილია წვრილკრისტალური ჩალისფერი ფხვნილის სახით, ჰაერზე მდგრადია.
2. შესწავლილია სინთეზირებული ჰიდრაზონის - აცეტონის იზონიკოტინოილჰიდრაზონი ხსნადობა ზოგიერთ ნელში და განსაზღვრულია მისი ლღობის ტემპერატურა.
3. სინთეზირებული ჰიდრაზონი - აცეტონის იზონიკოტინოილ ჰიდრაზონი შესწავლილია დიფერენციალური თერმული ანალიზის მეთოდით. დადგენილია სითბური ეფექტის ტემპერატურები: პირველი პიკი - ენდოთერმული პროცესი (159,9⁰ C) და მეორე პიკი - ეგზოთერმული პროცესი (276,5⁰ C), მთავრდება 537,5⁰ C-ზე.
4. სინთეზირებული ჰიდრაზონი - აცეტონის იზონიკოტინოილ ჰიდრაზონი შესწავლილია დინამიური თერმოგრაფიმეტრიის მეთოდით. დადგენილია მასის ცვლილებას % -ში და მასის ცვლილების სიჩქარე. მასის კლება იწყება დაახლოებით 160⁰ C -ზე, მასის კლების სიჩქარე იზრდება; შემდეგ ხდება მასის კლების სიჩქარის (პიკი - 310⁰ C) და მასის(18,70 %) შემცირება. საბოლოოდ 599,8⁰ C – ზე დარჩენილი მასა შეადგენს 10,64 %.
5. ჰიდრაზონის მოლეკულის - აცეტონის იზონიკოტინოილჰიდრაზონის კომპლექსწარმოქმნის უნარის პროგნოზირებისთვის და დონორული ატომების გამოვლენის მიზნით ჩატარებულია აღნიშნული ჰიდრაზონის მოლეკულის კვანტურ-ქიმიური კვლევა ნახევრადემპირიული AM1 მეთოდით სხვადასხვა გამხსნელში.
6. აღნიშნული მეთოდით გამოთვლილია მოლეკულის წარმოქმნის სითბო, სრული ენერჯის მნიშვნელობა, იონიზაციის პოტენციალის მნიშვნელო-

ბა, ატომთშორისი მანძილები, სავალენტო კუთხეები, ბმის სიგრძე, ეფექტური მუხტები და ელექტრონებით დასახლება ატომურ ორბიტალებზე.

7. ჰიდრაზონის - აცეტონის იზონიკოტინოილჰიდრაზონის მოლეკულის კვანტურ-ქიმიური კვლევის შედეგად გამოვლენილია პოტენციური დონორული ატომები - კომპლექსწარმომქმნელთან კოორდინირება შესაძლებელია ჰეტეროციკლის აზოტის ატომით, ჰიდრაზიდის აზოტის ატომებით ან კარბონილის ჯგუფის ჟანგბადის ატომით.
8. ჰიდრაზონის - აცეტონის იზონიკოტინოილჰიდრაზონის მოლეკულის კვანტურ-ქიმიური კვლევის შედეგად დადგენილია, რომ მას შეუძლია ხუთწევრიანი მეტალოციკლების წარმოქმნა მეტალ-კომპლექსწარმომქმნელთან ჰიდრაზონის კეტონური ან ენოლური ფორმით. ამ უკანასკნელში წყალბადის ჩანაცვლება ხდება მეტალით - კომპლექსწარმომქმნელით.
9. ჩატარებულია სინთეზირებული ჰიდრაზონის - აცეტონის იზონიკოტინოილჰიდრაზონის ელემენტური ანალიზი, რომელიც თანხვედრაშია თეორიულ მონაცემებთან.
10. სინთეზირებული ჰიდრაზონი- აცეტონის იზონიკოტინოილჰიდრაზონი შესწავლილია შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტროსკოპიის მეთოდით.
11. აცეტონის იზონიკოტინოილჰიდრაზონთან სინთეზირებულია 15 ახალი კოორდინაციული ნაერთი: კობალტის(II), ნიკელის(II), კადმიუმის, თუთიის და სპილენძის ქლორიდული, ნიტრატული, სულფატური და თიოციანატური კომპლექსნაერთები.
12. ყველა კომპლექსნაერთი გამოყოფილია მყარი სახით, მდგრადია ჰაერზე. შესწავლილია მათი ხსნადობა სხვადასხვა ორგანულ გამხსნელებში და განსაზღვრულია ლღობის ტემპერატურები.
13. აცეტონის იზონიკოტინოილჰიდრაზონთან სინთეზირებული კომპლექსნაერთები შესწავლილია შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტროსკოპიის მეთოდით. კოორდინაციული ნაერთების შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრების განხილვა და შედარება აცეტონის იზონიკოტინოილჰიდრაზონის შთანთქმის იწ სპექტრთან მოწმობს, რომ ამ

უკანასკნელის მოლეკულები ციკლურ-ბიდენტატურ ფუნქციას ასრულებენ და ცენტრალურ ატომთან დაკავშირებული არიან კარბონილის ჯგუფის ჟანგბადის ატომის და აზომეთინური ჯგუფის აზოტის ატომის საშუალებით.

14. კომპლექსნაერთების სპექტრებში შეინიშნება მაღალი ინტენსივობის ზოლები $3200-3500 \text{ სმ}^{-1}$ უბანში, რაც კოორდინირებული წყლის მოლეკულების არსებობაზე მიუთითებს.
15. კობალტის და ნიკელის თიოციანატური კომპლექსების შთანთქმის იწ სპექტრების შესწავლა აჩვენებს, რომ განხორციელებულია იზოთიოციანატური სტრუქტურა $M \leftarrow NCS$ და კოორდინირება ხდება აზოტის ატომით; ნიტრატული კომპლექსებისთვის ნიტრატ-იონები გარე სფეროშია; სულფატურ კომპლექსნაერთებისთვის სულფატ-იონები შიდასფერულია და ჟანგბად-ატომით მონოდენტატურად კოორდინირებენ ლითონთან, ხოლო ქლორიდულ კომპლექსნაერთებში ქლორიდ-იონები შიდასფერულია.
16. კადმიუმის და სპილენძის კომპლექსნაერთების შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრების ანალიზმა აჩვენა, რომ ამ შემთხვევაშიც ჰიდრაზონის მოლეკულა ბიდენტატურ-ციკლურ ფუნქციას ასრულებს და ლითონ-კომპლექსწარმომქმნელთან კოორდინაციული ბმა განხორციელებულია კარბონილის ჯგუფის ჟანგბადის და აზომეთინური ჯგუფის აზოტის ატომებით. რაც შეეხება აციდოლიგანდებს, კადმიუმის კომპლექსნაერთებისთვის ისინი შიდასფერულია, ხოლო ხოლო სპილენძის ქლორიდულ კომპლექსნაერთში ქლორიდ-იონები იმყოფებიან გარე სფეროში. კოორდინირებული წყლის მოლეკულებისთვის დამახასიათებელი რხევის სიხშირეები კადმიუმის კომპლექსნაერთებში არ შეიმჩნევა, ხოლო სპილენძის კომპლექსნაერთისთვის ისინი შიდა სფეროში იმყოფებიან.

**დისერტაციის ძირითადი შედეგები გამოქვეყნებულია
შემდეგ შრომებში**

1. ნ.ფრანგიშვილი, მ.ცინცაძე, ნ.კილასონია. „აცეტონის იზონიკოტი-ნოილჰიდრაზონთან კობალტ (II)-ის და ნიკელ (II)-ის კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი და სთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრები“ კერამიკა და მოწინავე ტექნოლოგიები. ტ.22.1(43).2020 გვ.49-53.
2. ნ.ფრანგისვილი, მ.ცინცაძე, ნ.კილასონია. „აცეტონის იზონიკოტი ნოილჰიდრაზონთან ზოგიერთი ლითონის კოორდინაციული ნაერთების სინტეზი“ საქართველოს ქიმიური ჟურნალი ტ.17N.1 2019 გვ.25
3. ნ.ფრანგიშვილი, ნ. კილასონია, მ.ცინცაძე, მ. კერესელიძე. აცეტონის იზონიკოტინოილჰიდრაზონის მოლეკულის ელექტრონული სტრუქტურისა და კომპლექსწარმოქმნის უნარის კვლევა სხვადასხვა გამხსნელებში“ „ქიმია-მიღწევები და პერსპექტივები“ შრომების კრებული. თბილისი 2019 გვ.72-79

Abstract

The aim of our study was to obtain a new hydrazone - acetone isonicotinoylhydrazone, to study the ability to form complexes and to synthesize some 3d-metal coordinate compounds based on the obtained results, as well as to study the physico-chemical properties of synthesized complexes. To predict the ability of its molecule to form a complex before the synthesis of hydrazone and to detect donor atoms in it, as well as to study the effects of different solvents on these characteristics. We conducted quantum-chemical research of this hydrazone molecule using the semi-empirical AM1 method in various solvents (water, ethanol, methanol, acetone, dimethylformamide, hexane, etc.). The heat during generated of molecule, the total energy value, the dipole moment, the ionization potential, the valence angles and bond lengths between the atoms, the effective charges, the electron settlement of the atomic orbitals and etc. are calculated. The results of the calculation are as follows: the donor atoms in the Hydrazone molecule are oxygen carbons of the carbonyl group and nitrogen atoms of the azomethin group, which have the ability to form an σ -donor-acceptor bond with the atoms of the metal-complex generator. In addition, the results of quantum-chemical calculations in various solvents show that the coordination of the hydrazone molecule with the metal-complex generator is possible in both ketone and enolic forms, resulting in the formation of stable five-membered metal molecules.

In the next stage of the work, we performed the synthesis of acetone isonicotinoinylhydrazone. We have determined its solubility in different solvents, the melting temperature. We determined the synthesis of synthesized hydrazone by elementary analysis; We studied absorption using the infrared spectroscopy method and the thermal analysis method.

For the synthesis of coordinate compounds with acetone isocycotinohylhydrazone, as the starting substances, we selected cobalt (II), nickel (II), copper (II), cadmium chlorides, nitrates and sulfates. Synthesis is carried out in acetone and ethanol solutions. The ratio of salt to hydrazone is 1: 1. As soon as the salt and ligand solution were mixed, precipitation was observed. We filtered the obtained precipitate, washed it with cold ethanol and dried it. We cleaned the solutions by pre-crystallizing ethanol. 13 new coordination compounds have been obtained in solid state. Their composition is determined by elementary analysis, and individuality - by determining the melting temperature. Some physico-chemical properties have been studied: solubility in various inorganic and organic solvents. Synthesized compounds have been studied by thermal analysis and absorption by infrared spectroscopy.

Infrared spectra of absorption of synthesized coordinate compounds (400–4000 cm^{-1} range) have been studied. The rules for the coordination of organic ligands, water molecules, and acidoligans in synthesized compounds have been established. The study of infrared spectra of absorption of coordinating compounds

showed,that hydrazone coordinates with the metal-complex generator with oxygen atoms of the carbonyl group and nitrogen atoms of the atomic group and forms five-membered metal molecules in a ketone form, which confirms the results of quantum-chemical calculations.

Based on the study of quantum-chemical, absorption infrared spectroscopy and radiographic data, the estimated structures of the synthesized complex compounds are provided.