

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

ხელნაწერის უფლებით

ცისმარი ფანჩვიძე-წიგნაძე

სხვადასხვა აზონაერთთან ვანადიუმის (V) კომპლექსების განსაზღვრა და
სპექტროფოტომეტრული კვლევა

სადოქტორო პროგრამა „ქიმია“

შიფრი 0531

დოქტორის აკადემიური ხარისხის
მოსაპოვებლად წარმოდგენილი დისერტაციის

ავტორეფერატი

თბილისი

2023

სამუშაო შესრულებულია საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტში
ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის ფაკულტეტი
ქიმიის დეპარტამენტი
ბაქოს სახელმწიფო უნივერსიტეტში
ხელმძღვანელი: პროფესორი მაია ცინცაძე

რეცენზენტები: _____

დაცვა შედგება 2023 წლის 24 თებერვალს 14.00 საათზე
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის
ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის ფაკულტეტის
სადისერტაციო ნაშრომის დაცვის კოლეგიის სხდომაზე,
კორპუსი -----, აუდიტორია -----
მისამართი: 0160, თბილისი, კოსტავას 77

დისერტაციის გაცნობა შეიძლება სტუ-ის
ბიბლიოთეკაში, ხოლო ავტორეფერატისა –
-ფაკულტეტის ვებგვერდზე

ფაკულტეტის სწავლული მდივანი -----

ნაშრომის ზოგადი დახასიათება

თემის აქტუალობა. დღევანდელი რეალობა, რომელიც გამოწვეულია მეცნიერების განსაკუთრებული როლით თანამედროვე ინდუსტრიასა და წარმოებაში, დიდ ამოცანას უსახავს ანალიტიკოსებს ნივთიერებათა თვისობრივი და რაოდენობრივი განსაზღვრისათვის, რათა შემუშავებულ და გამოყენებულ იქნეს ახალი მეთოდები და იდენტიფიკაციის განსაზღვრის ახალი წესები, რომლებიც ითვალისწინებს განსა-ზღვრის მგრძობიარე და შერჩევითი მეთოდების შემუშავებას. უკანასკნელ წლებში ინტენსიურად ვითარდება ელემენტების განსაზღვრის მეთოდები ორგანული რეაგენტებით მყარ ფაზაში. გაზომვებს ატარებენ ხსნარებში. გამხსნელად შეიძლება გამოყენებულ იქნას გამოხდილი წყალი, მჟავები, ტუტეები, სპირტები, ზოგიერთი ორგანული გამხსნელი.

თანამედროვე ქიმიურ კვლევებში ფართოდ გამოიყენება სპექტრალური მეთოდები. ანალიზის ოპტიკური მეთოდები ბოლო წლებში სულ უფრო და უფრო ფართო გამოყენება აქვთ ქიმიური და ფარმაცევტული პრეპარატების, მრავალი სამკურნალო საშუალების ნარეგების და სააფთიაქო პრაქტიკაში ანალიზისთვის, რადგან ის არის ოპტიკურ მეთოდებს შორის ყველაზე ხელმისაწვდომი, მარტივი, ზუსტი და უზრუნველყოფს ხილულ და ულტრაიისფერი სხივებით ნივთიერების რაოდენობრივ განსაზღვრას. გარდა ამისა, ეს მეთოდი ნივთიერების სისუფთავის ხარისხის შეფასების, იდენტიფიკაციის, ფუძის და მჟავას დისოციაციის მუდმივების, კომპლექსწარმოქმნის პროცესების შესწავლის საშუალებას იძლევა. სპექტროფოტომეტრული მეთოდის შესაძლებლობები ამოუწურავია და ჯერ კიდევ სათანადოდ არ არის შეფასებული მისი როლი მძიმე და გარდამავალი მეტალების შესწავლის საქმეში.

სპექტროსკოპულ გაზომვებს ატარებენ ხსნარებში. გამხსნელად შეიძლება გამოყენებულ იქნას გამოხდილი წყალი, მჟავები, ტუტეები, სპირტები, ზოგიერთი ორგანული გამხსნელი. სპექტროფოტომეტრულ განსაზღვრას ახდენენ სპექტროფოტომეტრით როგორც შეფერილი, ასევე უფერო ნივთიერებებისთვის.

სპექტროფოტომეტრული განსაზღვრა არის ოპტიკურ მეთოდებს შორის ყველაზე ხელმისაწვდომი, მარტივი, ზუსტი და უზრუნველყოფს ხილულ და ულტრაიისფერი სხივებით ნივთიერების რაოდენობრივ განსაზღვრას. გარდა ამისა, ეს მეთოდი ნივთიერების სისუფთავის ხარისხის შეფასების, იდენტიფიკაციის, ფუძის და მჟავას დისოციაციის მუდმივების, კომპლექსწარმოქმნის პროცესების შესწავლის საშუალებას იძლევა. სპექტროფოტომეტრული მეთოდები გამოიყენება აგრეთვე მთის ქანებში, ჩამდინარე წყლებში, სხვადასხვა მასალებში, შენადნობებში რიგი მეტალების განსაზღვრისთვის.

კვლევის მიზანი. დღევანდელი რეალობა, რომელიც გამოწვეულია მეცნიერების განსაკუთრებული როლით თანამედროვე ინდუსტრიაში და წარმოებაში, დიდ ამოცანას უსახავს ქიმიკოსებს, რათა ფეხი აუწყონ ტექნიკურ სიახლეებს. ნივთიერებათა თვისებრივი და რაოდენობრივი განსაზღვრის ახალი მეთოდების შემუშავება, იდენტიფიკაციისა და რაოდენობრივი განსაზღვრის მგრძობიარე და შერჩევითი, ზუსტი მეთოდების აღმოჩენა, ანალიზური ქიმიის მნიშვნელოვანი ამოცანაა. ფართოა ვანადიუმის გამოყენების არეალი მძიმე ინდუსტრიაში, ის წარმოადგენს ფოლადის და შენადნობთა მრავალი მარკის აუცილებელ კომპონენტს, რომლებიც გამოიყენება ტექნიკაში და მრეწველობის სხვადასხვა დარგში.

ამავდროულად მეტალის ტოქსიკურობიდან გამომდინარე, როგორც კატიონურ, ისე ანიონურ მდგომარეობაში, მესამე ხარისხი საშიშროება, ცხადია, ის საჭიროებს მკაცრ კონტროლს მასალების წარმოების და ხარისხის ეფექტურობის მიმართულებით. ვანადიუმ(V)-ის, ტოქსიკურობის ხარისხი უფრო დიდია ხუთვალენტთან ნაერთებში, ზღვრული დასაშვები კონცენტრაცია შეადგენს 0,1-0,5 მგ/მ³ ჰაერში. ამიტომ ბუნებრივ და სამრეწველო ობიექტებში, ნიადაგში, ბიოლოგიურ მასალაში, ცოცხალ ორგანიზმებში, წყალში მისი რაოდენობის რეგულირება და განსაზღვრა, ანალიზური ლაბორატორიების მნიშვნელოვანი ამოცანაა. აქედან, ანალიზური ქიმიის წინაშე დგას ახალი მეთოდებისა და რეაგენტების ძიების მაღალი მოთხოვნილება.

სადისერტაციო ნაშრომის მიზანს წარმოადგენს სპექტროფოტომეტრული ანალიზით ვანადიუმ(V)-ის რაოდენობის განსაზღვრა. შესასწავლად გამოყენებულია ორგანული რეაგენტები, რომლებიც მიღებულია პიროგალოლის საფუძველზე,

აღნიშნული რეაგენტები შეიცავენ OH-ჯგუფებს და აზოტის (-N=N-) ატომებს. რეაგენტები, პიროგალოლის აზოწარმოებულები, განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია, რადგან ისინი ზრდიან პარამეტრების მგმნობელობასა და შერჩევითობას. ამ მიზნით სინთეზირებულ და შესწავლილ იქნება ვანადიუმ(V)-ის კომპლექსწარმოქმნა ბის-(2,3,4-ტრიჰიდროქსიფენილაზო) ბენზიდინთან, 4-(2',3',4'-ტრიჰიდროქსიფენილ)-2-ნიტრო-1-სულფოაზო ბენზოლთან და პიროგალოლ-2,3,4-ტრიჰიდროქსი-4'-სულფოაზო ბენზოლთან კომპლექსწარმოქმნა მესამე კომპონენტის თანაობისას.

შემუშავებულ იქნება ვანადიუმის(V) განსაზღვრის მეთოდები სხვადასხვა შენადნობებში, ბუნებრივ ობიექტებში, მდინარის წყლებში და სხვა. შესწავლილია გარეშე იონებისა და შემნიღბავი ნივთიერებების ზემოქმედება ვანადიუმ(V)-ის აღნიშნულ რეაგენტებთან კომპლექსნაერთებზე.

კვლევის ობიექტები და მეთოდები. სინთეზირებული და შესწავლილ იქნა ვანადიუმ(V)-ის კომპლექსწარმოქმნა ბის-(2,3,4-ტრიჰიდროქსიფენილ აზო)ბენზიდინთან, 4-(2',3',4'-ტრიჰიდროქსიფენილ)-2-ნიტრო-სულფო აზობენ-ზოლთან და პიროგალოლ-2,3,4-ტრიჰიდროქსი-4'-სულფოაზო ბენზოლთან კომპლექსწარმოქმნა მესამე კომპონენტის თანაობისას. მათი შედგენილობა და აღნაგობა დადგენილია ანალიზის სხვადასხვა ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით. მონახულია კომპლექსწარმოქმნის ოპტიმალური პირობები, განსაზღვრულია შთანთქმის მოლური კოეფიციენტები და მდგრადობის მუდმივები. სხვადასხვა კომპლექსებში დადგენილია მორეაგირე ნივთიერებათა კონცენტრაციების თანაფარდობა, გამოვლენილია ლამბერტ-ბერის კანონზე დაქვემდებარების კონცენტრაციათა ინტერვალები. ამ რეაგენტების გამოყენება საშუალებას გვაძლევს, მოიძებნოს V(V)-ის მიკრორაოდენობა და დადგინდეს აღმოჩენის ქვედა ზღვარი არსებულ ზღვართან შედარებით, ანალიზური რეაქციების მაღალი შერჩევითობა, როცა სისტემა გადადის ბინალურიდან სამკომპონენტთანში.

კვლევის პროცესებში გამოყენებული მეთოდები:

- pH - მეტრია, ტიტრირების
- კონდუქტომეტრული ტიტრის
- პოტენციომეტრული ტიტრია
- სპექტროფოტომეტრული

რეაქტივების პროტოლიტური თვისებების შესასწავლად pH - მეტრული ტიტრირების მეთოდით განსაზღვრულია დისოციაციის მუდმივები, გამოყენებულ იქნა მინისელექტროდიანი იონომეტრი II-130, რითაც ვაკონტროლებდით გარემოს მჟავიანობას. ხსნარების ოპტიკური სიმკვრივეს ვზომავდით სპექტროფოტომეტრ „Lambda-40“-ზე („Perkin Elmer“ ფირმის) კომპიუტერული უზრუნველყოფით და ფოტოელექტროკოლორიმეტრი KΦK-2-ზე კიუვეტში ფენის სისქით 1 სმ. პოტენციომეტრული ტიტრის მეთოდით შესწავლილია დისოციაციის კონსტანტა K, კომპლექსების β მდგომარეობის მუდმივა - β . კონდუქტომეტრული მეთოდით შესწავლილია საკვლევი ხსნარების ხვედრითი ელექტროგამტარობა, დადგენილია კომპლექსნაერთების მდგრადობა. ხსნარების ხვედრით ელგამტარობა გაზომილია „KЭЛ-1M2“ ტიპის კონდუქტომეტრზე. რეაგენტების იდენტიფიკაცია შესწავლილ იქნა ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსისა (ბმრ), ინფრაწითელი (იწ) და ელემენტარული ანალიზის მიხედვით. 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. ნივთიერებების სისუფთავის კონტროლი ხდებოდა მათი შუქშთანთქმის სპექტრებით მაქსიმალური ტალღის სიგრძეზე. გამოთვლილია შუქშთანთქმის მოლარული კოეფიციენტები მაქსიმალური ტალღის სიგრძეზე.

მეცნიერული სიახლე. სამუშაოს მიზანია ვანადიუმ(V)-ის შერეულლიგანდიანი კომპლექსების წარმოქმნის პირობების ოპტიმიზაცია. პირველად დაფიქსირდა მესამე კომპონენტის თანაობისას ვანადიუმ(V)-ის ბინარულიდან სამკომპონენტიან სისტემაზე გადასვლა. ჩატარებულია ვანადიუმ(V)-ის კომპლექსწარმოქმნის კვლევა ბის-(2,3,4-ტრიჰიდროქსიფენილაზო)ბენზიდინთან მესამე კომპონენტის, კათიონურად აქტიური ნივთიერებების, ცეტილპირიდინ ქლორიდი (ცტCl), ცეტილპირიდინ ბრომიდი (ცტBr) და ცეტილტრიმონოამონიუმის ბრომიდი (ცტმაBr) თანაობისას, დადგენილია, რომ მესამე კომპონენტის არსებობისას იზრდება მოლური კოეფიციენტი და კომპლექსწარმოქმნა გადანაცვლებულია მჟავე გარემოში.

ასევე შესწავლილ იქნა ვანადიუმ(V) - ის კომპლექსწარმოქმნა ბის-(2,3,4-ტრიჰიდროქსიფენილაზო)ბენზიდინთან ფენანტროლინის (ფენ), ბათოფენანტროლინის (ბფენ) და α, α' -დიპირიდინილ(α, α' -დიპ)-ის თანაობისას. მორეაგირე

კომპონენტების თანაფარდობა აღმოჩნდა ბინარულ სისტემაში 1:1 და სამკომპონენტიან სისტემაში 1:1:1. დადგენილია, რომ მესამე კომპონენტის არსებობისას იზრდება მოლური კოეფიციენტი და კომპლექსწარმოქმნა გადანაცვლებულია მჟავე გარემოში. შესწავლილია ბუგერ-ლამბერტ-ბერის კანონის დაქვემდებარების ინტერვალი. გამოთვლილია მოლური შთანთქმის კოეფიციენტები გაჯერების მრუდებით. დადგენილია უცხო იონების და შემნიღბავი ნივთიერებების გავლენა ვანადიუმის განსაზღვრაზე. დადგენილია, რომ ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების არსებობისას რეაქციის სელექციურობა გაცილებით მაღალია და მატულობს სხვა რეაგენტებთან შედარებით.

ასევე შესწავლილია ვანადიუმის 4-(2',3',4'-ტრიჰიდროქსიფენილ)-2-ნიტრო-1-სულფოაზობენზოლთან შერეულიგანდიანი კომპლექსნაერთი პაპავერინის (Pap, პაპ), დიბაზოლის (Dib, დიბ), უროტროპინის (Ur, ურ) თანაობისას. სინთეზირებული ნაერთების შემადგენლობა და სტრუქტურა დადგინდა ელემენტარული ანალიზით, იწ და ბმრ სპექტროსკოპიით. დადგენილია კომპლექსწარმოქმნის ოპტიმალური პირობები, როგორც ბინალურ, ისე შერეულიგანდიან კომპლექსებში. შერეულიგანდიან კომპლექსებში შეინიშნება ბატაქრომული გადანაცვლება.

შესწავლილ იქნა მესამე კომპონენტის და რეაგენტის კონცენტრაციის გავლენა კომპლექსწარმოქმნაზე. ანალიზის სხვადასხვა ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდით: იზომოლარული სერიის, სტარიკ-ბარბანელის, წონასწორული გადანაცვლების მეთოდებით, განსაზღვრულია მორეაგირე კომპონენტების თანაფარდობა. გამოთვლილია ბინარული და შერეულიგანდიანი კომპლექსების მოლური შთანთქმის კოეფიციენტები. მაგრადუირებელი გრაფიკით განსაზღვრულია ბერის კანონის შესაბამისობის ინტერვალები. დადგენილია უცხო იონების და შემნიღბავი ნივთიერებების გავლენა V(V) - ის კომპლექსწარმოქმნაზე. შესწავლილია ვანადიუმ(V)-ის კომპლექსწარმოქმნა პიროგალოლ-2,3,4-ტრიჰიდროქსი-4'-სულფოაზობენზოლთან, ასევე მესამე კომპონენტის, კათიონური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების - ცტCl, ცტBr და ცტმაBr- ის ეფექტი კომპლექსწარმოქმნაზე.

დადგენილია, რომ ვანადიუმ(V)-ის ბინარულ და შერეულიგანდიან კომპლექსებს აქვთ შთანთქმის მაქსიმალური ბატაქრომული ცვლა, ვიდრე რეაგენტის

მაქსიმალური შთანთქმა. აღმოჩნდა, რომ კათიონური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების ზემოქმედებით შერეულლიგანდიანი კომპლექსების გამოსავლიანობა დაფიქსირდა მჟავე გარემოში და გაიზარდა მათი კომპლექსების სტაბილურობის მუდმივები. დაფიქსირდა უცხო იონების და შემნიღბავი ნივთიერებების გავლენა კომპლექსწარმოქმნაზე. ჩვენ მიერ შემუშავებულია შერეულლიგანდიანი კომპლექს-ნაერთების სახით ვანადიუმ(V)-ის განსაზღვრის ძალიან მგრძნობიარე და შერჩევითი ფოტომეტრული მეთოდი ბუნებრივ ობიექტებში.

თეორიული და პრაქტიკული ღირებულება. სადისერტაციო ნაშრომს აქვს თეორიული და პრაქტიკული მნიშვნელობა, რადგან შემუშავებულია ვანადიუმ(V)-ის განსაზღვრის ზუსტი, მგრძნობიარე და მაღალი შერჩევითობის მქონე ფოტომეტრული მეთოდები. რეაგენტების, კერძოდ პიროგალოლის აზოწარმოებულების გამოყენებით, შემცირებული იქნა ვანადიუმის განსაზღვრის ქვედა ზღვარი არსებულთან შედარებით. მესამე კომპონენტის თანაობისას იზრდება კომპლექსის ხანგრძლივობა და მდგრადობა, ასევე რეაქციის შერჩევისუნარიანობა.

შემუშავებული მეთოდიკები გამოყენებულია ვანადიუმის(V) ფოტომეტრული განსაზღვრისას მდინარის წყლებში, ბუნებრივ ობიექტებში (წყალი, ნიადაგი), ფოლადის, სტანდარტულ შენადნობებში და სხვა. ეს მეთოდიკები შეიძლება გამოყენებულ იქნას არა მარტო ვანადიუმის, არამედ Ti(IV) - ის განსასაზღვრავადაც რთულ ობიექტებში.

სამუშაოს ძირითადი შედეგების გამოყენება. შემუშავებული მეთოდიკა გამოიყენება ვანადიუმ(V)-ის მიკრორაოდენობის განსაზღვრისთვის მდინარის წყალში, მთის ქანში, სამკურნალო პრეპარატებში, შენადნობებში, ნიადაგში, ხილში, ბოსტნეულში, სისხლის შემცველობაში, ბუნებრივ და საწარმოო ობიექტებში და ა. შ.

სასურველია დიდი ყურადღება მიექცეს ვანადიუმის მონიტორინგს, მისი ტოქსიკურობის მესამე ხარისხი ამას მოითხოვს, იმედია, რომ ანალიზის ჩვენს მიერ შემუშავებული მეთოდის გამოყენება, დიდ დახმარებას გაუწევს გარემოს დამცველებს.

ექსპერიმენტისათვის და შემუშავებული მეთოდიკის შედეგების დადასტურებისთვის განსაზღვრულ იქნა ვანადიუმ(V)-ის შემცველობა აზერბაიჯანის რესპუბლიკის მდინარეებში - აქსტაფასა და ჯოგაზში.

ვანადიუმ(V)-ის განსაზღვრის შემუშავებული მეთოდების გამოყენება ასევე შესაძლებელია საინფორმაციო და საცნობარო ლიტერატურაში, ანალიზური და არაორგანული ქიმიის სალექციო კურსში. სამუშაოს ძირითადი შედეგების გამოყენება გამოიწვევს მეცნიერ-მკვლევართა ინტერესს. აღნიშნული კვლევის მეთოდები გამოიყენება ვანადიუმ(V)-ის და ტიტან(IV)-ის განსაზღვრავადაც სამეცნიერო-კვლევით ლაბორატორიებში, სამრეწველო და საწარმო ობიექტებში და სხვა.

ნაშრომის სტრუქტურა და მოცულობა. სადისერტაციო ნაშრომი მოიცავს: შინაარსს, შესავალს, ნახაზების და ცხრილების ნუსხას, ლიტერატურის მიმოხილვას, 3 თავს, დასკვნისა და გამოყენებული ლიტერატურის ნუსხას. ნაშრომის შინაარსის შედგება 113 გვერდზე შესრულებული კომპიუტერზე ნაბეჭდი ტექსტისაგან.

დებულებების, დასკვნებისა და პრაქტიკული რეკომენდაციების სარწმუნოობა. მიღებული შედეგების, დებულებებისა და დასკვნების სარწმუნოობა დასტურდება მათი დასაბუთებით ცხრილებში მოცემული შედეგებით.

აპრობაცია სადისერტაციო სამუშაოს ძირითადი დებულებები და შედეგები მისი დამუშავების სხვადასხვა ეტაპებზე მოხსენებულ და განხილულ იქნა სამეცნიერო-ტექნიკურ კონფერენციაზე: XIVмежд. науч-практ. конф. “Актуальные Проблемы Химии”

БГУ 2021 და Internat. Conf. devoted to the 90th of Academician Rafiga Alieva
“Modern Problems of Theoretical & Experimental Chemistry Baku, BSU. 2022 p.57-58

პუბლიკაციები. სადისერტაციო კვლევის ძირითად შედეგებზე გამოქვეყნებულია 7 ბეჭდვითი ნაშრომი.

პირადი წვლილი. სადისერტაციო თემის მიხედვით გამოქვეყნებულია ჩემი თანაავტორობით რამდენიმე სტატია. ყველა შედეგი, რომელიც წარმოადგენს ამ ნაშრომის ძირითად შინაარსს, მიღებულია ავტორის მიერ დამოუკიდებლად. **სადისერტაციო ნაშრომის სტრუქტურა და მოცულობა.** სადისერტაციო ნაშრომი შედგება შესავლისაგან, სამი თავის, დასკვნის, ლიტერატურის სიისგან 111 დასახელებით. სამუშაოს ძირითადი მასალა გადმოცემულია ბეჭდვითი ტექსტის 113 გვერდზე, ილუსტრირდება 11 ცხრილით და 12 ნახაზით

სადისერტაციო ნაშრომის შინაარსი

შესავალში წარმოდგენილია სადისერტაციო თემის აქტუალობა, ის ძირითადი ამოცანები და პრობლემები, რომლებიც წარმოიშობა კვლევის პროცესში. ჩამოყალიბებულია ნაშრომის მიზანი, კვლევის მეთოდები, მეცნიერული სიახლე და პრაქტიკული ღირებულება. მოცემულია ნაშრომის შინაარსის მოკლე ანოტაცია.

პირველ თავში მოცემულია ვანადიუმის გამოყენების სფეროები, მნიშვნელობა, მისი როლი თანამედროვე ინდუსტრიასა და ტექნიკაში. აგრეთვე ლიტერატურული მიმოხილვა, სადაც განხილულია მეცნიერების მიერ აღმოჩენილი ახალი რეაგენტები და მათი განსაზღვრის მეთოდები.

მეორე თავში მოცემულია რეაგენტების მიღების, იდენტიფიკაციის და სპექტრო-ფოტომეტრული პარამეტრების განსაზღვრის შესახებ. განხილულია თითოეული რეაგენტის მახასიათებლები.

მესამე თავი მოიცავს კვლევის შედეგებს და დასკვნას. განხილულია ბინალური და სამკომპონენტური სისტემები, შესწავლილია კომპონენტთა თანაფარდობა და მდგრადობის მუდმივები. განსაზღვრულია ლამბერტ-ბერის კანონზე დაქვემდებარების ინტერვალები. კვლევის შედეგები მოცემულია ქვემოთ.

ვანადიუმი ბუნებაში გავრცელების თვალსაზრისით მიეკუთვნება ე.წ. „კვალი“ ელემენტებს. ვანადიუმი ყველაზე მომწამლავია არაორგანული ნაერთების სახით, სადაც იგი არსებობს როგორც კატიონურ, ისე ანიონურ ფორმაში. მისი მომწამლველობიდან გამომდინარე, მნიშვნელოვანია მისი რაოდენობის კონტროლი ცოცხალ ორგანიზმებსა, ბუნებრივ გარემოსა და წყლებში. ყველაზე ტოქსიკურია ხუთვალენტიანი ნაერთები, რადგან მომწამლველობა დამოკიდებულია ვალენტობაზე, ნაწილაკების დისპერგირების ხარისხზე და ხლითონური ვანადიუმი და მისი შენადნობები მაღალიდნობის ტემპერატურის, მცირე ხვედრითი წონისა და დიდი კოროზიული მდგრადობის გამო იყენებენ კონსტრუქციულ მასალად. დიდი რაოდენობის ვანადიუმს, ფეროვანადიუმის სახით გამოიყენებენ მეტალურგიაში. ვანადიუმშემცველი ფოლადი გამოირჩევა დიდი სიმტკიცით, დრეკადობით, დარტყმებისა და ბიძგებისმიმართ მდგრადობით. ვანადიუმს ასევე გამოიყენებენ თუჯის ლეგირებისათვის. ვანადიუმს იყენებენ სპილენძ-ვანადიუმის, ტიტან-ვანადიუმის და ბრინჯაოს შენადნობების მისაღებად, მათ შორის ინტერესის საგანია შენაღობები,

რომლებიც შეიცავენ ცირკონიუმს, გალის მჟავას, ტიტანს, ვოლფრამს და ა. შ. პერსპექტიულია სუფთა ვანადიუმის და მისი შენადნობების გამოყენება ბირთვულ, რაკეტულ და ენერგეტიკულ რეაქტორებში, ასევე თვითმფრინავების წარმოებაში. ნედლი ნავთობის გადამუშავებისას დარჩენილი ე.წ. „შლამი“, რომელიც შედგება მაღალმოლეკულური მასის ნახშირწყალბადებისაგან, ხასიათდება ვანადიუმის შემცველობით. ზეთების გადამუშავების პროცესში იგი რჩება საწვავში და მისი შემცველობა შეადგენს საშუალოდ 1400 გრამს ტონა ზეთზე. მაზუთის წვისას იგი გამოიყოფა კვამლის სახით. ბენზინზე მომუშავე ძრავების მიერ გამოყოფილი გამონაბოლქვის მილიდან აღებულ სინჯში ვანადიუმის კონცენტრაცია არის 0,1-0,2 მგ/მ³. ვანადიუმის ზოგიერთი ნაერთი გამოიყენება სოფლის მეურნეობაში როგორც სასუქი, ხოლო ვანადიუმის ნაერთების შემცველი პრეპარატები, როგორც სამკურნალწამლო საშუალებები მადიცინაში.

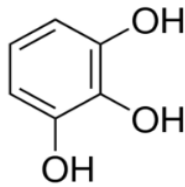
ვანადიუმის ტოქსიკურობა პირდაპირ კავშირშია მის ვალენტურ მდგომარეობასთან. მომწამვლელობა იზრდება ვალენტობის მატებასთან ერთად და ყველაზე საშიშია ხუთვალენტიანი ვანადიუმი. მისი ნაერთების ჭარბი მიღება იწვევს გამოუსწორებელ ზიანს. საშიშროების მიხედვით იგი არის მესამე კლასის, ამიტომ მისი შემცველობის ხშირი კონტროლი აუცილებელია, როგორც საკვებ პროდუქტებში, ასევე სასმელ წყალში. ვანადიუმის მონიტორინგი ვერ მოხდება ქიმიური ანალიზის გარეშე. მისი აღმოჩენის და რაოდენობრივი განსაზღვრის მგრძნობიარე, შერჩევითი და ხელმისაწვდომი მეთოდების შემუშავება, რათა განისაზღვროს ვანადიუმის მიკრორაოდენობა, ანალიზური ქიმიის გადაუდებელი ამოცანაა. ვანადიუმის არაორგანული ნაერთები უფრო საშიშია, ვიდრე ორგანული. ლითონის ცენტრთან მიმაგრებული ლიგანდის მცირეოდენი ცვლილებაც კი - თერაპიას ართულებს.

ანალიზის მეთოდებს შორის მოთხოვნადია ყველა ის მეთოდი, რომლის დახმარებითაც მიიღწევა ვანადიუმ(V)-ისგანსაზღვრის რაც შეიძლება ქვედა ზღვარი არსებულთან შედარებით. ვანადიუმის განსაზღვრის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებიდან ყველაზე მეტად გამოიყენება ფოტომეტრული მეთოდები, რომელიც დამყარებულია საკვლევი ნივთიერების მიერ ხილული, ინფრაწითელი და ულტრაიისფერი გამოსხივების ან შთანთქმის ინტენსივობის გაზომვაზე.

სპექტროფოტომეტრია ნივთიერებათა კვლევის და ანალიზის მეთოდია, რომელიც შესაძლებელს ხდის ელექტრომაგნიტური გამოსხივების ან შთანთქმის საფუძველზე მოახდინოს ნივთიერებათა ანალიზი. ის ახდენს გარკვეული სიგრძის მონოქრომატული სხივის შთანთქმით ნივთიერებათა როგორც თვისობრივი, ასევე რაოდენობრივი მახასიათებლების განსაზღვრას სხვადასხვა გარემოში, pH-ის გარკვეულ მნიშვნელობაზე, ასევე ნივთიერებათა იდენტიფიკაციის, მათი დისოციაციის მუდმივების განსაზღვრის საშუალებას იძლევა როგორც ფუძე, ისე მჟავა გარემოში. ამასთანავე შესაძლებელია ნივთიერების სისუფთავის ხარისხის და კომპლექსების სხვადასხვა მახასიათებლების დადგენა, როგორც ნარევებში, ისე ხსნარებში.

რეაგენტებიდან პიროგალოლის აზოწარმოებულებს პარამეტრების მგძნობელობისა და შერჩევითობის გაზრდის მიზნით განსაკუთრებული ადგილი უკავია. ასეთი ნივთიერებები საშუალებას იძლევა მოიძებნოს სხვადასხვა ლითონების, და მათ შორის ვანადიუმ(V)-ის მიკრორაოდენობის აღმოჩენის კიდევ უფრო ქვედა ზღვარი, არსებულთან შედარებით; ასევე ანალიზური რეაქციების მაღალი შერჩევითობა, რაც გამოხატულია ბინარული სისტემიდან სამკომპონენტიან სისტემაზე გადასვლით. სპექტროფოტომეტრიული მეთოდის შესაძლებლობები ბოლომდე არ არის შესწავლილი. მისი უპირატესობაა მგრძნობელობა, შერჩევითობა, სიზუსტე, სიმარტივე და მარტივი ხელსაწყოების გამოყენება. ვანადიუმ(V)-ის კვლევის სპექტროფოტომეტრიული მეთოდი დაფუძნებულია ვანადიუმის იონების უნარზე, წარმოქმნან შეფერილი ნაერთები სხვა ნივთიერებებთან, მათ შორის, ორგანულ ლიგანდებთან. ანალიზური ქიმიისათვის მნიშვნელოვანია ვანადიუმის კონცენტრაციის განსაზღვრა, როგორც საწარმოო ობიექტებში, ასევე ჩამდინარე წყლებში, ნიადაგსა და საკვებ პროდუქტებში. მას ასევე იყენებენ ქიმიური და ფარმაცევტული პრეპარატების ანალიზში.

თანამედროვე ანალიზურ ქიმიაში ფართოდ გამოიყენება რეაგენტები, რომლებიც შეიცავენ OH და -N=N- ჯგუფებს. აქედან გამომდინარე პიროგალოლზე დაფუძნებული აზონაერთები პერსპექტიული რეაგენტებია ანალიზურ ქიმიაში რიგი ლითონების იონების განსაზღვრისათვის.



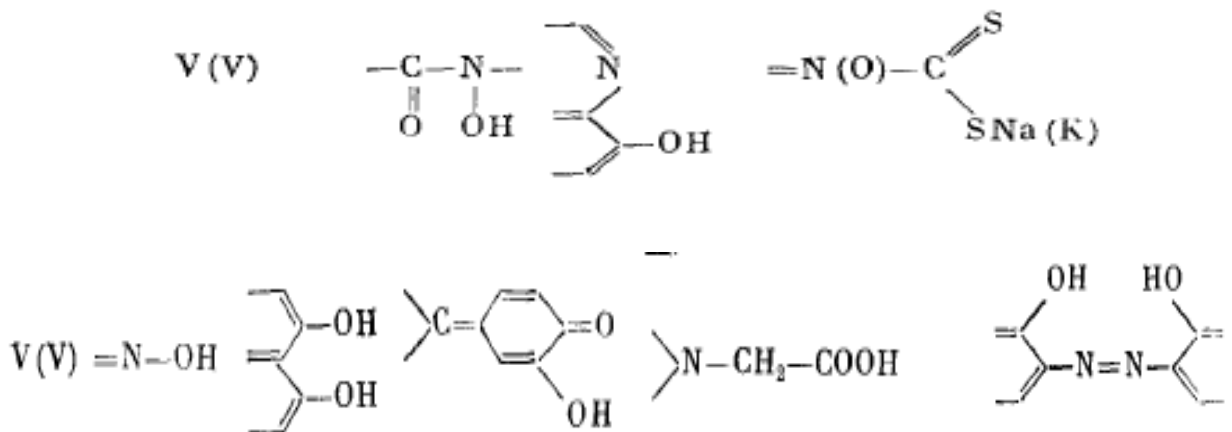
პიროგალოლი

სინონიმები: 2,3-დიჰიდროქსიფენოლი; პიროგალის მჟავა; 1,2,3-ტრიჰიდროქსიბენზოლი; ბენზოლ-1,2,3-ტრიოლი. პიროგალოლი ქმნის კომპლექსურ ნაერთებს ვანადიუმ(V)-თან, რომლის ვალენტური მდგომარეობა სხვადასხვაა. ვანადიუმი(V)-ისთვის უფრო ტიპური საკოორდინაციო რიცხვია 4 და 6, რომელსაც შეესაბამება ოქტაედრული ფორმა. pH=2-ზე V(V) არის კატიონურ ფორმაში, ხოლო უფრო მჟავა ხსნარებში $[VO_3]^+$ იონი (HVO_3^-) მეტავანადიუმმჟავა, გარდაიქმნება მცირედ ხსნად ჰიდრატად - $V_2O_5 \cdot nH_2O$). მჟავა გარემოში $[VO_3]^+$ იონი პროტონიზაციის პროდუქტებია $[VO(OH)(H_2O)_4]^+$ და $[VO(OH)(H_2O)_4]^{2+}$ იონები.

ვანადიუმ(V)-ის მონობირვული მდგომარეობა ნაპოვნია $10^{-5}M$ -ზე ნაკლები კონცენტრაციის დროს. ხსნარის pH-ზე დამოკიდებულებით დომინანტური მდგომარეობა აქვს HVO_3 იონს pH-ის სხვადასხვა მნიშვნელობისას pH=3-4; pH=4-6; pH=7-10 და pH=10,0-12,5-ზე, შესაბამისად. უფრო მაღალი კონცენტრაციის დროს მიმდინარეობს პოლიმერიზაციის პროცესი, რთული იონური წარმონაქმნების მიღებით. ამ დროს pH-ის მნიშვნელობაზე დამოკიდებულების მიხედვით დომინანტია $[H_3V_2O_7]^+$ იონი pH=4-8; pH=8-11 და pH=11-12, შესაბამისად. ტუტე ხსნარში უფრო მეტად ჭარბობს იონები, და არ არსებობს მონაცემები მათი პოლიმერიზაციის შესახებ.

ხსნარში ვანადიუმ(V)-ის არსებობის ფორმები პირდაპირპროპორციულ დამოკიდებულებაშია გარემოს pH-ზე და კონცენტრაციაზე, V_2O_5 ტუტეებთან წარმოქმნის ორთოვანადატებს, ნეიტრალური ხსნარიდან მიიღება მეტავანადატები, ხოლო მჟავა ხსნარებიდან შეფერილი ვანადატები შედგენილობით $2M_2O \cdot 2V_2O_5$, მაგალითად $M_4[V_2O_7]_2[4]$. მისი დამოკიდებულება წყალბადის მაჩვენებელზე მოცემულია ნახაზი 1-ზე. pH=14-ზე ვანადიუმი არის მონობირთვულ-ორთოვანადატ იონის მდგომარეობაში, pH=13-11 პოლინუკლეოდურ მდგომარეობაში, დიმერის-პიროვანადატ იონის სახით - $[V_2O_7]^{4-}$ და pH =9-7 არსებობს ტრიმერის $-[V_3O_9]^{3-}$ მეტავანადატ იონის სახით. ძლიერ მჟავა ხსნარებში ვანადიუმი არსებობს

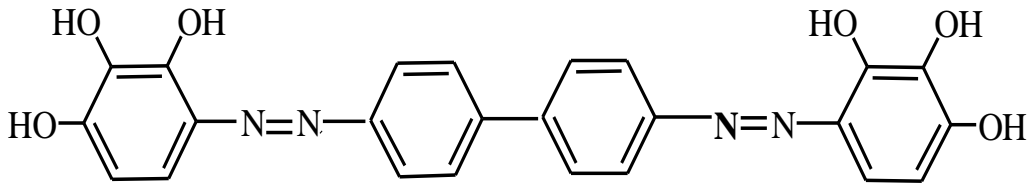
მონონუკლეალური $[VO]^{2+}$ ფორმით და ძლიერ მჟავა გარემოში (3M H_2SO_4) ავლენს ძლიერ მჟანგავ თვისებებს. მჟავას კონცენტრაციის შემცირება იწვევს ჟანგვითი უნარის შემცირებას. ვანადიუმი კომპლექსებს წარმოქმნის დონორული ატომების შემცველ ჰეტეროციკლურ ნაერთებთან, სადაც ის გვევლინება როგორც აქცეპტორი აზოტისა და ნახშირბადის წყვილთან. განსაკუთრებით საინტერესოა კომპლექსნაერთები, რომლებიც ხასიათდებიან ხუთ ან ექვსწევრიანი ციკლით. მისთვის დამახასიათებელია ჟანგვა სხვადასხვა ჯგუფებთან.



ვანადიუმი(V)-ის იონური წყობა რთულია, რის გამოც გაურკვეველია კატიონურია თუ ანიონური კომპლექსი. უფრო ხშირად (pH=2-5) ვანადიუმი იმყოფება კატიონურ VO^{3+} , $VO(OH)^{2+}$, VO_2^+ და ანიონურ $V_4O_{11}^{2-}$, $V_6O_{17}^{4-}$ ფორმაში, რასაც თან ახლავს სპექტრის ცვალებადობა, შეფერილობასთან ერთად. კერძოდ, ვანადიუმის უფრო იონი გადადის ნარინჯისფერ დეკავანადატიონში. კონსტანტების განსაზღვრა ამ დროს ვერ ასახავს სრულ ქიმიურ პროცესს.

გამოკვლევებმა ცხადყო, რომ აღნიშნული რეაგენტების უმეტესობა არ იძლევა სათანადო შედეგებს მაღალი ანალიტიკური პარამეტრებით. აქედან გამომდინარე, გადაწყდა ვანადიუმ(V)-ის ფოტომეტრული განსაზღვრისათვის პიროგალოლზე დაფუძნებული ახალი და კარგად ცნობილი აზონაერთების სინთეზი და გამოყენება., რადგან ვანადიუმ(V)-ის ფოტომეტრული განსაზღვრისათვის ყველაზე ფართოდ გამოიყენება აზონაერთები როგორც ბინარული, ისე სხვადასხვალიგანდიანი კომპლექსნაერთის სახით.

რეაგენტი ბის-(2,3,4-ტრიჰიდროქსიფენილაზო)ბენზიდინი სინთეზირებულ იქნა ცნობილი მეთოდის საფუძველზე, მისი შედგენილობა და აღნაგობა განსაზღვრულ იქნა ელემენტური ანალიზით და ინფრაწითელი (იწ) სპექტროსკოპიით.



**ნახაზი 2. რეაგენტის ბის-(2,3,4-ტრიჰიდროქსიფენილაზო)ბენზიდინის
სტრუქტურა**

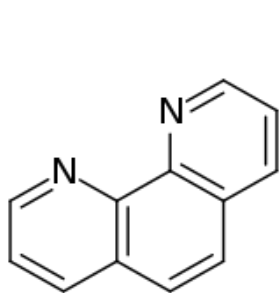
გამოყენებულ იქნა რეაგენტის - ბის-(2,3,4-ტრიჰიდროქსიფენილაზო) ბენზიდინის $1 \cdot 10^{-3}$ M ეთანოლის ხსნარი და მესამე კომპონენტების სახით წყალ-ეთანოლის (3:7 შეფარდებით) ხსნარები, რომელიც მომზადდა ზუსტი წონაკის გახსნით. საჭირო კონცენტრაციის ვანადიუმ(V)-ის ხსნარი მიღებულ იქნა NH_4VO_3 მარილის H_2SO_4 -ში (1:1 თანაფარდობით) გახსნით, გათბობით და შემდგომ გამოხდილი წყლით განზავებით. საჭირო მჟავიანობის შესაქმნელად გამოყენებულ იქნა ამიაკურ-აცეტატური ბუფერული ხსნარი. ყველა გამოყენებულ რეაგენტს ჰქონდა მინიმუმ ანალიტიკური ხარისხის კვალიფიკაცია - „ქიმიურად სუფთა“ (ქ.ს).

ბუფერული ხსნარების მჟავიანობა მოწმდებოდა PHS-25 იონომეტრით (პარალელურად ხდებოდა სათანადო სტანდარტული ბუფერული ხსნარების შერჩევა).

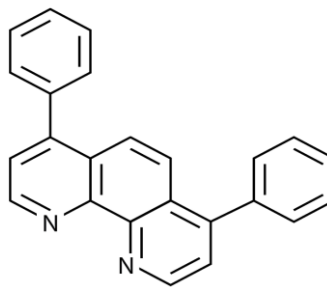
სინთეზირებული რეაგენტი - ბის-(2,3,4-ტრიჰიდროქსიფენილაზო) ბენზიდინი (ეთილის სპირტში) ვანადიუმ(V)-თან წარმოქმნის შეფერილ კომპლექსს. კომპლექს-წარმოქმნის დამოკიდებულების შესწავლამ გარემოს მჟავიანობაზე აჩვენა, რომ ბინარული კომპლექსის მაქსიმალური გამოსავალი შეინიშნება, როცა $\text{pH}=5$ ტალღის მაქსიმუმზე ($\lambda_{\text{მაქს}}=411$ ნმ), ხოლო რეაგენტის მიერ მაქსიმალური სინათლის შთანთქმა აღინიშნა, როცა $\text{pH}=5$ ($\lambda_{\text{მაქს}}=447$ ნმ). კომპლექსნაერთში ვანადიუმ(V)-ის სრული შეკავშირება მიიღწევა, როცა რეაგენტის რაოდენობა ტოლია ვანადიუმ(V)-ის რაოდენობისა. ვანადიუმ(V)-ის და რეაგენტ - ბის-(2,3,4-ტრიჰიდროქსი ფენილაზო) ბენზიდინის კომპლექსწარმოქმნის რეაქციის წონასწორობა მყარდება რეაგენტებია შერევისთანავე, რაც შეეხება ხსნართა ოპტიკურ სიმკვრივეს უცვლელია ერთი დღის განმავლობაში. შემუშავებულ იქნა კომპლექსწარმოქმნის ოპტიმალური პირობები, ასევე შესწავლილი იქნა კომპლექსების სპექტროფოტომეტრული მახასიათებლები.

სხვადასხვა ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით განსაზღვრულ იქნა სინთეზირებული კომპლექსნაერთის სტრუქტურა და შედგენილობა.

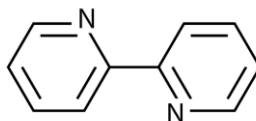
ვანადიუმ(V)-ის ფოტომეტრული მეთოდით განსაზღვრისათვის განხილულია ვანადიუმ(V)-ის კომპლექსწარმოქმნაბის-(2,3,4-ტრი ჰიდროქსი-ფენილაზო)-ბენ-ზიდინთან მესამე კომპონენტის – ფენონტროლინის (ფენ), ბათოფენონტროლინის (ბფენ) და α, α' -დიპირიდილის (α, α' -დიპ) თანაობისას.



ფენანტროლინი

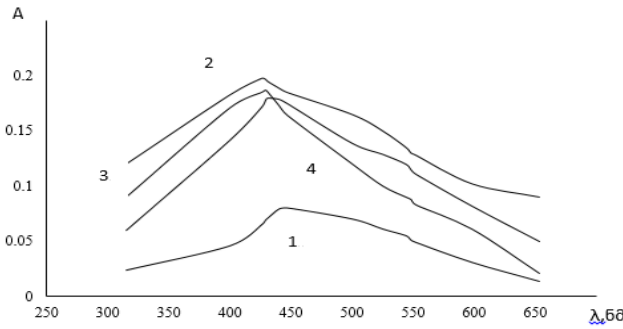


ბათოფენანტროლინი



α, α' -დიპირიდილი

მიღებული კომპლექსების შესწავლამ ცხადყო, რომ pH-ის ფართო ინტერვალში წარმოიქმნება სხვადასხვა ლიგანდიანი/შერეულლიგანდიანი კომპლექსები (კერძოდ, V-R-ფენ $\lambda=426$ ნმ, V-R-ბფენ $\lambda=429$ ნმ და V- α, α' -დიპ $\lambda=431$ ნმ) შესაბამისი სინათლის მაქსიმალური შთანთქმით. რეაგენტისა და კომპლექსების ფერი დამოკიდებულია გარემოს pH-ზე, ამიტომ კომპლექსების წარმოქმნის შთანთქმის სპექტრები შესწავლილ იქნა საკონტროლო R-ფენ-ის, R- α, α' -დიპ-ისა და R-ბფენ-ის ფონზე. მესამე კომპონენტის გავლენით, ყველა წარმოქმნილ შერეულლიგანდიან კომპლექსში შეინიშნება ჰიპსქრომული ეფექტი, ნახაზი 3.

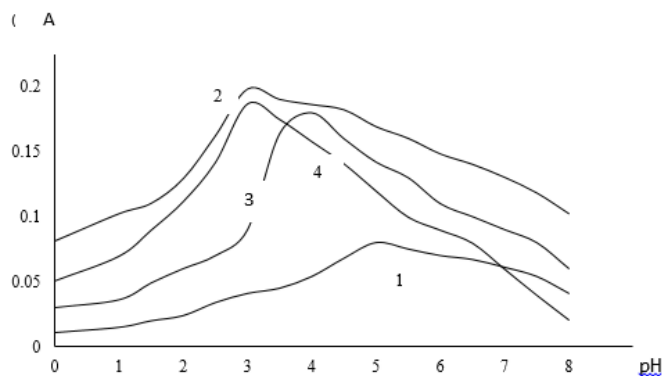


ნახაზი 3. ვანადიუმ (V)-ის შთანთქმის სპექტრი:

1. - VR; 2. - VR- ფენ; 3. - VR - ზფენ; 4. - VR- α,α' -დიპ. $C_V=4\cdot 10^{-6}$ M; $C_R=1\cdot 10^{-4}$ M.

ხსნარის pH-ზე ოპტიკური სიმკვრივის დამოკიდებულების შესწავლით, ნახაზი 4-ის მონაცემების მიხედვით, ცხადი გახდა, რომ ფენანტროლინთან, ბათოფენანტროლინთან და α,α' -დიპირიდოლთან ურთიერთქმედებისას კომპლექსების წარმოქმნის ოპტიმალური პირობები გადინაცვლებულია მჟავა გარემოში pH=3,3-ისა და pH=4-ის შესაბამისად.

ოპტიმალური პირობების შესარჩევად შესწავლილ იქნა რეაგენტების კონცენტრაციის, ტემპერატურისა და დროის გავლენა ბინალური და შერეულიგანდიანი კომპლექსების წარმოქმნაზე. კომპლექსების გამოსავლიანობა მაქსიმალურია კონცენტრაციებზე:



ნახაზი 4. ვანადიუმ(V)-ის კომპლექსის pH-ის (წყალბადური მაჩვენებლის) დამოკიდებულება ოპტიკურ სიმკვრივესთან (A) მესამე კომპონენტის არსებობისას და არარსებობისას საკონტოლო ცდის λ ოპტ.(ტალღის სიგრძის ოპტიმალური) მნიშვნელობაზე:

1. - VR; 2. - VR- ფენ; 3. - VR - ზფენ; 4. - VR- α,α' -დიპ. $C_V=4\cdot 10^{-6}$ M; $C_R=1\cdot 10^{-4}$ M.

მიღებულ კომპლექსებში კომპონენტების მდგრადობის მუდმივები და თანაფარდობები დადგენილ იქნა იზომოლარული სერიის მეთოდით, სტარიკ-ბარბანელის ფარდობითი გამოსავლიანობისა და წონასწორობის მდგრადობის მეთოდებით. ყველა ეს კომპლექსი წარმოიქმნება კომპონენტების ხსნარების შერევისთანავე და ერთმანეთისაგან განსხვავდება მდგრადობით. მაგ., თუ ბინარული კომპლექსნაერთი მდგრადია ერთი დღე-ღამის განმავლობაში და 60°C-მდე გაცხელებისას, მაშინ სხვადასხვალიგანდიანი /შერეულლიგანდიანი კომპლექსნაერთები 80°C-მდე გაცხელებისას ერთ და მეტ დღე-ღამეზე უფრო ხანგრძლივად ინარჩუნებს მდგრადობას. კომპლექსების შთანთქმის მოლური კოეფიციენტები გაანგარიშებულია ნაჯერობის მრუდიდან. კვლევის შედეგად აგებულ იქნა დაგრადუირებული გრაფიკები და განსაზღვრულ იქნა საკვლევი ხსნარების კონცენტრაციების დიაპაზონები, ინტერვალები, სადაც დაცულია ბერის კანონი.

სტარიკ-ბარბანელის მეთოდი სტექიომეტრიული კოეფიციენტების ზუსტად შეფასების საშუალებას იძლევა და მიუხედავად მორეაგირე ნივთიერებების კონცენტრაციის სტაბილურობისა, მათი გამოყენება შეიძლება სტექიომეტრიული რეაქციების დროს. დადგენილია მიღებული შეფერილი კომპლექსნაერთების შედგენილობა, მორეაგირე ნივთიერებათა კომპონენტების თანაფარდობა VR - კომპლექსში არის 1:1, ხოლო კვლევის შედეგების მიხედვით შერეულლიგანდიან კომპლექსნაერთებში კომპონენტების თანაფარდობაა 1:1:1. სინათლის შთანთქმის მოლური კოეფიციენტები, გრადუირებული გრაფიკის წრფივი ინტერვალი ვანადიუმ(V)-ის დასადგენად და რეაგენტების სხვა ანალიტიკური მახასიათებლები მოცემულია ცხრილი 2-ში.

აღნიშნული მონაცემებიდან გამომდინარე, სწორხაზოვნების გრადუს-გრადიკის ინტერვალი დაცულია, ასევე დაცულია ბერის კანონზე დაქვემდებარების ინტერვალი და ბინარული VR კომპლექსნაერთებისათვის ის არის 0,204-1,22მკგ/მლ, მაქსიმალური შუქშთანთქმა შეინიშნება $\lambda=447$ ნმ. ტალღის სიგრძეზე, ხოლო კონტრასტულობა $\Delta\lambda=72$ პირობებში, მოლური შუქშთანთქმა აღნიშნული კომპლექსისათვის არის $\epsilon=20000$, წყალბადური მაჩვენებელი $pH=5$, კომპლექსწარმოქმნის შედეგად არსებული კომპლექსის მდგრადობის მუდმივაა $\lg\beta=4,80\pm 0,03$; კომპლექსნაერთში შემავალი კომპონენტების თანაფარდობაა 1:1.

ცხრილი 2.

ვანადიუმ(V)-ის კომპლექსების სპექტროფოტომეტრული მახასიათებლები
მესამე კომპონენტის არსებობისას და არარსებობისას

კომპლექსები	pH _{ობ.}	λ _{მაქს.} ნმ.	Δλ	კომპონენტ .თანაფარდ ობა	ε	ბერის კანონზე დაქვემდებარება, მკგ/მლ	lgβ
VR	5.0	447	72	1:1	20000	0,204-1,22	4,80±0,03
V-R-ფენ	3.0	426	51	1:1:1	48600	0,02-0,57	10,12±0,06
V-R-ბფენ	3.0	429	54	1:1:1	46800	0,02-0,384	9,72±0,04
V-R-α,α'-დიპ	4.0	431	56	1:1:1	45000	0,04-0,57	9,42±0,06

რაც შეეხება შერეულიგანდიან კომპლექსებს, მესამე კომპონენტების თანაობისას, V-R-ფენ-ისთვის მაქსიმალური შუქშთანთქმა შეინიშნება λ=426 ნმ ტალღის სიგრძეზე, ხოლო კონტრასტულობა Δλ=51 პირობებში. მოლური შუქშთანთქმა აღნიშნული სხვადასხვალიგანდიანი/შერეულიგანდიანი კომპლექსისათვის არის ε=48600, ხოლო რაც შეეხება მჟავიანობას pH გადაინაცვლებს უფრო მჟავა გარემოსაკენ და ტოლია pH=3. კომპლექსწარმოქმნის შედეგად არსებული კომპლექსის მდგრადობის მუდმივაა lgβ=10,12±0,06, კომპლექსნაერთში შემავალი კომპონენტების თანაფარდობაა 1:1:1, გრადუს-გრაფიკის სწორხაზოვნების ინტერვალი დაცულია და არის 0,02-0,57მკგ/მლ ინტერვალში.

V-R-ბფენ-ისათვის მაქსიმალური შუქშთანთქმა შეინიშნება λ=429ნმ ტალღის სიგრძეზე, კონტრასტულობა შეინიშნება Δλ=54 პირობებშიოლური შუქშთანთქმა აღნიშნული შერეულიგანდიანი კომპლექსისათვის არის ε=46800, ხოლო რაც შეეხება მჟავიანობას pH გადაინაცვლებს უფრო მჟავა გარემოსაკენ და ტოლია pH=3. კომპლექსწარმოქმნის შედეგად არსებული კომპლექსის მდგრადობის მუდმივაა

$lg\beta=9,72\pm 0,04$, კომპლექსნაერთში შემავალი კომპონენტების თანაფარდობაა 1:1:1, გრადუს-გრაფიკის სწორხაზოვნების ინტერვალი დაცულია და არის 0,02-0,384მკგ/მლ ინტერვალში.

V- α,α' -დიპ-ისთვის მაქსიმალური შუქშთანთქმა შეინიშნება $\lambda=431$ ნმ. ტალღის სიგრძეზე, ხოლო კონტრასტულობა $\Delta\lambda=56$ პირობებში. მოლური შუქშთანთქმა აღნიშნული შერეულიგანდიანი კომპლექსისათვის არის $\epsilon=45000$, ხოლო რაც შეეხება მჟავიანობას pH გადაინაცვლებს უფრო მჟავა გარემოსაკენ და ტოლია pH=4. კომპლექსწარმოქმნის შედეგად არსებული კომპლექსის მდგრადობის მუდმივაა $lg\beta=9,42\pm 0,06$, კომპლექსნაერთში შემავალი კომპონენტების თანაფარდობაა 1:1:1, გრადუს-გრაფიკის სწორხაზოვნების ინტერვალი დაცულია და არის 0,04-0,57 მკგ/მლ ინტერვალში. დადგენილ იქნა, რომ მესამე კომპონენტის თანაობისას მნიშვნელოვნად იზრდება კომპლექსწარმოქმნის რეაქციების სელექტიურობა, ცხრილი 2. მოცემული რეაგენტები უფრო შერჩევითია ვანადიუმ(V)-ის სპექტროფოტომეტრული განსაზღვრისათვის, ვიდრე ლიტერატურაში ადრე ცნობილი სხვა რეაგენტები.

შესწავლილ იქნა უცხო/გარეშე იონების და შემნიღბავი ნივთიერებების გავლენა ვანადიუმ(V)-ისა და პიროგალოლის საფუძველზე სინთეზირებულ რეაგენტის-ბის-(2,3,4-ტრიჰიდროქსიფენილაზო) ბენზიდინთან მესამე კომპონენტების როგორც არსებობისას, ისე არარსებობისას. როგორც მონაცემებიდან ჩანს V-R, V-R-ფენ, V-R-ბფენ და V-R- α,α' -დიპ კომპლექსნაერთების წარმოქმნას ხელს უშლის ზოგიერთი იონი დიდი კონცენტრაციებითაც კი. ეს იონებია: Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II), Ba(II), Sr(II), Zn(II), Cd(II), Mn(II), Ni(II), Co(II), Pb(II), Al(III), Fe(III), Bi(III), Cr(III), W(VI), შარდოვანა 62-2500მკგ/მლ, თიოშარდოვანა 570-1600მკგ/მლ, ლიმონმჟავა 20-60მკგ/მლ და ღვინის მჟავა 30-210 მკგ/მლ კონცენტრაციის ფარგლებში, ხოლო რაც შეეხება Cu(I) იონებს ის ხელს უშლის V-R-ის კომპლექსწარმოქმნას და V-R-ფენ, V-R-ბფენ, V-R- α,α' -დიპ კომპლექსწარმოქმნას არ უშლის ხელს. V-R კომპლექსწარმოქმნას ასევე ხელს უშლიან Zr(IV), Mo(VI) იონები და ტრილონ B, მაშინ როცა აღნიშნული იონები ხელს არ უშლიან V-R-ფენ, V-R-ბფენ, V-R- α,α' -დიპ კომპლექსწარმოქმნას. Zr(IV)-ის იონი ხელს უშლის V-R-ფენ და V-R-ბფენ კომპლექსწარმოქმნას და არ უშლის ხელს V-R- α,α' -დიპ კომპლექსწარმოქმნას. შემუშავებული მეთოდიკა შეიძლება გამოყენებულ იქნეს ვანადიუმ(V)-ის დასადგენად/განსასაზღვრავად მდინარის წყლებში.

ექსპერიმენტისათვის და შემუშავებული მეთოდის შედეგების დადასტურებისთვის განსაზღვრულ იქნა ვანადიუმ(V)-ის შემცველობა აზერბაიჯანის რესპუბლიკის მდინარეებში -აქსტაფასა და ჯოგაზში. ანალიზისათვის მდინარეების ნაპირიდან აღებულ იქნა 1 ლ წყალი, რომელიც აორთქლებულ იქნა ადუღების გარეშე. წარმოქმნილი ნალექი გაიხსნა 5 მლ HNO₃-ში, მოთავსდა 50 მლ-იან კოლბაში და შემდეგ შევსებულ იქნა ნიშნულამდე გამოხდილი წყლით. ფოტომეტრული მეთოდით ვანადიუმ(V)-ის განსაზღვრისათვის მიღებული ხსნარის (ალიქვატის) ნაწილი მოთავსებულ იქნა 25 მლ-იან კოლბაში, სადაც დაემატა 2 მლ 1·10⁻³MR და 2 მლ 1·10⁻² MR-ფენ და განზავდა ნიშნულამდე pH = 3-ით. ხსნარის ოპტიკური სიმკვრივე გაზომილ იქნა λ=490 ნმ-ზე, კიუვეტში 1 სმ სისქეზე KΦK-2-ზე საცდელი ხსნარის ფონზე. პროცედურის სისწორე მოწმდებოდა „ICP-OES თერმო ICAP 7400 Duo“ ხელსაწყოს გამოყენებით. შედეგები წარმოდგენილია ცხრილი 4-ში.

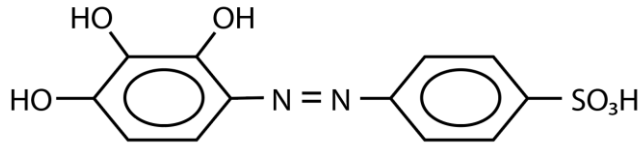
ცხრილი 4.

ვანადიუმ(V)-ის ფოტომეტრული მეთოდით განსაზღვრის შედეგები მდინარის წყლებში (n=5, p =0,95)

წყლის ნიმუში	ნაპოვნია ფოტომეტრული მეთოდით, V, მგ/ლ	ნაპოვნია V, მგ/ლ ICP-OES თერმო ICAP 7400 Duo
Iწყლის ნიმუში	2,778±0,004	2,789±0,004
IIწყლის ნიმუში	1,801±0,004	1,829±0,003

შესწავლილ იქნა უცხო/გარეშე იონების და შემნიღბავი ნივთიერებების გავლენა ვანადიუმ(V)-ისა და პიროგალოლის საფუძველზე სინთეზირებულ რეაგენტის - (2',3',4'-ტრიჰიდროქსიფენილ)-2-ნიტრო-1-სულფოაზობენზოლთან მესამე კომპონენტების როგორც არსებობისას, ისე არარსებობისას. დადგენილია, რომ მესამე კომპონენტის, ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების არსებობა მნიშვნელოვნად ზრდის რეაგენტის მგრძნობელობას და სელექტიურობას, რაც ხელს უწყობს რეაქციის შერჩევითობას. შემუშავებული მეთოდიკა გამოყენებულ იქნა ვანადიუმ(V)-ის განსაზღვრავად ბუნებრივ ობიექტებში (წყალი, ნიადაგი), ასევე შემუშავებული მეთოდიკა შეიძლება გამოყენებულ იქნას არა მარტო ვანადიუმის, არამედ Ti(IV) - ის

განსასაზღვრავადაც რთულ ობიექტებში. შესწავლილ იქნა ვანადიუმ(V)-ის კომპლექსწარმოქმნა პიროგალოლ-2,3,4-ტრიჰიდროქსი-4'-სულფოაზობენზოლთან. აღნიშნული რეაგენტი სინთეზირებული იყო ცნობილი მეთოდის მიხედვით. მისი შემადგენლობა და სტრუქტურა დადგენილია ანალიზის სხვადასხვა ფიზიკო-ქიმიური მეთოდებით.



ნახაზი 6. 2,3,4-ტრიჰიდროქსი-4'-სულფოაზობენზოლი

შესწავლილ იქნა ვანადიუმ(V)-ის კომპლექსწარმოქმნა R-თან. აღმოჩნდა, (რომ VR კომპლექსის გამოსავლიანობა მაქსიმალურია pH=7 და $\lambda=441$ ნმ. თავად რეაგენტი შთანთქავს $\lambda=364$ ნმ) რომ pH= 4 წყალბადურ მაჩვენებელზე და მაქსიმალური ტალღის სიგრძეზე $\lambda_{\text{მაქს}} = 432$ ნმ წარმოიქმნება ინტენსიურად შეფერილი ბინარული კომპლექსი. აღნიშნული მონაცემებიდან გამომდინარე, სწორხაზოვნების გრადუს-გრაფიკის ინტერვალი დაცულია, ასევე დაცულია ბერის კანონზე დაქვემდებარების ინტერვალი და ბინარული VR კომპლექსნაერთებისათვის ის არის 0,019-2,04 მკგ/მლ, მოლური შუქშთანთქმა აღნიშნული კომპლექსისათვის არის $\epsilon=1.35\pm 0,02$, კომპლექსწარმოქმნის შედეგად მიღებული კომპლექსის მდგრადობის მუდმივაა $\lg\beta=5.12\pm 0,03$, კომპლექსნაერთში შემავალი კომპონენტების თანაფარდობაა 1:2.

შესწავლილი იქნა მესამე კომპონენტის - ცეტილპირიდინ ქლორიდის(ცპCl), ცეტილპირიდინბრომიდის(ცპBr) და ცეტილტრიმეთილ ამონიუმ ბრომიდის(ცტმაBr) გავლენა კომპლექსწარმოქმნაზე. გამოყენებულ იქნა $1\cdot 10^{-3}M$ ვანადიუმის და აზონაერთის - წყალხსნარი, და $1\cdot 10^{-2}M$ ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების - ცპCl, ცპტBr და ცტმაBr წყალხსნარები, როგორც მესამე კომპონენტი.

დადგინდა, რომ შერეულიგანდიანი კომპლექსის V-R-ცტCl მაქსიმალური გამოსავლიანობა დაფიქსირდა pH=3, მაქსიმალური ტალღის სიგრძეზე $\lambda_{\text{მაქს}}=439$ ნმ, მოლური შუქშთანთქმა აღნიშნული კომპლექსისათვის არის $\epsilon=3.80\pm 0,02$, კომპლექს-

წარმოქმნის შედეგად მიღებული კომპლექსის მდგრადობის მუდმივია $\lg\beta=6.18\pm 0.02$, კომპლექსნაერთში შემავალი კომპონენტების თანაფარდობაა 1:2:2.

V-R-ცტBr -ისათვის მაქსიმალური შუქშთანთქმა ფიქსირდება $\lambda_{\text{მაქს}}=443$ ნმ ტალღის სიგრძეზე, მოლური შთანთქმის კოეფიციენტი არის $\epsilon=3.95\pm 0.01$, გარემოს მჟავიანობა მესამე კომპონენტის არ არსებობის შემთხვევაში გადაინაცვლებს უფრო ნაკლებად მჟავა გარემოსკენ $\text{pH}=4$, ხოლო არსებული მესამე კომპონენტის თანაობისას, გარემოს მჟავიანობის მაჩვენებელი გადაინაცვლებს უფრო მჟავა გარემოსკენ და $\text{pH}=3$. დაცულია ბერის კანონზე დაქვემდებარების ინტერვალი და სწორხაზოვნების პრინციპი 0,051-1,428 მკგ/მლ შუალედში. მიღებული კომპლექსის მდგრადობის მუდმივია $\lg\beta=6.31\pm 0.02$, კომპლექსნაერთში შემავალი კომპონენტების თანაფარდობაა 1:2:2.

აღმოჩნდა, რომ კატიონური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების ზემოქმედებით შერეულლიგანდიანი კომპლექსების გამოსავლიანობა დაფიქსირდა მჟავე გარემოში და გაიზარდა მათი კომპლექსების სტაბილურობის მუდმივები.

შესწავლილ იქნა უცხო/გარეშე იონების და შემნიღბავი ნივთიერებების გავლენა ვანადიუმ(V)-ისა და პიროგალოლის საფუძველზე სინთეზირებულ რეაგენტის - პიროგალოლ-2,3,4-ტრიჰიდროქსი-4'-სულფოაზობენზოლითან მესამე კომპონენტების როგორც არსებობისას, ისე არარსებობისას. დაფიქსირდა უცხო იონების და შემნიღბავი ნივთიერებების გავლენა კომპლექსის წარმოქმნაზე, იზრდება რეაგენტის მგრძობელობა და სელექტიურობა, რაც ხელს უწყობს რეაქციის შერჩევითობას.

შემუშავებული მეთოდი გამოყენებულია ვანადიუმ(V)-ის ფოტომეტრული განსაზღვრისას სტანდარტულ შენადნობებში YF3დ, YF5დ და YF6დ.

შესწავლილია ვანადიუმ(V)-ის და 4-(2',3',4'-ტრიჰიდროქსიფენილ)-2-ნიტრო-1-სულფოაზობენზოლის შერეულლიგანდიანი კომპლექსური ნაერთის კომპლექსწარმოქმნა მესამე კომპონენტის - პაპვერინის (პაპ, Pap), დიბაზოლის (დიბ, Dib), უროტროპინის (ურ, Ur) არსებობისას და არ-არსებობისას.

დადგენილ იქნა, რომ თუ ბინარულ კომპლექსებში $\text{pH}_{\text{ოპტ}}=5$, მაშინ როცა სხვადასხვალიგანდიან/შერეულლიგანდიანკომპლექს ნაერთებაში $\text{pH}_{\text{ოპტ}}$ გადანაცვლებულია მჟავა გარემოში $\text{pH}_{\text{ოპტ}}=4$. ბინარულ კომპლექსებში ოპტიმალური ტალღის სიგრძეა $\lambda_{\text{მაქს}}=438$ ნმ, ხოლო შერეულლიგანდიან კომპლექსებში შეინიშნება

ბატაქრომული გადანაცვლება V(V)-R-ჰაპ-ისთვის 448ნმ, V(V)-R-დიბ-ისთვის 450ნმ, ხოლო V(V)-R-ურ-ისთვის 446 ნმ ტალღის სიგრძეზე.

შესწავლილი იქნა მესამე კომპონენტის და რეაგენტის - 4-(2',3',4'-ტრიჰიდროქსიფენილ)-2-ნიტრო-1-სულფოაზობენზოლის კონცენტრაციის გავლენა კომპლექსწარმოქმნაზე. V-R კომპლექსების მაქსიმალური გამოსავლიანობა ოპტიმალურ pH-ზე არის $8 \cdot 10^{-5}$ MR; V-R-ჰაპ-ის $8 \cdot 10^{-5}$ MR, $4 \cdot 10^{-5}$ Mჰაპ; V-R-დი-ის $8 \cdot 10^{-5}$ MR, $4.2 \cdot 10^{-5}$ Mდიბ; და V-R-ურ - ის $8 \cdot 10^{-5}$ MR, $4 \cdot 10^{-5}$ ურ, შესაბამისად.

ანალიზის სხვადასხვა ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდით: იზომოლარული სერიის, სტარიკ-ბარბანელის, წონასწორული გადანაცვლების მეთოდებით, დადგენილია მორეაგირე კომპონენტების თანაფარდობა, რომელიც შესაბამისად ბინარულ კომპლექსნაერთში შემავალი კომპონენტების თანაფარდობაა 1:2 და შერეულლიგანდიან კომპლექსნაერთებში 1:2:2, შესაბამისად.

გამოთვლილ იქნა ბინარული და შერეულლიგანდიანი კომპლექსების მოლური შთანთქმის კოეფიციენტები, შესაბამისად ტოლი $\epsilon_{V-R-ჰაპ}=4.1 \cdot 10^4$, $\epsilon_{V-R-დიბ}=4 \cdot 10^4$, ხოლო $\epsilon_{V-R-ურ}=4.2 \cdot 10^4$ - აგებულ იქნა მაგრადუირებელი გრაფიკი და განისაზღვრა ბერის კანონის დაქვემდებარების ინტერვალი, მიღებული იქნა შემდეგი შედეგები: V-R 0,102-1,63 მკგ/მლ, V-R-ჰაპ 0,04-0,57მკგ/მლ, V-R-დიბ 0,02-0,384 მკგ/მლ, V-R-ურ 0,02-0,57 მკგ/მლ.

მეორეს მხრივ, შესწავლილ იქნა ვანადიუმ(V)-ის კომპლექსწარმოქმნის რეაქცია 4-(2',3',4'-ტრიოქსიფენილ)-2-ნიტრო-1-სულფოაზობენზოლთან მესამე კომპონენტის - ცეტილპირიდინქლორიდის (ცპCl, CPCL), ცეტილპირიდინ-ბრომიდის (ცპBr, CPBr) და ცეტილტრიმეთილამონიუმ ბრომიდის (ცტმაBr, CTMABr) თანაობისას და არარსებობისას.

გარემოს მჟავიანობაზე კომპლექსწარმოქმნის დამოკიდებულების შესწავლით დადგენილ იქნა, რომ ბინარული V-R-კომპლექსის მაქსიმალური გამოსავლიანობა დაიკვირვება $pH_{ოპტ}=5$, $\lambda_{მაქს}=429$ ნმ-ზე, რეაგენტი შთაინთქმება $pH_{ოპტ\lambda_{მაქს}} = 383$ ნმ -ზე. მესამე კომპონენტის თანაობისას კომპლექსწარმოქმნის ოპტიმალური პირობები გადანაცვლებულია მჟავა გარემოში ($pH=5$ V-R-ცპCl-ისა და V-R-ცპBr-თვის, ხოლო $pH=4$ V-R-ცტმაBr-თვის), ბინარულ კომპლექსებთან შედარებით ოპტიმალური შუქშთანთქმა ბატაქრომული ეფექტით დაიკვირვება ცპCl-ისთვის 434 ნმ-ზე, ცპBr-ისათვის 435 ნმ-ზე და 438 ნმ-ზე ცტმაBr-ისთვის, შესაბამისად. ოპტიმალურ

პირობებში შესწავლილია ბინარულ და შერეულლიგანდიან კომპლექსნაერთების წარმოქმნაზე ტემპერატურის და დროის გავლენა. დადგენილია, რომ ბინარული კომპლექსნაერთი ხანგრძლივი დროის განმავლობაში სტაბილურია და მდგრადია 70°C - ზე, ხოლო სხვადასხვა-ლიგანდიანი კომპლექსი 90°C - ზე. ბინარულ და სხვადასხვალიგანდიან კომპლექსნაერთებში დადგენილია რეაგენტის და მესამე კომპონენტის ოპტიმალური კონცენტრაციები და ბერის კანონზე დაქვემდებარების კონცენტრაციის ინტერვალები - 0,05-2.04 მკგ/მლ(V-R), 0,10-1,63მკგ/მლ (V-R-ზედაპირულად აქტიურ ნივთიერებასთან). კომპლექსის შთანთქმის მოლური კოეფიციენტი გამოთვლილია მაგრადუირებელი გრაფიკის საშუალებით და შესაბამისად ტოლია $\epsilon_{V-R}=1300$, $\epsilon_{V-R-ცპCl}=14800$, $\epsilon_{V-R-ცპBr}=15600$, $\epsilon_{V-R-ცტმაBr}=18900$.

კომპლექსნაერთში მორეაგირე კომპონენტების თანაფარდობა დადგენილია სტარიკ-ბარბანელის ფარდობითი გამოსავლიანობის, წონასწორობის გადანაცვლების და იზომოლარული სერიის მეთოდებით. ყველა აღნიშნული მეთოდის შედეგად თანაფარდობა კომპონენტებს შორის V-R ტოლია 1:2, ხოლო შერეულლიგანდიან კომპლექსებში V-R-ზან შესაბამისად, 1:2:2.

რადგან ვანადიუმი, ცირკონიუმი და ნიკელი არიან გარდამავალი ელემენტები, ამიტომ შედარების მიზნით შესწავლილ იყო ცირკონიუმ(IV)-ის და Ni(II)-ის კომპლექსწარმოქმნა პიროგალოლის საფუძველზე სინთეზირებულ რეაგენტებთან, კერძოდ, 2,3,4-ტრიჰიდროქსიფენილ-აზო-5'-სულფონაფტალინთან. აღმოჩნდა, რომ რეაგენტის სინათლის შთანთქმა მაქსიმალურია 382 ნმ-ზე, ხოლო მისი ბინარული კომპლექსის 430 ნმ-ზე მნიშვნელობისას.

ცირკონიუმ(IV)-ის ფოტომეტრული მეთოდით განსაზღვრისათვის განხილულია ცირკონიუმ(IV)-ის კომპლექსწარმოქმნა 2,3,4-ტრიჰიდრო-ქსიფენილ-აზო-5'-სულფონაფტალინთან მესამე კომპონენტის – გუანიდინის (ფგ, PG), დიფენილგუანიდინის (დფგ, DPG) და ტრიფენილგუანიდინის (ტფგ, TPG) თანაობისას.

გამოკვლეულია ბინარულ კომპლექსზე მესამე კომპონენტის გავლენა. გუანიდინის, დიფენილგუანიდინის და ტრიფენილგუანიდინის თანაობისას მიღებული კომპლექსის შესწავლამ, pH - ის ფართო დიაპაზონში, აჩვენა, რომ მესამე კომპონენტის გავლენით წარმოიქმნება შერეულლიგანდიანი კომპლექსნაერთი Zr(IV)-

R-ფგ, მაქსიმალური შუქშთანთქმით $\lambda=452$ ნმ-ს, კომპლექსნაერთი Zr (IV)-R-დფგ, $\lambda=461$ ნმ-ს, ხოლო კომპლექსნაერთი Zr(IV)-R-ტფგ, $\lambda=470$ ნმ - ს, ასევე აღმოჩნდა, რომ მესამე კომპონენტის თანაობისას შეინიშნება ბატაქრომული ეფექტი, რაც განპირობებულია იმით, რომ მესამე კომპონენტის ურთიერთქმედების შედეგად ადგილი აქვს რეაგენტის π -ელექტრონული სისტემის დელოკალიზაციას. ბინარულ კომპლექსთან შედარებით შერეული ლიგანდიანი კომპლექსის ოპტიმალური pH არ იცვლება.

სხვა გარდამავალ ლითონებთან შედარებით, ნიკელი ზომიერად ტოქსიკური ელემენტია და ჯერ კიდევ დაბალი კონცენტრაციით იწვევს ზოგად ტოქსიკურ ეფექტს ადამიანის სხეულზე, იწვევს ცხვირ-ხახის და ფილტვების დაავადებებს, ავთვისებიან სიმსივნეებს და დერმატოლოგიურ დისკებს. ამიტომ, შესაძლოა დადგეს მისი მონიტორინგის საკითხი ბუნებაში, რადგან მძიმე ინდუსტრიის განვითარებამ და ე.წ. „ტექნიკურმა რევოლუციამ“ გაზარდა მძიმე ლითონების კონცენტრაცია ბუნებაში. ეს ლითონები საზიანოდ მოქმედებენ ცოცხალ ორგანიზმებზე, რაც სამედიცინო თვალსაზრისით ყურადსაღებია მათი კვლევა, რაც არ ხდება ანალიზური ქიმიის გარეშე.

შესწავლილია, ასევე Ni(II)-ის კომპლექსწარმოქმნა როგორც ბინალურ სისტემაში ასევე მესამე კომპონენტის თანაობისას, მესამე კომპონენტის თანაობისას, შერეული ლიგანტური კომპლექსწარმოქმნის ოპტიმალური პირობები. აღმოჩნდა, რომ Ni(II)-R-ცტCl მაქსიმალური სინათლის შთანთქმით $\lambda = 548$ ნმ, Ni (II) R- ცტBr, $\lambda = 544$ ნმ და Ni (II) R- ცტმაBr წარმოიქმნება $\lambda = 552$ ნმ. რეაგენტისა და კომპლექსების ფერი დამოკიდებულია გარემოს pH-ზე, შესაბამისად, შთანთქმის სპექტრები შესწავლილი იქნა საკონტროლო ექსპერიმენტის R -ცტCl, R -ცტBr და R -ცტმაBr მაგალითზე. მესამე კომპონენტების გავლენით, ბათოქრომული ეფექტი შეიმჩნევა ყველა შერეულ ლიგანდულ კომპლექსში. მესამე კომპონენტის არსებობისას, კომპლექსწარმოქმნა წანაცვლებულია მჟავა გარემოში, შესწავლილია უცხო იონების გავლენა ნიკელის (II) R-თან კომპლექსურობაზე მესამე კომპონენტების არარსებობისა და თანდასწრებით. აღმოჩნდა, რომ მესამე კომპონენტების არსებობისას მნიშვნელოვნად იზრდება კომპლექსური რეაქციების სელექციურობა. კომპონენტების თანაფარდობა NiR კომპლექსში არის 1:1, ხოლო შერეულ ლიგანდულ კომპლექსებში არის 1: 1: 1.

V (V)-ის, Zr(IV)-ის და Ni(II)-ის კომპლექსწარმოქმნაზე დაკვირვებისას პიროგალოლის საფუძველზე სინთეზირებულ რეაგენტებთან, აღმოჩნდა, რომ მათ ახასიათებთ კომპლექსწარმოქმნა მჟავა არეში და მესამე კომპონენტის თანაობისას მიიღწევა ბატაქრომული ეფექტი, რომელიც წანაცვლებულია უფრო მჟავა გარემოში. ადგილი აქვს რეაგენტის π -ელექტრონული სისტემის დელოკალიზაციას. მესამე კომპონენტის თანაობისას მნიშვნელოვნად იზრდება კომპლექსური რეაქციების შერჩევითობა. ამიტომ არის პიროგალოლის საფუძველზე სინთეზირებული რეაგენტები პერსპექტიული კომპლექს წარმოქმნის რეაქციებში გამოსაყენებლად.

დასკვნა

1. პიროგალოლზე დაფუძნებული აზონაერთები პერსპექტიული რეაგენტებია ანალიზურ ქიმიაში რიგი ლითონების იონების განსაზღვრისათვის. ვანადიუმ(V)-ის ფოტომეტრული განსაზღვრი-სათვის;
2. სინთეზირებულია რეაგენტები ვანადიუმ(V)-ის სპექტროფოტომეტრული განსაზღვრისათვის, ესენია: ბის-(2,3,4-ტრიჰიდრო-ქსიფენილაზო)ბენზიდინი; 4-(2',3',4'-ტრიჰიდროქსიფენილ)-2-ნიტრო-1-სულფოაზო ბენზოლი; 2,3,4-ტრიჰიდროქსი-4'-სულფოაზო ბენზოლი;
3. შესწავლილია ვანადიუმ(V)-ის კომპლექსწარმოქმნა პიროგალოლის საფუძველზე სინთეზირებული ორგანული ნაერთებთან.
4. მონახულია კომპლექსების წარმოქმნის ოპტიმალური პირობები;
5. განსაზღვრულია ვანადიუმ(V)-ის კომპლექსების შთანთქმის მოლარული კოეფიციენ-ტები და მდგრადობის კონსტანტები;
6. დადგენილია ბერის კანონზე დაქვემდებარების კონცენტრაციათა ინტერვალები;
7. კონდუქტომეტრული ტიტვრით განისაზღვრა კუთრი ელექტროგამტარობა;
8. შესწავლილია მესამე კომპონენტის, კერძოდ კათიონური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების გავლენა კომპლექსწარმოქმნაზე;
9. შესწავლილია ვანადიუმ(V)-ის ბის-(2,3,4-ტრიჰიდროქსიფენილაზო) ბენზიდინთან კომპლექსწარმოქმნა მესამე კომპონენტის – ფენონტროლინის (ფენ), ბათოფენონტროლინის (ბფენ) და α, α' - დიპირიდინის (α, α' -დიპ) თანაობისას;
10. იზომოლარული სერიის მეთოდით, სტარიკ-ბარბანელის ფარდობითი გამოსავლიანობისა და წონასწორობის ძვრით განსაზღვრულია მორეაგირე ნივთიერებათა კომპონენტების თანაფარდობა, როგორც ბინალური, ისე შერეულლიგანდიან კომპლექსებში;
11. შესწავლილია უცხო იონების და შემნიღბავი ნივთიერებების გავლენა ვანადიუმ(V)-ის ბის-(2,3,4-ტრიჰიდროქსიფენილაზო)ბენზიდინთან კომპლექსწარმოქმნაზე მესამე კომპონენტების როგორც არსებობისას, ისე არარსებობისას;
12. დადგინდა რომ მესამე კომპონენტის არსებობისას მნიშვნელოვნად იზრდება რეაგენტის მგრძნობელობა და სელექტიურობა;
13. ვანადიუმ(V)-ის შედარების მიზნით შესწავლილია სპექტროფოტომეტრული მეთოდით გარდამავალი მეტალები ნიკელის(II) და ცირკონიუმის (IV);
14. შესწავლილია ნიკელის(II) და ცირკონიუმის (IV)-ის კომპლექსწარმოქმნა პიროგალოლის საფუძველზე სინთეზირებულ რეაგენტებთან, შესწავლილია მათი სპექტროფოტომეტრული მახასიათებლები.

სადისერტაციო ნაშრომის ძირითადი შედეგები გამოქვეყნებულია შემდეგ შრომებში

1. ც. ფანჩვიძე-წიგნაძე, მ. ცინცაძე, ნ. იმნაძე, ფ. ჩირაგოვი. ცირკონიუმის(IV) - 2,3,4-ტრიჰიდროქსი ფენილ-აზო-5'-სულფონაფთალენტან კომპლექსწარმოქმნის შესწავლა მესამე კომპონენტის თანაობისას ჟურნალი კერამიკა Vol. 26. 2(46). 2021. გვ.54-60
2. M. Tsintsadze. Ts. Tsignadze-Panchvidze, V.I. Mardanova, N.S.Huseynova F.M.Chyragov Study of complex formation of Ni (II) with 4-(2', 3', 4'-thryhydroxypheny)-3-Sulpho-5-Nitrophenylazo Benzene in the presence of cationic surface active substances. New Materials. Compounds and Application. Vol.6, No 1. 2022. p. 245-251.
3. ც. ფანჩვიძე-წიგნაძე. ვანადიუმ(V)-ის კომპლექსწარმოქმნის შესწავლა შერეულიგანდიან სისტემებში მესამე კომპონენტის თანაობისას. GEORGIAN ENGINEERING NEWS, #1, 2022. გვ.146-148.
4. ც. ფანჩვიძე-წიგნაძე. მ. ცინცაძე. ნ. იმნაძე. ფ. ჩირაგოვი. ვ.მარდანოვი. ვანადიუმ(V)-ის კომპლექსწარმოქმნის შესწავლა ბის-(2,3,4-ტრიჰიდროქსი ფენილაზო)ბენზიდინთან მესამე კომპონენტის თანაობისას. მეცნიერება და ტექნოლოგიები. 2(739). 2022. გვ. 40-46.

Abstract

Among the methods of analysis, all those methods are in demand, with the help of which the lowest possible limit of determination of various metals, including vanadium, can be achieved compared to the existing ones. Among the physico-chemical methods for determining vanadium, photometric methods are the most used, its advantages are sensitivity, selectivity, accuracy, simplicity and the use of simple tools.

The spectrophotometric method of vanadium research is based on the ability of vanadium ions to form colored compounds with other substances, including organic ligands.

For analytical chemistry, it is important to determine the concentration of vanadium in production facilities, as well as in waste water, soil and food products. It is used in the analysis of chemical and pharmaceutical preparations.

Azone compounds based on pyrogallol are promising reagents for the determination of a number of metal ions in analytical chemistry. Azone compounds based on pyrogallol were used for the photometric determination of vanadium(V), which is a very relevant task, both theoretically and practically.

as reagents - bis-(2,3,4-trihydroxyphenylazo)benzidine; 4-(2',3',4'-trihydroxyphenyl)-2-nitro-1-sulfoazobenzene; 2,3,4-trihydroxy-4'-sulfoazobenzene was used as an organic compound synthesized on the basis of pyrogallol. Reagents were synthesized according to known methods. Its composition and structure are determined by various physico-chemical methods of analysis.

Complex formation of vanadium(V) with reagents - bis-(2,3,4-trihydroxy phenylazo)benzidine was studied; 4-(2',3',4'-trihydroxyphenyl)-2-nitro-1-sulfo azobenzene; 2,3,4-trihydroxy-4'-sulfoazobenzene. Optimum conditions for the formation of complexes have been found. The synthesized reagents form colored binary complex compounds with vanadium(V). Complete binding of vanadium(V) in the complex compound is achieved when the amount of reagent is equal to the amount of vanadium(V). The equilibrium of the complex formation reaction is established instantly, and the optical density of the solutions remains unchanged for a long time. The composition and structure of the synthesized complex compounds were determined by elemental analysis, IR and PMR spectroscopy at different pH values and in a wide range of wavelengths. Molar absorption coefficients and stability constants are also determined; The ratio of reactive components in the complex compound is determined. The interval of submission to Berry's law is studied.

For the determination of vanadium(V) by photometric method, the complex formation of vanadium(V) with the above-mentioned synthesized reagents in the presence of the third component, cationic surfactants, was studied.

For example, the complex formation of vanadium(V) with bis-(2,3,4-trihydroxyphenylazo) benzidine in the presence of the third component - phenonotroline (phen), bathophenonotroline (bphen) and α,α' -dipyridyl (α,α' -dip). In a wide range of pH, a complex with various ligands is formed with the maximum absorption of the corresponding light; The optimal conditions for complex formation are shifted to acid medium. The color of the reagent and the complexes depends on the pH of the environment. All these complexes are formed immediately after mixing the solutions of the components and differ from each other in stability. Under the influence of the third component, a hypsochromic effect is observed in all formed mixed ligand complexes. The stability constants and ratios of the components in the obtained complexes were determined by the method of isomolar series, relative yield and equilibrium shift of Starik-Barbanel. The ratio of the components of reactants in the binary complex is 1:1, and in the mixed ligand complexes 1:1:1. The linearity degree-graph interval is preserved, as well as the interval of subjection to Berry's law. Maximum light absorption and contrast are established; molar absorbance; hydrogen index; Conditions for the stability constant of the existing complex as a result of complex formation and others. The influence of foreign ions and masking substances on the complex formation of vanadium(V) with bis-(2,3,4-trihydroxyphenylazo)benzidine in the presence and absence of third components has been studied. It has been determined that the selectivity of complexation reactions significantly increases when the third component is present, and these reagents are more selective for the spectrophotometric determination of vanadium(V). The developed methodology can be used for the determination of vanadium(V) in river waters.

The mixed ligand complex compound formed by vanadium(V) and 4-(2',3',4'-trihydroxyphenyl)-2-nitro-1-sulfoazobenzene of papaverine (Pap), dibazole (Dib), urotropin (Ur) and also in the second case in the presence of cetylpyridinechloride (CPCI), cetylpyridinebromide (CPBr) and cetyltrimethyl ammonium bromide (CTMABr) by spectrophotometric method. The optimization of the conditions for the formation of mixed ligand complexes has been established; The influence of temperature and time on the formation of binary and mixed-ligand complex compounds has been studied under optimal conditions. It is determined that the binary complex is stable over a long period of time and stable at 70⁰C, and the complex with different ligands at 90⁰C. The optimal conditions for complex formation are shifted to acid medium. A bathochromic shift is observed in mixed ligand complexes compared to binary complexes. By different physico-chemical methods of analysis: isomolar series, Starick-Barbanel, equilibrium shift methods, the

ratio of reactant components is determined, 1:2 in binary complex compounds and 1:2:2 in mixed ligand complex compounds, respectively. Molar absorption coefficients of binary and mixed-ligand complexes were calculated, a non-hardening graph was constructed and the interval of submission to Berry's law was determined. The influence of foreign ions and masking substances on the complex formation of the mixed ligand complex compound of vanadium(V) and 4-(2',3',4'-trihydroxyphenyl)-2-nitro-1-sulfoazobenzene in the presence and absence of a third component is studied. It is determined that the presence of the third component, surfactants, significantly increases the sensitivity and selectivity of the reagent, which contributes to the selectivity of the reaction. The developed methodology can be used not only for the determination of vanadium, but also Ti(IV) in complex objects.

Complex formation of vanadium(V) with pyrogallol-2,3,4-trihydroxy-4'-sulfoazobenzene was studied, an intensely colored binary complex is formed. The effect/influence of the third component, cationic surfactants - cetylpyridine chloride (CPCl), cetylpyridine bromide (CPBr) and cetyltrimethylammonium bromide (CTMABr) on complex formation was also studied. The maximum yield of mixed ligand complexes was found/determined. In order to study the effect/influence of cationic surfactants on V(V)-R complex formation, V(V)R-Surfactant absorption spectra were studied on pHopt. It is established that the two-component and mixed-ligand complexes of vanadium(V) have a bathochromic shift of the absorption maximum rather than the absorption maximum of the reagent. It was found that the yield of mixed ligand complexes under the influence of cationic surfactants was observed on acidic medium and the stability constants of their complexes increased. The effect of foreign ions and receiving substances on the formation of the complex was observed. The developed method is used in the photometric determination of vanadium(V) in standard alloys.

A rather sensitive and selective photometric method for the determination of vanadium(V) in natural objects in the form of mixed ligand complexes has been developed.