

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

ხელნაწერის უფლებით

ზურაბ გოგბერაშვილი

**შერეულიგანდიანი ბიოლითონების
ახალი შედგენილობის კოორდინაციული ნაერთების
სინთეზი და კვლევა**

სადოქტორო პროგრამა- ქიმია

შიფრი - 0531

დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად წარდგენილი დისერტაციის

ავტორეფერატი

თბილისი

2023 წელი

სამუშაო შესრულებულია საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის ფაკულტეტის ქიმიის დეპარტამენტში რ. აგლაძის არაორგანული ქიმიის და ელექტროქიმიის ინსტიტუტში,

ხელმძღვანელი: პროფესორი მია ცინცაძე

რეცენზენტები: -----

დაცვა შედგება -----წლის “-----” -----, ----- საათზე

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის -----

-----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 აქტუალურობა.

წარმოდგენილი სადოქტორო ნაშრომში ნათლადაა წარმოდგენილი რიგი საკითხები კოორდინაციული ნაერთების შესახებ. კოორდინაციული ქიმიის უმნიშვნელოვანეს ამოცანას წარმოადგენს ისეთ ნივთიერებათა მიღება, რომლებსაც პრაქტიკული და თეორიული გამოყენება ექნებათ. მრავალი სამკურნალო პრეპარატი, მავნებლების საწინააღმდეგო საშუალება, ნახევარგამტარი თუ მონოკრისტალი კოორდინაციულ ნაერთს წარმოადგენს ან მათ საფუძველზეა მიღებული.

დღეისათვის ახალი კოორდინაციული ნაერთების სინთეზის მიმართულებით კვლევები გრძელდება, ხოლო ბიოკომპლექსების ქიმია თითქმის დამოუკიდებელი დარგი გახდა. უმნიშვნელოვანესია ისეთი ნაერთების მიღება, რომლებსაც მაღალი ფარმაკოლოგიური და ბაქტერიციდული აქტივობა ექნებათ. არაორგანული სინთეზის მეთოდოლოგია ახალ საშუალებებს ეძებს არაორგანული ნაერთის მოლეკულაში ბიოლოგიურად აქტიური ორგანული ლიგანდების შესაყვანად, და, ამავდროულად ისეთი ლითონების გამოყენებას კომპლექსწარმომქმნელებად, რომლებიც ე.წ. „სიცოცხლის ლითონებს“ წარმოადგენენ, როგორცაა რკინა, კობალტი, ნიკელი, მანგანუმი, თუთია და ა.შ. ეს ლითონები ორგანიზმში უმნიშვნელოვანეს ფუნქციებს ასრულებენ და მათ გამოდევნას ორგანიზმიდან უამრავ ფიზიოლოგიურ ანომალიამდე მივყავართ.

სხვადასხვა ინფექციური დაავადებების სამკურნალოდ გამოყენებული უკვე არსებული პრეპარატების მიმართ მიკროორგანიზმები ამჟღავნებენ რეზისტენტულობას ან ნახევრადრეზისტენტულობას. ამიტომ საინტერესოა ლითონთა ახალი კომპლექსნაერთების სინთეზი უკვე ცნობილ და არსებულ სამკურნალო პრეპარატებთან წინასწარ განსაზღვრული სპეციფიკური თვისებებით. ამ მხრივ განსაკუთრებით საინტერესოა ისეთი კომპლექსნაერთების სინთეზი და კვლევა, რომელთა ბირთვებიც ერთდროულად ორ ბიოაქტიურ ლიგანდს

შეიცავენ. ასეთი კვლევებით მიღებული კომპლექსნაერთების სამკურნალო დანიშნულების შეფასება წინასწარ ხდება.

კარბონმჟავების მონო- და დი- ჰიდრაზიდები მეცნიერთა ყურადღებას იპყრობენ მათი თავისებური კოორდინაციულ-ქიმიური ქცევისა და პერსპექტიული გამოყენების გამო. ისინი შესწავლილია ფიზიკო-ქიმიური მეთოდების ფართო სპექტრით. სამეცნიერო ლიტერატურაში ანალიზისთვის დაგროვებულია ვრცელი მასალა. მათი კვლევის საწყისებზე გასული საუკუნის სამოციან წლებში ქართველი მეცნიერებიც იდგნენ.

კარბონ მჟავების მონო- და დი- ჰიდრაზიდები და მათზე დაფუძნებული კომპლექსები, რომლებსაც აქვთ ბიოაქტიური თვისებები, გამოიყენება ტექნიკის სხვადასხვა დარგებსა და მედიცინაში. მაგალითად, იზონიკოტინის მჟავას ჰიდრაზიდზე დაფუძნებული პრეპარატები გამოიყენება ტუბერკულოზის სამკურნალოდ, ასევე აქვთ ნოოტროპული და ანტიდეპრესიული თვისებები და აუმჯობესებენ ტვინის მუშაობას. ლითონებთან ჰიდრაზიდის კომპლექსური ნაერთები, ეკოლოგიურად სუფთა ქიმიკატების სახით, გამოიყენება სოფლის მეურნეობაში, როგორც მცენარეთა ზრდის ეფექტური რეგულატორები. ბევრი ჰიდრაზიდი პოულობს პრაქტიკულ გამოყენებას სამრეწველო ჩამდინარე წყლებიდან ლითონის იონების მოსაშორებლად, როგორც რეაგენტები ლითონების ანტიკოროზიული საფერის ფორმირებისთვის და ა.შ. გამოყენების ფართო სპექტრის გამო, არსებობს უამრავი პუბლიკაცია მათი სინთეზის, სტრუქტურისა და თვისებების შესახებ. ასეთ კვლევები არ კარგავს აქტუალობას ამჟამადაც. როგორც თეორიული, ასევე დიდი პრაქტიკული ღირებულების გამო.

ნაშრომის მიზანი და ძირითადი ამოცანები.

სადისერტაციო ნაშრომის მიზანს წარმოადგენს პოლიფუნქციური ლიგანდის აღნაგობის, სტრუქტურისა და ელექტრონული მახასიათებლების დადგენა, მიღებული შედეგების საფუძველზე ზოგიერთი 3d-მეტალის კომპლექსწარმოქმნის უნარის და კოორდინაციული ნაერთების ხელსაყრელი სინთეზის პირობების და აგრეთვე სინთეზირებული კომპლექსების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების შესწავლა.

ლიტერატურაში აღწერილია ლითონთა კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი მჟაუნმჟავას, მალონმჟავას, ქარვამჟავას, გლუტარმჟავას, ადიპინის მჟავას და ოქსალილჰიდრაზიდის დიჰიდრაზიდებთან. თუმცა, ვერ მოვიძიეთ ცნობები აზელაინის მჟავას დიჰიდრაზიდის მიერ წარმოქმნილი კომპლექსნაერთების შესახებ.

აქედან გამომდინარე დასახულ იქნა აზელაინის მჟავას დიჰიდრაზიდის სინთეზამდე მისი მოლეკულის კომპლექსის წარმოქმნის უნარის პროგნოზირება და მასში დონორის ატომების გამოვლენა, აგრეთვე ამ მახასიათებლებზე სხვადასხვა გამხსნელების ზემოქმედების შესწავლა კვანტურ-ქიმიური ნახევრადემპირიული AM1 მეთოდით, როგორც აირად ასევე სხვადასხვა გამხსნელებში (წყალი, ეთანოლი, მეთანოლი, აცეტონი, დიმეთილფორმამიდი, ჰექსანი და ა.შ.). ანუ მოლეკულის წარმოქმნის სითბო, ჯამური ენერგეტიკული ღირებულება, დიპოლური მომენტი, იონიზაციის პოტენციალი, ვალენტურობის კუთხეები და ბმის სიგრძე ატომებს შორის, ეფექტური მუხტები, ატომური ორბიტალების ელექტრონების განლაგება და ა.შ. გათვლების შედეგად გამოვლენილია ის დონორული ატომები, რომლებსაც შეუძლიათ კოორდინაციული ბმის განხორციელება ამა თუ იმ მეტალ-კომპლექს-წარმოქმნელთან.

კვლევის ობიექტი.

კვლევის ობიექტს წარმოადგენს ორფუძიანი კარბონმჟავის -აზელაინის მჟავას დიჰიდრაზიდის და მეთილპირიდინის ნაწარმის - 2-ამინო-6-მეთილპირიდინის და მის საფუძველზე ზოგიერთ ბიომეტალებთან - Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn და სხვ.), შერეულიგანდიანი თიოციანატური, ქლორიდული, ნიტრატული და სულფატური ბიოკოორდინაციული ნაერთის სინთეზის შესაბამისი მეთოდის შემუშავება, ასევე წინასწარ განსაზღვრული თვისებების მქონე მიღებული კომპლექსნაერთების კვლევა სხვადასხვა ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით.

კვლევის საგანი.

დასახული მიზნის მისაღწევად და დასმული ამოცანების გადასაწყვეტად დამუშავებულია სხვადასხვა დროს ჩატარებული კვლევების საფუძველზე შემუშავებული

თეორიული და ექსპერიმენტული მასალები. ჩატარებულია კვლევითი და ექსპერიმენტული სამუშაოები საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ქიმიური ტექნოლოგიის და მეტალურგიის ფაკულტეტის ქიმიის დეპარტამენტში და ივ.ჯავახიშვილის სახელმწიფო უნივერსიტეტის რ.აგლაძის სახელობის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტის არაორგანული ნაერთების ფიზიკა-ქიმიის ლაბორატორიაში.

სამეცნიერო სიახლე.

სადისერტაციო ნაშრომის ყველა ძირითადი შედეგი წარმოადგენს სამეცნიერო სიახლეს, კერძოდ:

აზელაინის მჟავას დიჰიდრაზიდის მოლეკულის კვლევა განსაკუთრებით საინტერესოა, რადგან ის შეიცავს ორ ჰიდრაზიდულ ნაშთს, რაც ერთფუძიანი მჟავების ჰიდრაზიდებთან შედარებით, ზრდის მის კოორდინაციულ შესაძლებლობებს. აზელინმჟავას დიჰიდრაზიდის კომპლექსწარმოქმნის უნარი ლითონებთან არ არის სრულად შესწავლილი. აქედან განომდირარე აზელაინის მჟავას დიჰიდრაზიდის სტრუქტურისა და ელექტრონული მახასიათებლების დადგენის მიზნით ჩატარებულ იქნა კვლევა AM1 და MM2 კვანტურ-ქიმიური ნახევრადემპირიული მეთოდებით. ორივე მეთოდის მიხედვით კოორდინაციული ბმის წარმოქმნა ლითონ-კომპლექსწარმოქმნელთან უფრო მეტად NH_2 -ის აზოტის ატომითაა შესაძლებელი, რადგან, ჟანგბადის ატომების კოორდინაციის უნარის გავითვალისწინებით შესაძლებელია ხუთწევრიანი ლითონოციკლების წარმოქმნა, სადაც აზელაინის მჟავას დიჰიდრაზიდი კეტონური ან ენოლური ფორმით კოორდინირებს.

კომპლექსნაერთების სინთეზის წინასწარ დაგეგმვის მიზნით გამოთვლილ იქნა კვანტურ-ქიმიური AM1 მეთოდით აზელაინის მჟავას დიჰიდრაზიდის და 2-ამინო-მეთილპირიდინის მოლეკულა როგორც აირად, ასევე სხვადასხვა გამხსნელებისთვის.

დადგენილი და შემუშავებულია კობალტის(II), ნიკელის(II), მანგანუმის(II) და სპილენძის(II) და რკინის(II) მონოთონური შერეულიგანდიანი (აზელაინმჟავას დიჰიდრაზიდი, L და 2-ამინო-6-მეთილპირიდინი, L¹) თიოცია-

ნატური, ქლორიდული, ნიტრატული და სულფატური კომპლექსური ნაერთების სინთეზის ოპტიმალური პირობები. კრისტალურ/მყარ მდგომარეობაში მიღებულ იქნა 12 ახალი კოორდინაციული ნაერთი სხვადასხვა აციდოლიგანდთან და შესწავლილ იქნა მათი თვისებები. კერძოდ, ჩატარებულ იქნა თერმოგრავიმეტრული, კალორიმეტრული იწ- სპექტროსკოპული კვლევა. შემოთავაზებულ იქნა სინთეზირებული კოორდინაციული ნაერთების სავარაუდო სტრუქტურები

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

პრაქტიკული ღირებულება.

სადისერტაციო ნაშრომის შედეგებს აქვს დიდი პრაქტიკული მნიშვნელობა და თეორიული მნიშვნელობა როგორც კოორდინაციულ ქიმიაში, ასევე არაორგანულ სინთეზში და სხვა დარგებში. მიღებული შედეგები შესაძლებელია გამოყენებულ იქნას ლაბორატორიულ პრაქტიკაში, სალექციო კურსებში. სინთეზირებული კოორდინაციული ნაერთები ხასიათდებიან სხვადასხვა ბიოლოგიური აქტივობით. ასე მაგ., ზოგიერთი ნაერთი რეკომენდირებულია როგორც ფოთლოვანი მცენარეების საკვები საშუალება და მცენარეთა ზრდის სტიმულატორი.

ნაშრომის აპრობაცია

სადისერტაციო სამუშაოს ძირითადი დებულებები და შედეგები მისი დამუშავების სხვადასხვა ეტაპებზე მოხსენებულ და განხილულ იქნა სამეცნიერო-ტექნიკურ კონფერენციაზე :

Z. Gogberashvili 1, N. Kilasonia 12 , N. Gegeshidze 12 , Synthesis and physico-chemical properties research of mixed ligand coordination compounds with para-dimethylaminobenz aldehyde nicotinoylhydrazone and 2-amino-6-methylpyridine - VIII Inter.Scienc.Conf. "The Chemistry of coordination compounds" dedicated to the 85th anniversary of the Department of Analytical Chemistry, Baku 2020, p.163-166

პუბლიკაციები

სადისერტაციო კვლევის ძირითად შედეგებზე გამოქვეყნებულია 3 ბეჭდვითი ნაშრომი.
პირადი წვლილი

სადისერტაციო თემის მიხედვით გამოქვეყნებულია რამდენიმე სტატია თანა-ავტორობით. ყველა შედეგი, რომელიც წარმოადგენს ამ ნაშრომის ძირითად შინაარსს, მიღებულია ავტორის მიერ დამოუკიდებლად.

სადისერტაციო ნაშრომის სტრუქტურა და მოცულობა

სადისერტაციო ნაშრომი გაფორმების ინსტრუქციის მიხედვით მოიცავს 115 ნაბეჭდ გვერდს, მათ შორის სატიტულოს, ხელმოწერის, რეზიუმეს ორ ენაზე (ქართული და ინგლისური), შინაარსს, შესავალს, ლიტერატურის მიმოხილვას, ექსპერიმენტული კვლევის შედეგებს და მათ განსჯას და დასკვნით თავს (სულ სამი თავი). ნაშრომი ასევე მოიცავს ცხრილების ნუსხას - 9, ნახაზების ნუსხას - 26 და თან ერთვის გამოყენებული ლიტერატურის ნუსხა.

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.

დისერტაციის პირველ თავში გადმოცემულია ლიტერატურული წყაროების ანალიზი, რომელიც შეეხება მეტალთა კოორდინაციული ნაერთებს კარბონმჟავათა ჰიდრაზიდებთან. აღწერილია ერთფუძიან კარბონმჟავათა მონოჰიდრაზიდები, როგორც კარბონილის მჟავების და ჰიდრაზინის ნაწარმები, ზოგადი ფორმულით $R-CO-NHNH_2$, სადაც R არის პროტონი, ალკილის ან არილის რადიკალი და აქვს რამოდენიმე პოტენციური დონორული ცენტრი იმისთვის, რომ დაამყაროს კოორდინაციული ბმა მეტალ-კომპლექსწარმომქმნელ ატომებთან. ასევე განხილულია ცნობები სხვადასხვა ავტორთა მიერ უმარტივეს ჰიდრაზიდთან - ფორმილჰიდრაზინი, FH; აცეტილჰიდრაზიდთან, AH; ბენზოილჰიდრაზინთან, BH; ასევე ბენზონმჟავასა და ორთო-, მეტა-, პარა-ქლორო-, მეტოქსი-, პარამეტოქსი- და პარა-ნიტრობენზონ მჟავას ჰიდრაზიდებთან და სხვ. მთელი რიგი კოორდინაციული ნაერთების სინთეზისა და მათი თვისებების შესწავლის შესახებ.

კომპლექსნაერთებში მეტალ-კომპლექსწარმომქმნლად წარმოდგენილია

როგორც გარდამავალი ლითონები - მანგანუმი(II), რკინა(II), კობალტი(II), ნიკელი(II), სპილენძი(II), თუთია და კადმიუმი და სხვ, ასევე იშვიათმიწა ლითონები, ხოლო აციდოლიგანდების სახით შეიცავენ ქლორიდ-, ბრომიდ-, იოდიდ-, სულფატ-, ნიტრატ-, თიოციანატ-, აცეტატ- და სხვ იონებს. შთანთქმის ინფაწითელი და კომბინაციური განზნევის სპექტრების შესწავლის შედეგებმა აჩვენა, რომ ორგანული მოლეკულები ტიპურ ციკლოწარმოქმნელ ლიგანდებს წარმოადგენენ და ლითონის ატომებს ამინო - ჯგუფის აზოტის ატომით და კარბონილის ჯგუფის ჟანგბადის ატომით უკავშირდება და ამასთანავე, ყველა მიღებულ კომპლექსში ისინი კომპლექსწარმოქმნელ ლითონთან წარმოქმნის ჩვეულებრივ ლითონ -ჰიდრაზიდურ ციკლებს.

ზოგიერთ ნაშრომში განხილულია, ზოგიერთი ლანთანიდების კომპლექსები რიგ ჰიდრაზიდებთან და ნათ შორის იზონიკოტინისმჟავას ჰიდრაზიდთან, სადაც ლიგანდის მოლეკულები ლითონის ატომებთან დაკავშირებული არიან ჰეტეროციკლის აზოტის ატომით.

მომდევნო ქვეთავში მოცემულია მოკლე ცნობები ლითონების კოორდინაციული ნაერთების შესახებ ორფუძიანი კარბონმჟავების ჰიდრაზიდებთან. ორფუძიან კარბონმჟავებს შეესაბამება დიჰიდრაზიდები, რომლებიც შეიცავენ ორ CONHNH_2 ჯგუფს, რომელთაც შეუძლიათ კოორდინირება კომპლექსწარმოქმნელ ლითონებთან. ნაშრომში აღწერილია გარდამავალი ტიპის ლითონების კოორდინაციული ნაერთების სინთეზის მეთოდეკები და მათი ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების კვლევა. შემოთავაზებულია შესწავლილი ნაერთების სავარაუდო სტრუქტურები.

ასევე მოძიებულია ცნობები მონო- და დიჰიდრაზიდების შემცველი კომპლექსნაერთების სტრუქტურული ფუნქციების შესახებ, ანუ მათი აღნაგობის შესახებ შესწავლილი რენტგენოსტრუქტურული ანალიზით. აღმოჩნდა, რომ ჰიდრაზიდების ქიმიური ბუნების (CH_2 - ჯგუფების რაოდენობა), კომპლექსში მათი რაოდენობის, ლითონისა და ანიონის ქიმიური ბუნების, ნაერთის მოლეკულური ან იონური სტრუქტურის მიუხედავად, ჰიდრაზიდის მოლეკულა ყოველთვის მდებარეობს შიდა საკოორდინაციო სფეროში. მონოჰიდრაზიდები ასრულებენ ბიდენტატურ, ციკლური ლიგანდის ფუნქციას, ხოლო დიჰიდრაზიდები ასრულებენ სიმეტრიულ ან

ასიმეტრიულ, ბის-ბიდენტატურ, ციკლურ ფუნქციას. ლითონის ატომებთან კოორდინაცია ხდება ჰიდრაზიდ კარბონილური ჯგუფის, ჰიდრაზიდის და ამინო - ჯგუფის აზოტის $N(NH_2)$ ატომების მეშვეობით, ხუთწევრიანი მეტალოციკლის წარმოქმნით.

და ბოლოს აზელანის მჟავას დიჰიდრაზიდის მოლეკულის კვლევა განსაკუთრებით საინტერესოა, რადგან ის შეიცავს ორ ჰიდრაზიდულ ნაშთს, რაც ერთფუძიანი მჟავების ჰიდრაზიდებთან შედარებით, ზრდის მის კოორდინაციულ შესაძლებლობებს. აქედან გამომდინარე გაანალიზებელია კომპლექსნაერთების შემუშავებული სინთეზის მეთოდიკა, ასევე შედგენილობა და ინდივიდუალურობა - ელემენტური ანალიზით, ლლობის ტემპერატურის განსაზღვრით, რენტგენოგრაფიული ანალიზით; შესწავლილი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები - სიმკრივე, ელექტროგამტარობა, ხნარის გარემოს განსაზღვრა. შესწავლილი შთანთქმის იწ სპექტრების შედეგები, რომლებმაც აჩვენეს, რომ კოორდინაციული ბმის წარმოქმნაში მონაწილეობას იღებს ამინოჯგუფის აზოტის ატომები და კარბონილის ჯგუფის ჰიდრაზიდის ატომი. აზელანმჟავას დიჰიდრაზიდი იკავებს ოთხ საკოორდინაციო ადგილს და გამოდიან ბის-ბიდენტატურ-ხიდური ლიგანდების როლში. აციდო - ლიგანდები შიდა სფეროში არ იმყოფებიან, რადგან მათ დაბალი დონორული თვისებები გააჩნიათ.

აქვეა მოცემული გამოსავალი ნივთიერებები და კვლევის მეთოდების ზოგადი დახასიათება. განხილულია გამოსავალი (საწყისი) ნივთიერებების გასუფთავების და მომზადების წესი სინთეზისთვის, თერმოგრაფიული ანალიზის, შთანთქმის იწ სპექტროსკორიის, კვანტურ-ქიმიური გამოთვლების მეთოდების არსი.

ექსპერიმენტული კვლევის შედეგები და მათი განსჯა.

მეორე თავი მოიცავს ექსპერიმენტულ კვლევის და მითებული შედეგების განსჯის ნაწილს.

თანამედროვე თეორიული ქიმიის ახალი მიღწევებისთვის, დღეისათვის, უდიდესი მნიშვნელობა აქვს მაღალი მწარმოებლური და საიმედო კომპიუტერული პროგრამების გამოყენებას.

კომპლექსნაერთთა ქიმიის, არაორგანული ქიმიის, ფიზიკური ქიმიის, ბიოქიმიის, მოლეკულური ბიოლოგიის და ბიოფიზიკის დარგები დღეს სწრაფი ტემპით ვითარდებიან და პრაქტიკულად, ნებისმიერი ექსპერიმენტის ჩატარების ღირებულების მკვეთრი ზრდის საყოველთაო ტენდენცია სულ უფრო დაჟინებით

წამოსწევს წინა პლანზე კომპიუტერული პროგრამების გამოყენების აუცილებლობას. დამუშავებული პროგრამები ძირითადად დაფუძნებულია კვანტურ-ქიმიურ ნახევრადემპირიულ და არაემპირიულ მეთოდებზე.

თეორიულ ქიმიაში კომპიუტერული პროგრამების გამოყენება, რომელთა შორისაც გამორჩეულია კვანტურ-ქიმიური ნახევრადემპირიული მეთოდები, ძალზედ აქტუალური და მნიშვნელოვანია, რადგან მათი საშუალებით შესაძლებელი გახდა მრავალრიცხოვანი მოლეკულური სისტემების კომპლექსური თეორიული ანალიზის ჩატარების შესაძლებლობა მცირე მატერიალური დანახარჯებით.

დღეისათვის ერთერთ ყველაზე საიმედოდ და სანდოდ ითვლება ნახევრადემპირიული კვანტურ-ქიმიური AM1 (AustinModel1) და PM3 (Parametric method number3) მეთოდები. მეთოდებს საფუძვლად უდევს მიახლოებითი NDDO მეთოდი, თუმცა ამ შემთხვევაში, ღერძის განზიდვის ინტეგრალებისთვის, გამოიყენება სხვა ფორმულები. ყველა დანარჩენი პარამეტრი კი ისეთივეა, როგორც MNDO მეთოდში.

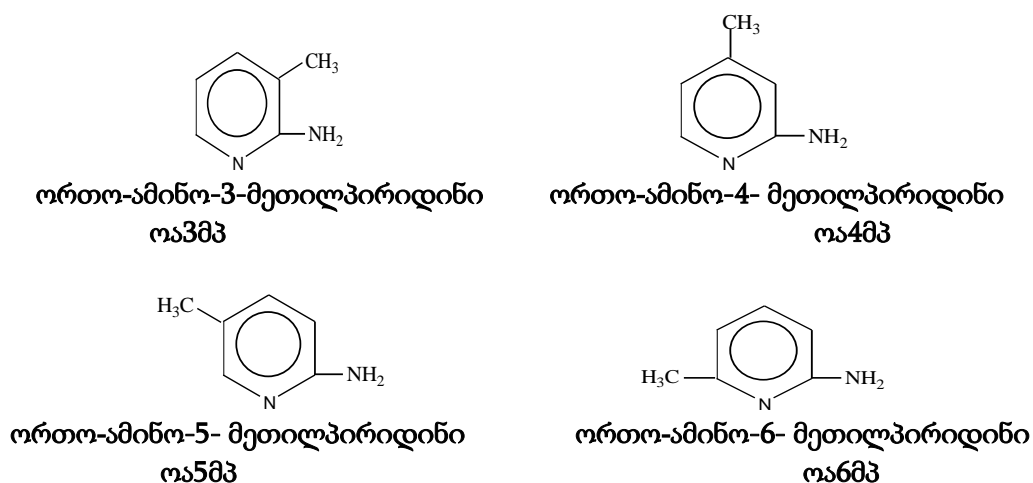
PM3 მეთოდი AM1 მეთოდისგან იმით განსხვავდება, რომ ეს უკანასკნელი განიხილავს ერთცენტრიან ორელექტრონიან ინტეგრალებს როგორც პარამეტრებს, რომლებიც არაა აღებული ატომური სპექტროსკოპიის მონაცემებიდან. PM3 მეთოდში კი ყველა სიდიდედ სრული ენერჯის გამოსახულება განიხილება, როგორც ზუსტი პარამეტრები.

პარამეტრების შერჩევა, ორივე, ზემოთაღწერილი მეთოდის მიხედვით ხორციელდება ისეთნაირად, რომ მოხდეს შესაბამისობა ექსპერიმენტულ მონაცემებთან.

დღეისათვის გათვლის კვანტურ-ქიმიური მეთოდები ყველაზე მნიშვნელოვანი და მოხერხებული მეთოდებია ნივთიერების ელექტრონული სტრუქტურის შესწავლისთვის. ასეთი გათვლების შედეგები შესალებელს ხდის დადგინდეს რთული აღნაგობის ნაერთების (მრავალატომიანი ორგანული მილეკულების) სტრუქტურები და ისეთი კონკურირებადი დონორული ცენტრების პროგნოზირების საშუალებას იძლევა, რომლებსაც ქმნიან პოლიფუნქციური

ლიგანდები.

აზელაინმჟავას დიჰიდრაზიდის და 2-ამინო-6-მეთილპირიდინის მოლეკულათა კომპლექსწარმოქმნის უნარის, მათი დონორული თვისებების გამოვლენის და მიღებული შედეგების საფუძველზე ახალი, სხვადასხვალიგანდიანი კოორდინაციული ნაერთების სინთეზის, აგრეთვე სინთეზირებული ნაერთების ფიზიკურ-ქიმიური და ბიოლოგიური თვისებების კვლევის მიზნით ჩატარებულია კვანტურ-ქიმიური კვლევა. კვანტურ-ქიმიური ნახევრადემპირიული AM1 მეთოდის გამოყენებით, გამოკვლეულია ამინოპირიდინის მეთილნაწარმების, კერძოდ, ორთო-ამინო-3-, -4-, -5- და -6-მეთილპირიდინების კომპლექსწარმოქმნის უნარის კვლევა სხვადასხვა გამხსნელში, გამოვლენილია მათი დონორული თვისებები და მიღებული შედეგების საფუძველზე დაგეგმილია ახალი, სხვადასხვა ლიგანდიანი კოორდინაციული ნაერთების სინთეზის პირობები.



**ნახაზი 1. ორთო-ამინოპირიდინის მეთილწარმოებულების
მოლეკულების სტრუქტურები**

AM1 მეთოდით გამოთვლილია ორთო-ამინო-3-, -4-, -5- და -6-მეთილპირიდინების მოლეკულების წარმოქმნის სითბო, $\Delta H \approx 12.52$ და ≈ 12.72 კკალ/მოლ, ელექტრონების ენერგია ≈ 1395.18 და ≈ 1392.25 ევ, ბირთვების განზიდვის ენერგია ≈ 102.51 და ≈ 99.59 ევ, სრული ენერგია ≈ 1292.68 და ≈ 1292.67 ევ, იონიზაციის პოტენციალის მნიშვნელობა ≈ 9.24 და ≈ 9.02 ევ, დიპოლური მომენტი ≈ 3.201 და ≈ 3.013 დებაი ტოლია, შესაბამისად. როგორც გათვლების მონაცემებიდან ჩანს

წარმოქმნის სითბოს სიდიდეები (ΔH) გამხსნელებში ნაკლებია აირად მდგომარეობასთან შედარებით და ნაერთთა მდგრადობა მცირდება: ოაჰმჰ -დან ოანმჰ - ისკენ რიგში, ანუ ყველაზე მდგრადი ნებისმიერ გამხსნელში არის ოაჰმჰ, რადგან მას ყველაზე ნაკლები წარმოქმნის სითბოს მნიშვნელობა აქვს, ხოლო ყველაზე ნაკლებად მდგრადი ოანმჰ. დიპოლური მომენტის სიდიდეებისთვის გვაქვს შებრუნებული შედეგი. რაც უფრო მდგრადია ნაერთი, მით უფრო მეტია მისი დიპოლური მომენტების მიერ გამხსნელში, ანუ ნაერთთა მდგრადობა იზრდება რიგში: ოაოაჰმჰ - იდან ოანმჰ - ისკენ. აქედან შეგვიძლია გავაკეთოთ დასკვნა, რომ მდგრადი მოლეკულების ინდუქცირებული დიპოლის მნიშვნელობა უფრო დიდია და კოორდინაციული ნაერთის სინთეზისათვის მიზანშეწონილია გამხსნელად გამოვიყენებულ იქნას ჰექსანი ან ქლოროფორმი.

ატომთშორის მანძილთა გამოთვლილი მონაცემების ანალიზმა აჩვენა, რომ C-C ბმის მანძილის მნიშვნელობები შესაბამისად $\approx 1.393-1.480$ და $\approx 1.87-1.477$ Å ფარგლებშია, ხოლო C-N ≈ 1.345 ; 1.372 და 1.406 Å და 1.344 ; 1.372 და 1.406 Å ორთო - ამინო - მეთილპირიდინებისთვის. ვალენტური კუთხეები C-C-C პირიდინის ბირთვში და ასევე N(1)-C(2)-C(3); C(5)-C(6)-N(1); C(2)-N(1)-C(6) და N(1)-C(2)-N(7) ამ მოლეკულისთვის დაახლოებით $117-125^\circ$ ფარგლებშია. ბმის რიგი კი ახლოსაა ერთმანეთთან, რაც ნახშირბადისა და აზოტის ატომების sp^2 -ჰიბრიდიზაციაზე მიუთითებს.

უნდა აღინიშნოს, რომ ელექტრონული სიმკვრივეებისა და ეფექტური მუხტების სიდიდეთა შედარებით დიდი მნიშვნელობები ახასიათებს აზოტის N(1) და N(7) ატომებს. sp^2 -ჰიბრიდულ მდგომარეობაში მყოფ აზოტის N(7) ატომს გააჩნია ძლიერ ლოკალიზებული p_z - ორბიტალი. ამ ორბიტალისა და კომპლექს-წარმოქმნელი ლითონის d - ორბიტალის გადაფარვისას საჭიროა მათი მაქსიმალური დაახლოება, რაც პრაქტიკულად შეუძლებელია, რადგან იზრდება მათ შორის განზიდვა. აქედან გამომდინარე სავარაუდოა, რომ ორთო-ამინო -3, -4, -5 და 6-მეთილპირიდინის კოორდინირება კომპლექსწარმოქმნელ ლითონთან ხორციელდება მონოდენტატური კოორდინირების სქემით ჰეტეროციკლის ან აზოტის N(1) ატომით, რომელსაც ელექტრონული მუხტი ძირითადად

ლოკალიზებული აქვს s - ორბიტალზე.

PM3 და MNDO(MNDO-d) მეთოდებით გამოთვლილი ორთო-ამინო-3, -4, -5 და 6-მეთილპირიდინის ენთალპია, წარმოქმნის სითბო, ელექტრინების ენერჯის, ბირთვის განზიდვის ენერჯის და იონიზაციის პოტენციალის მნიშვნელობები უმნიშვნელოდ განსხვავდებიან, ძირითადად დაშვებულ ცდომილების ფარგლებშია და თანხვედრაშია AM1 მეთოდით გათვლილ შესაბამის მონაცემებთან.

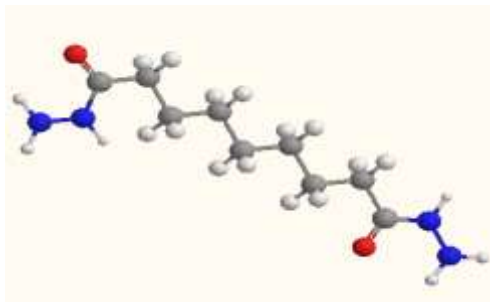
ოამპ-ების მოლეკულებში C – C და C – N ბმების სიგრძეები და ბმის რიგები, აგრეთვე სავალენტო კუთხეები ექვსწევრიან ჰეტეროციკლებში შესაბამისობაშია ლიტერატურულ მონაცემებთან.

ელექტრონების სიმკვრივის (ფორმალურიდასახლების) და ეფექტური მუხტების ანალიზმა გვიჩვენა, რომ ელექტრონული სიმკვრივის მაღალი მნიშვნელობებით ხასიათდებიან N(1) და N(7) აზოტის ატომები. ეს სურათი ერთნაირია ნებისმიერ გამხსნელში ამა თუ იმ მოლეკულისათვის. ასე, მაგ., N(1) აზოტის ატომებისთვის არის $\approx 5.35 \div 5.39$ ფარგლებში, ეფექტური მუხტი წყალში $\approx -0.351 \div -0.390$ ფარგლებში. დიმეთილსულფოქსიდში $\approx -0.347 \div -0.389$; მეთანოლში $-0.347 \div -0.389$; ეთანოლში $-0.346 \div -0.390$; აცეტონში $-0.345 \div -0.390$; ქლოროფორმში $-0.338 \div -0.394$; ჰექსანში $-0.327 \div -0.395$ ფარგლებში, შესაბამისად. თეორიულად, წესით ამატომებს უნდა გამოემჟღავნებინა მკვეთრად გამოხატული ელექტროდონორული თვისებები, გათვლებით მიღებული შედეგების მიხედვით. თუმცა ელექტრონული წყვილი მოთავსებულია 2p_z ორბიტალზე, რომელსაც შეუძლია მონაწილეობა მიიღოს ლითონ-კომპლექსწარმომქმნელებთან π -ბმის და არა σ - ბმის წარმოქმნაში. აქედან გამომდინარე, შეიძლება დავასკვნათ, რომ აზოტის N(7) ატომისთვის π ტიპის გაუყოფელი ელექტრონული წყვილის არსებობა გამორიცხავს კომპლექსწარმომქმნელი ლითონი - აზოტის N(7) σ -ბმის წარმოქმნას, ანუ ამ შემთხვევაში კოორდინაციას აზოტის ატომით.

ჰეტეროციკლის აზოტის N(1) ატომს აქვს σ -ტიპის გაუყოფელი ელექტრონები. უფრო ზუსტად, sp² ტიპის ჰიბრიდული ატომური ორბიტალის s – მდგე-

ნელით: ქლოროფორმისთვის $1.713 \div 1.715$; ჰექსანისთვის $1.714 \div 1.716$ და სხვა გამხსნელებისთვის $\approx 1.710 \div 1.713$, შესაბამისად. ეს გარემოება განაპირობებს ჰეტეროციკლის აზოტის N(1) ფუძურ თვისებას, ე.ი. მის თვისებას წარმოქმნას ლითონთან - კომპლექსწარმომქმნელთან დონორულ-აქცეპტორული (კოორდინაციული) ბმა.

კვლევის მიზანს წარმოადგენს აზელაინის მჟავას დიჰიდრაზიდის, როგორც პერსპექტიული ორგანული ლიგანდის, კვანტურ-ქიმიური ნახევრადემპირიული AM1 მეთოდით გამოკვლევა. რადგან ჰიდრაზიდები პერსპექტიული აზოტშემცველი ლიგანდებია, ამ მეთოდით კვლევის შედეგები საშუალებას იძლევა დადგინდეს მოლეკულის დენტატობა, გამოვლინდეს მასში დონორული ატომები და მათი კომპლექსწარმოქმნაში მონაწილეობის შესაძლებლობები, ასევე კომპლექსწარმოქმნისთვის ყველაზე ხელსაყრელი მექანიზმი.



ნახაზი 2. აზელაინის მჟავას დიჰიდრაზიდი

გათვლები ჩატარებულია როგორც აირადი ფაზის, ასევე სხვადასხვა გამხსნელებისთვის (წყალი, ეთანოლი, მეთანოლი, დიმეთილსულფოქსიდი, დიმეთილფორმამიდი, ჰექსანი, აცეტონი, ქლოროფორმი).

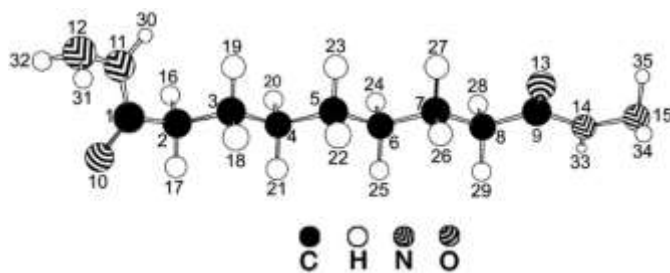
გამხსნელებში გათვლების შედეგად მიღებული სიდიდეები შედარებულია აირად ფაზაში მიღებულ ანალოგიურ სიდიდეებთან და, გარკვეული დასკვნების შედეგად, ნავარაუდებია ლითონებთან აზელაინის მჟავას დიჰიდრაზიდის, (ლიგანდის) კომპლექსწარმოქმნის ყველაზე ხელსაყრელი მექანიზმი.

კერძოდ, კი, ორივე მეთოდით გათვლილია პოტენციალური ენერჯის განაწილება სიმკვრივის ფუნქციონალის თეორიასთან შესაბამისად; გათვლილია მოლეკულის წარმოქმნის სითბო, ბმის სიგრძის მნიშვნელობები, ბმის კუთხეები, ეფექტური მუხტები ატომებზე, ელექტრონების განაწილება ატომურ

ორბიტალებზე, ელექტრონული სიმკვრივის განაწილება და სხვ.

უნდა აღინიშნოს, რომ კვანტურ-ქიმიური AM1 მეთოდით აზელაინის მჟავას დიჰიდრაზიდის მოლეკულა გათვლილი იქნა სხვადასხვა გამხსნელებისთვის, ხოლო MM2 მეთოდით მხოლოდ აირში. საინტერესოა, რომ ორივე მეთოდის გამოყენებამ მოლეკულის კომპლექსწარმოქმნის უნარის თვალსაზრისით თითქმის ერთნაირი შედეგები მოგვცა, თუმცა სხვადასხვა გამხსნელებში გათვლის ჩატარების უპირატესობაა ის გარემოება, რომ კომპლექსნაერთის სინთეზი წინასწარ დაიგეგმება ამა თუ იმ გამხსნელისთვის.

გათვლების შედეგად გამოვლენილია ის დონორული ატომები (კარბონილის ჯგუფის ჟანგბადის, ჰიდრაზიდული ჯგუფის აზოტის ატომები) რომლებსაც შეუძლიათ კოორდინაციული ბმის განხორციელება ამა თუ იმ ლითონ-კომპლექსწარმოქმნელთან. გათვლების მიხედვით აზელაინის მჟავას დიჰიდრაზიდი ტეტრადენტატური ლიგანდია.



ნახაზი 3. აზელაინმჟავას დიჰიდრაზიდის მოლეკულაში ატომების განაწილება და ნუმერაცია

აზელაინის მჟავას დიჰიდრაზიდის მოლეკულის კვლევა განსაკუთრებით საინტერესოა, რადგან ის შეიცავს ორ ჰიდრაზიდულ ნაშთს, რაც ერთფუძიანი მჟავების ჰიდრაზიდებთან შედარებით, ზრდის მის კოორდინაციულ შესაძლებლობებს.

აზელაინის მჟავას დიჰიდრაზიდის მოლეკულის სტრუქტურული, ენერგეტიკული და ელექტრონული მახასიათებლები გათვლილი იქნა როგორც აირადფაზაში, ასევე სხვადასხვა გამხსნელებში, რომლებიც, თავის მხრივ, სხვადასხვა დიელექტრიკული შეღწევადობით ხასიათდებიან. გამხსნელებად შერჩ-

ეულია წყალი, ეთანოლი, მეთანოლი, დიმეთილსულფოქსიდი, აცეტონი, ქლოროფორმი და ჰექსანი. გათვლებით მიღებული შედეგების ანალიზი საშუალებას იძლევა წინასწარ შეირჩეს სინთეზის ჩატარების ოპტიმალური პირობები კერძოდ, გამხსნელი კომპლექსწარმოქმნისათვის.

როგორც მიღებული მონაცემებდან ჩანს აზელაინის მჟავას დიჰიდრაზიდის მოლეკულაშიწარმოქმნის სითბო (კჯ/მოლი), როგორც აირში, ასევე ყველა გამხსნელში, უარყოფითია. მისი ყველაზე დაბალი მნიშვნელობა გვხვდება ჰექსანში, ხოლო ყველაზე მაღალი მნიშვნელობა - აირად ფაზაში, რაც მიუთითებს, მოლეკულის მდგრადობის მნიშვნელოვან ზრდაზე სხვადასხვა გამხსნელის გავლენით.

რაც შეეხება დიპოლურ მომენტების მნიშვნელობებს, წყალში, დიმეთილსულფოქსიდში, ეთანოლში და მეთანოლში თითქმის ერთნაირი მონაცემები გვაქვს. ეს გარემოება აიხსნება დამატებითი ინდუცირებული მომენტის წარმოქმნით, თუმცა რაც უფრო დიდია დიპოლური მომენტის მნიშვნელობა (წყალი - $\mu=5.85$; დიმეთილსულფოქსიდი - $\mu=5.55$), მით უფრო მდგრადია მოლეკულა. ჟანგბადის O(10) და ჟანგბადის O(13) ატომებს აქვს σ -ტიპის გაუზიარებელი ელექტრონული წყვილი ანუ, გააჩნია sp^2 - ტიპის ელექტრონული ორბიტალი S – მდგენელით: დასახლება 1,917 (აირი), 1,915 (წყალი), 1,915 (დიმეთილსულფოქსიდი), 1,915 (მეთანოლი), 1,915 (ეთანოლი), 1,914 (აცეტონი), 1,915 (ქლოროფორმი), 1,916 (ჰექსანი). ეს გარემოება, თავის მხრივ, განაპირობებს ჟანგბადის O(10) და O(13) ატომების უნარს ლითონთან წარმოქმნას დონორულ-აქცეპტორული ბმა. რაც შეეხება აზოტის N(11) და N(12), N(14) და N(15) ატომებს, მათ თითქოს უნდა გამოემჟღავნებია მკვეთრად გამოხატული ელექტროდონორული თვისებები. ელექტრონული წყვილი მოთავსებულია $2p_z$ ორბიტალზე, რომელსაც უნარი აქვს მონაწილეობა მიიღოს π - და არა σ - ტიპის ბმის წარმოქმნაში კომპლექსწარმოქმნელ ლითონთან.

ამრიგად, აზოტის ატომში π ტიპის გაუზიარებელი ელექტრონული წყვილის არსებობა გამორიცხავს ლითონი - N(11) და N(12), N(14) და N(15) ატომების σ ტიპის ბმის წარმოქმნას. ატომური ორბიტალების ელექტრონებით დასახლება

და ელექტრონული სიმკვრივის განაწილება ატომებზე (ცხრ.2), აჩვენებს, რომ ისეთ ატომებზე, როგორცაა მაგ. ორივე კარბონილის ჯგუფის ჟანგბადის ატომები O(10) და O(13), ნებისმიერი განხილული გამხსნელისთვის, ელექტრონული სიმკვრივე ყველგან მაღალია, დაახლოებით 6.500 ÷ 6.515-ის ფარგლებში. თუმცა, უნდა აღინიშნოს, რომ ყველაზე მაღალ მნიშვნელობას წყალში (6.562 და 6.547, შესაბამისად) აღწევს, შემდეგ კი დიმეთილსულფოქსიდში (6.559 და 6.542, შესაბამისად) და ეთანოლში (6.549 და 6.539, შესაბამისად).

აღნიშნული ატომებისთვის ელექტრონული წყვილი, გათვლის მონაცემების თანახმად განლაგებულია sp ჰიბრიდულ ორბიტალებზე და მკვეთრად გამოხატული s-ბუნება აქვს. შესაბამისად, შესაძლებელია, რომ კარბონილის ჯგუფის ჟანგბადის ატომები O(10) და O(13), დონორულ ატომად მოგვევლინოს და ლითონ-კომპლექსწარმომქმნელს დაუკავშირდეს კოორდინაციული ბმით.

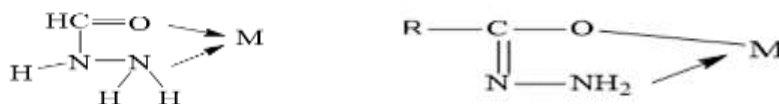
ორი ჰიდრაზიდული დაჯგუფების აზოტის N(11) და N(12), N(14) და N(15) ატომების ელექტრონული სიმკვრივის და ატომური ორბიტალების ელექტრონებით დასახლების შედარებისასამ პარამეტრებს შორის განსხვავება აღნიშნული ატომებისთვის მკვეთრად განსხვავებული არაა, თუმცა, NH₂ დაჯგუფების აზოტის ატომის შედარება NH აზოტის ატომთან გვიჩვენებს, რომ ამ უკანასკნელის ელექტრონული სიმკვრივე მცირედ, მაგრამ მაინც ნაკლებია ყველა გამხსნელში. მიუხედავად ამისა, სავარაუდოდ, კოორდინაციული ბმის წარმოქმნა ლითონ-კომპლექსწარმომქმნელთან უფრო მეტად NH₂-ის აზოტის ატომითაა შესაძლებელი, რადგან, თუ გავითვალისწინებთ ჟანგბადის ატომების კოორდინაციის უნარსაც, ასეთ შემთხვევაში შესაძლებელია ხუთწევრიანი ლითონოციკლების წარმოქმნა, სადაც აზელაინის მჟავას დიჰიდრაზიდი კეტონური ან ენოლური ფორმით კოორდინირებს.

გათვლის შედეგები აჩვენებს, რომ ატომთშორისი მანძილები, აგრეთვე სავალენტო კუთხეები, მცირედ განსხვავებულია, ეს უკანასკნელი კი, თავის მხრივ, მიუთითებს გამხსნელის გავლენაზე აზელაინმჟავას დიჰიდრაზიდის მოლეკულის პარამეტრებზე.

მონაცემების მიხედვით კუთხეები C(8)–C(9)–O(13); C(2)–C(1)–O(10);

C(1)–N(11)–N(12); C(2)–C(1)–O(10) ძირითადად 120-122°-ის ფარგლებშია, რაც C(8) და C(9) ატომების sp^2 ჰიბრიდულ მდგომარეობაზე მიუთითებს. აღნიშნული კუთხეების მნიშვნელობები ყველა გამსხნელში თითქმის ერთნაირია, უმნიშვნელო განსხვავებით.

აზელაინის მჟავას დიჰიდრაზიდის მოლეკულისთვის გათვლილია აგრეთვე, ბმის სიგრძეები. როგორც ბმის სიგრძეთა ანალიზი აჩვენებს, C–C და C–N ატომთშორისი მანძილები ყველა გამსხნელში 1.398-1.400 Å-ის და 1.382-1.192 Å-ის ფარგლებშია. C–O ბმის სიგრძე ორივე შემთხვევაში ერთნაირია და ყველა გამსხნელისთვის უმნიშვნელოდ იცვლება 1.250-1.252 Å-ის ზღვრებში.



ენოლური ფორმის არსებობის შესაძლებლობაზე შეგვიძლია ვიმსჯელოთ როგორც ლიტერატურული მონაცემებით, ასევე გათვლების შედეგებითაც - H(30) და H(33) წყალბადის ატომებზე ელექტრონების დეფიციტის და მაღალი დადებითი მუხტის მიხედვით.

მომდევნო ქვეთავში წარმოდგენილია ზოგიერთ ბიოლითონებთან შერეული ლიგანდიანი (აზელაინმჟავას დიჰიდრაზიდი, 2-ამინო-6-მეთილპირიდინი) ახალი კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი და მათი იდენტიფიკაცია. ლიტერატურაში აღწერილია ლითონთა კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი მჟაუნმჟავას, მალონმჟავას, ქარვამჟავას, გლუტარმჟავას, ადიპინის მჟავას და ოქსალილჰიდრაზიდის დიჰიდრაზიდებთან. თუმცა, ვერ მოვიძიეთ ცნობები აზელაინის მჟავას დიჰიდრაზიდის მიერ წარმოქმნილი კომპლექსნაერთების შესახებ.

კომპლექსწარმოქმნის თვალსაზრისით როგორც თეორიული, ასევე პრაქტიკული ღირებულება აქვთ მეთილპირიდინის ნაწარმებსაც, რადგან, ცნობილია, რომ ამინოპირიდინები და მათი წარმოებულები მრავალი სამკურნალო პრეპარატის და ბიოსტიმულატორის შემადგენელ ნაწილს წარმოადგენენ.

სინთეზირებულია კობალტის(II), ნიკელის(II), მანგანუმის (II) და

სპილენძის(II), მონოთონური შერეულლიგანდიანი (აზელაინმჟავას დიჰიდრაზიდი - L და 2-ამინო-6-მეთილპირიდინი - L¹) თიოციანატური, ქლორიდული, ნიტრატული და სულფატური კომპლექსური ნაერთები

სინთეზის დაწყებამდე შევსწავლილ იქნა ლიგანდების ხსნადობა წყალში და ორგანულ გამხსნელებში. მოცემულ შემთხვევაში სინთეზის ჩასატარებლად შერჩეულ იქნა ეთანოლი და წყალი. საწყისი ნივთიერებები გავსუფთავებულ იქნა გადაკრისტალებით - ორთო-ამინო-6-მეთილპირიდინი ეთანოლიდან, ხოლო აზელაინის მჟავას დიჰიდრაზიდი - ეთანოლ-წყალხსნარიდან.

სინთეზის ზოგადი მეთოდიკა

ნაერთების სინთეზისთვის ლითონი, L და L¹ აღებულ იქნა თანაფარდობით 2:1:4. სინთეზი ჩატარდა როგორც ეთანოლში, ასევე, ზოგიერთ შემთხვევაში, ეთანოლ-წყალხსნარში, კომპლექსნაერთის გამოყოფის სიჩქარე სხვადასხვა ლითონის შემთხვევაში განსხვავებულია.

შესაბამის მარილს გაცხელებით და მუდმივი მორევით ვხსნიდით დაახლოებით ≈ 5 - 8 მლ ეთანოლში, აზელაინის მჟავას დიჰიდრაზიდს ვხსნიდით მინიმალური რაოდენობის წყალში, დაახლოებით ≈ 5 - 8 მლ და შემდეგ ვამატებდით ≈ 5 მლ ეთანოლს, ვდგამდით წყლის აბაზანაზე და ვაგრძელებდით გაცხელებას უწყვეტი მორევით. 2-ამინო-6-მეთილპირიდინი ცივ ეთანოლში კარგად იხსნება, გახსნისთანავე ასევე ვადგამდით წყლის აბაზანაზე.

ერთნაირი ტემპერატურის ცხელ ორგანულ ლიგანდების ხსნარებს, სწრაფად ვურევდით ერთმანეთში, ისევ ვაჩერებდით წყლის აბაზანაზე და ასევე სწრაფად ვამატებდით მარილის ცხელ ეთანოლხსნარს. ზოგიერთ შემთხვევაში ხსნარი მხოლოდ იმღვრეოდა და იცვლიდა ფერს, ზოგ შემთხვევაში კი, მყისიერად ხდებოდა ნალექის გამოყოფა. 3 დღე-ღამის დაყოვნების შემდეგ ვფილტრავდით, ვრეცხავდით ცივი ეთანოლით და გამოყოფილ ფხვნილს ან კრისტალებს ვაშრობდით CaCl₂-ის თანაობისას.

შერეული ეთანოლ-წყალხსნარებიდან სინთეზირებულია კობალტის (II), ნიკელის (II), სპილენძის (II), მანგანუმის (II) ქლორიდული, სულფატური, თიოციანატური, ნიტრატული შერეულლიგანდიანი 12 სრულიად ახალი კო-

ორდინაციული ნაერთი. თორმეტივე ნივთიერება გამოყოფილია მყარი სახით, მდგრადია ჰაერზე. განსაზღვრულია მათი ლღობის ტემპერატურა და შესწავლილია ხსნადობა არაორგანულ და ორგანულ გამხსნელებში.

სინთეზირებული შერეულილიგანდიანი (აზელაინმჟავას დიჰიდრაზიდი, 2-ამინო-6-მეთილპირიდინი) კოორდინაციული ნაერთები შესწავლილ იქნა თერმოგრავიმეტრული მეთოდით, რომელიც საშუალებას იძლევა ერთი და იმავე ნიმუშისთვის ჩაიწეროს ოთხი მრუდი: ტემპერატურის ცვლილების (T), მასის ცვლილების (TG), აგრეთვე შესაბამისი დიფერენციალური DTA და DTC მრუდები. თერმოგრავიმეტრული კვლევა ხდებოდა „NETSCH STA 2500 REQULUS“ მარკის თერმულ ანალიზატორზე.

თერმული ანალიზის პროცესი ავტომატიზირებულია და იმართება კომპიუტერის დახმარებით. კომპიუტერის დისპლეიზე ავტომატურად ფიქსირდება შესაბამისი ანალიზის მონაცემები, ხოლო პროგრამა Proteus-ის დახმარებით მუშავდება ანალიზის შედეგები.

აბსცისათა ღერძზე გადაზომილია ტემპერატურა 100°C ინტერვალით, ხოლო ორდინატთა ღერძზე კი მასის ცვლილება %-ში, 10 % ინტერვალით. თერმოგრამა გვიჩვენებს საკვლევი ნივთიერების 500 °C-მდე გახურების დროს გამოვლენილ თერმულ ეფექტებს და ამავე ნივთიერების მასის დანაკარგის დროს.

გაცხელებისას კომპლექსური ნაერთები განიცდის საკმაოდ რთულ გარდაქმნას. კომპლექსნაერთების თერმული მდგრადობა დამოკიდებულია მეტალ-კომპლექსწარმომქმნელის, ორგანული ლიგანდის და შიდასფერული იონების ბუნებაზე.

დადგენილია, რომ კოორდინირებულ ნაერთებში თერმოლიზი მიმდინარეობს საფეხურებრივად: ჯერ იშლება წყლის მოლეკულები, შემდეგ ორგანული ლიგანდი და ბოლოს მჟავური ნაშთები. თერმოლიზის საბოლოო პროდუქტია ლითონთა ოქსიდები.

აზელაინის მჟავას დიჰიდრაზიდისა და 2-ამინო-6-მეთილპირიდინის მოლეკულების ლითონებთან კოორდინირების წესის დადგენის მიზნით შესწავლილია აღნიშნული ორგანული ლიგანდებისა და მათ საფუძველზე სინ-

თეზირებული კოორდინაციული ნაერთების ინფრაწითელი სპექტრები.

ლიგანდისა და სინთეზირებული კოორდინაციული ნაერთების შთანთქმის იწ სპექტრების ჩაწერას ვახდენდით $400-4000 \text{ სმ}^{-1}$ უბანში. აზელაინის მჟავას დიჰიდრაზიდის და 2-ამინო-6-მეთილპირიდინის შერეულლიგანდიანი ზოგიერთ $3d$ -ლითონთა სინთეზირებული კოორდინაციული ნაერთების შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრების საშუალებით, ორგანული ლიგანდის მოლეკულების ფუნქციის დადგენის მიზნით, განხილულ იქნა აზელაინის მჟავას დიჰიდრაზიდის და 2-ამინო-6-მეთილპირიდინის შთანთქმის იწ სპექტრები. შედეგები შედარებულ იქნა სინთეზირებული კოორდინაციული ნაერთების შთანთქმის ინფრაწითელ სპექტრებთან ლიგანდის და კომპლექსწარმომქმნელ ლითონებთან კოორდინირების წესისა და კომპლექსნაერთების სავარაუდო აღნაგობის დადგენის მიზნით.

შესწავლილია კობალტის და ნიკელის თიოციანტური კომპლექსნაერთების შთანთქმის ინფრაწითელი სექტრები. სპექტრებში მონახულია ის უბნები, რომლებიც შეესაბამება თავისუფალ ლიგანდებს, ასევე აციდოლიგანდებს - თიოციანტ-იონებს.

არაკოორდინირებული ლიგანდის - აზელაინის მჟავას დიჰიდრაზიდის და თიოციანტური კომპლექსნაერთების იწ სპექტრების შედარებისას აღმოჩნდა, რომ ამ ლიგანდის მოლეკულები ციკლურ-ტეტრადენტატურ ფუნქციას ასრულებენ და ცენტრალურ ატომთან დაკავშირებული არიან კარბონილის ჯგუფის ჟანგბადის ატომის და NH_2 აზოტის ატომის საშუალებით. 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 $\sim 1650 \text{ სმ}^{-1}$ უბანში, მაშინ, როდესაც კობალტ(II)-ის და ნიკელ(II)-ის კომპლექსნაერთთა ინფრაწითელ სპექტრებში აღნიშნული რხევის სიხშირე ძირითადად $\sim 1621-1674 \text{ სმ}^{-1}$ უბანში მდებარეობს. ეს კი მიუთითებს კარბონილის ჯგუფის ჟანგბად-ატომით კოორდინაციაზე.

მეორეს მხრივ, კობალტ(II)-ის და ნიკელ(II)-ის კომპლექსნაერთების ინფრა-

წითელ სპექტრებში $\nu(\text{NH})$ რხევის სიხშირეები გადანაცვლებულია დაბალი სიხშირის უბანში თავისუფალი დიჰიდრაზიდის სიხშირეებთან შედარებით, რაც მიუთითებს ამინოჯგუფის აზოტის ატომების მეშვეობით წარმოქმნილი კოორდინაციული ბმის არსებობაზე.

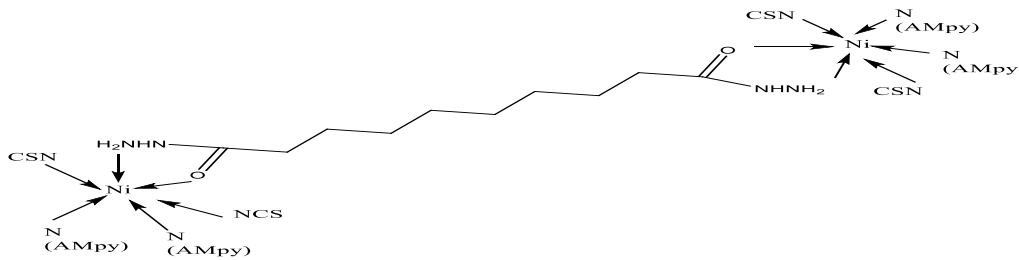
როგორც ორთო-ამინოპირიდინის და მისი მეთილნაწარმების შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრების კვლევა გვიჩვენებს, კერძოდ, $\nu(\text{NH}_2)$ რხევის სიხშირეების ანალიზი, არაკოორდინირებული მოლეკულებისთვის დაახლოებით $\sim 3030\text{-}3490 \text{ სმ}^{-1}$ უბანში მდებარეობს. რაც შეეხება ჰეტეროციკლისთვის დამახასიათებელ რხევით სიხშირეებს, ისინი მდებარეობენ $\sim 800\text{-}865 \text{ სმ}^{-1}$, $\sim 1000\text{-}1080 \text{ სმ}^{-1}$, $\sim 1180\text{-}1240 \text{ სმ}^{-1}$ უბნებში. აქ კი $\nu_{\text{კვ.}}$ რხევის სიხშირეები გამოვლენილია 1619 და 1604 სმ^{-1} ფარგლებში. ეს, ცხადია, მიუთითებს ლითონთან ამინოპირიდინის მოლეკულების ჰეტეროციკლის აზოტის ატომით კოორდინირებაზე.

ორთოამინოპირიდინს და მის მეთილწარმოებულებს სამი ტიპის კოორდინაციული ბმის წარმოქმნის უნარი აქვთ. კერძოდ, ლითონთან კოორდინაციული ბმის წარმოქმნა ამ მოლეკულების მიერ შესაძლებელია ჰეტეროციკლის აზოტის ატომის საშუალებით, ანამინოჯგუფის აზოტის ატომით. რაც შეეხება მესამე ტიპის კოორდინაციას, ამ შემთხვევაში შესაძლებელია ხიდების წარმოქმნა ზემოთაღნიშნული აზოტის ატომებით.

არაკოორდინირებული თიოციანატური ჯგუფებისთვის დამახასიათებელია ორი სიხშირე. მათგან $\nu(\text{C}=\text{N}) \approx 2020\text{-}2040 \text{ სმ}^{-1}$ -ის ფარგლებში მდებარეობს, ხოლო $\nu(\text{CS})$ -ის კი $\approx 715\text{-}760 \text{ სმ}^{-1}$ ფარგლებში. თუ კოორდინაცია ხდება გოგირდის ატომით, $\nu(\text{CS}) \approx 767\text{-}860 \text{ სმ}^{-1}$ -ის ფარგლებშია და დაფიქსირება გაძნელებულია, ხოლო $\nu(\text{C}=\text{N})$ სიხშირე გამოვლენილია $\approx 2010\text{-}2080 \text{ სმ}^{-1}$ -ის ფარგლებში. ჩვენ ვისარგებლეთ $\nu(\text{C}=\text{N})$ -ის მონაცემებით, რადგან, სინთეზირებული კომპლექსების შთანთქმის იწ სპექტრების შესწავლა აჩვენებს, რომ NCS ჯგუფების შესაბამისი რხევის სიხშირეების მნიშვნელობები $\approx 2104\text{-}2075 \text{ სმ}^{-1}$ ფარგლებშია, 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 როდანიდის იონები მონოდენტატურ ფუნქციას ასრულებს, კოორდინირებენ აზოტის ატომით და განხორციელებულია იზოთიოციანატური სტრუქტურა $M \leftarrow NCS$.

ზემოთქმულიდან გამომდინარე, კობალტის და ნიკელის იზოთიოციანატური კომპლექსების აღნაგობა შეიძლება წარმოვადგინოთ:



ნახაზი 4. კობალტის და ნიკელის შერეულილიგანდიანი იზოთიოციანატური კომპლექსების სავარაუდო აღნაგობა

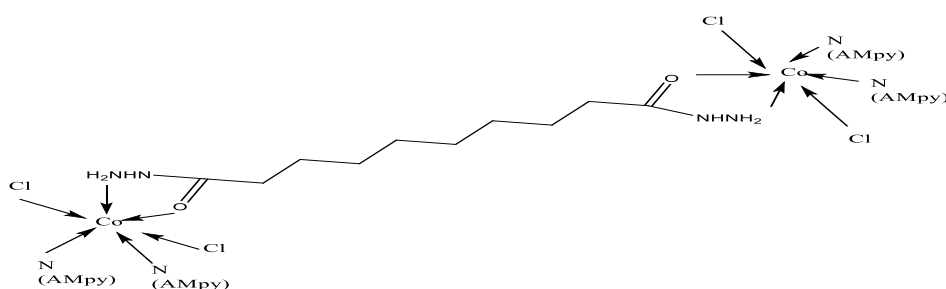
კობალტის(II), ნიკელის(II), მანგანუმის(II) და სპილენძის(II) ქლორიდული კოორდინაციული ნაერთების შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრების განხილვა და შედარება თავისუფალი (არაკოორდინირებული) ლიგანდების შთანთქმის ინფრაწითელ სპექტრებთან აჩვენებს, რომ აქაც, ისევე, როგორც ზემოთ განხილულ შემთხვევებში, აზელანის დიჰიდრაზიდის მოლეკულები სინთეზირებულ კომპლექსნაერთებში წარმოდგენილია ტეტრადენტატურ-ციკლური სახით და ისევე, როგორც ზემოთგანხილულ კომპლექსნაერთებში, ამ შემთხვევაშიც წარმოქმნილია ლითონოციკლი - დიჰიდრაზიდის მოლეკულა კოორდინირებს NH_2 ჯგუფის აზოტის და კარბონილის ჯგუფის ჟანგბადის ატომების მეშვეობით. ამ ფაქტს ადასტურებს კომპლექსნაერთების შთანთქმის ინფრაწითელ სპექტრებში მონახული $\nu(CO)$ შესაბამისი რხევის სიხშირეები, რომლებიც არაკოორდინირებული ლიგანდის სპექტრთან შედარებით გადანაცვლებულია $\sim 15-30$ cm^{-1} -ითასევე $\nu(NH)$ სიხშირეების ცვლილება და გადანაცვლება შედარებით დაბალსიხშირულ უბანში.

ყველა განხილულ სპექტრში 2-ამინო-6-მეთილპირიდინისთვის ν_{3eq} რხევის სიხშირეები გამოვლენილია ~ 1619 და 1604 cm^{-1} ფარგლებში. ეს, ცხადია, მიუთითებს ლითონთან ამინოპირიდინის მოლეკულების ჰეტეროციკლის აზოტის ატომით კოორდინირებაზე.

კობალტის (II) ქლორიდულ კომპლექსნაერთში შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრის მიხედვით წყლის მოლეკულები შიდა სფეროში არ არის კოორდინირებული.

რაც შეეხება ქლორიდ-იონებს, მათი შესაბამისი რხვის სიხშირეები გარკვეულწილად გადაფარულია ლიგანდის რხვის სიხშირეებით და დასკვნის გაკეთება გამწვანებულია, ამ ნაერთში ისინი სავარაუდოდ, შიდასფერულეებია, რადგან კობალტის ატომის საკოორდინაციო რიცხვი 6-მდეა გაჯერებული.

კობალტის (II) ქლორიდული კომპლექსნაერთის აღნაგობა შეიძლება ვივარაუდოთ შემდეგი სახით:



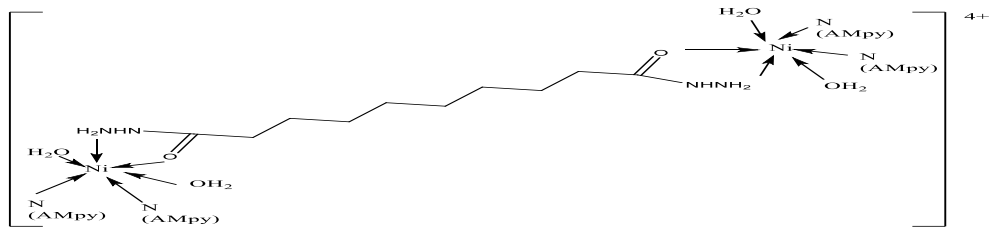
ნახაზი 5. კობალტის შერეულილიგანდიანი ქლორიდული კომპლექსის სავარაუდო აღნაგობა

შედარებით განსხვავებული სურათი გვაქვს ნიკელის(II) და მანგანუმის(II) კომპლექსნაერთებისთვის. ორგანული ლიგანდები აქაც ისეთივე სახით კოორდინირებენ, როგორც ზემოთ განხილულ შემთხვევებში და იგივე დენტატობას ავლენენ.

განსხვავებულია ის ფაქტი, რომ წყლის მოლეკულები სპექტრის მიხედვით შიდასფერულეებია. სინთეზირებულ კომპლექსებში $\sim 3310-3500 \text{ cm}^{-1}$ უბანში არის ზოლები, რომელიც მიეკუთვნება კოორდინირებულ წყლის მოლეკულებს.

ამ მონაცემებიდან გამომდინარე, შეგვიძლია გავაკეთოთ დასკვნა, რომ ჩვენს მიერ სინთეზირებული ნიკელის და მანგანუმის ქლორიდული კომპლექსნაერთები კატიონური კომპლექსებია და კომპლექსური კატიონის ჟანგვითი რიცხვია 4+.

ზემოთთქმულიდან გამომდინარე, ნიკელის (II) და მანგანუმის(II) ქლორიდული კომპლექსების აღნაგობა შეიძლება წარმოვადგინოთ:

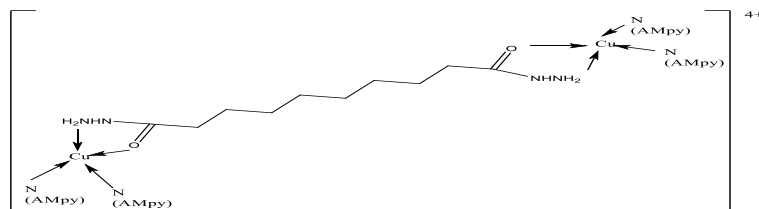


ნახაზი 6. ნიკელის და მანგანუმის შერეულილიგანდიანი ქლორიდული კომპლექსების სავარაუდო აღნაგობა

სპილენძის (II) ქლორიდულ კომპლექსნაერთში ზუსტად იგივე სურათი გვაქვს. აქაც დიჰიდრაზიდის მოლეკულა ტეტრადენტადურ -ციკლურია, ხოლო ამინოპირიდინის მოლეკულა სპექტრის მიხედვით ჰეტეროციკლის აზოტის ატომით კოორდინირებს და მონოდენტატურია.

წყლის მოლეკულებისთვის დამახასიათებელი რხევის სიხშირეები სპექტრში არ შეინიშნება. რაც შეეხება ქლორიდ-იონებს, სავარაუდოდ ისინი გარესფერულეებია. ასეთ დასკვნას ვაკეთებთ გამომდინარე იქიდან, რომ სპილენძის კომპლექსწარმომქმნელი ატომი ხასიათდება სრ 4-ით, რაც გაჯერებულია ორივე ლიგანდის დონორული ატომებით.

ასეთ შემთხვევაშიც სავარაუდოა კატიონური კომპლექსის წარმოქმნა, ჟანგ-ითი რიცხვით 4+. ქლორიდ-იონები კი გარესფერულეებია. მათი შესაბამისი რხევის სიხშირეები გარკვეულწილად გადაფარულია ლიგანდის რხევის სიხშირეებით და დასკვნის გაკეთება გაძნელებულია. ზემოთქმულიდან გამომდინარე, სპილენძის(II) ქლორიდული კომპლექსების აღნაგობა შეიძლება წარმოვადგინოთ შემდეგნაირად:



ნახაზი 7. სპილენძის შერეულილიგანდიანი ქლორიდული კომპლექსების სავარაუდო აღნაგობა

ლითონებთან სულფატ-იონის კოორდინირების ტიპი განისაზღვრება კოორდინაციული ნაერთის ინფრაწითელ სპექტრში გამოვლენილი SO_4^{2-}

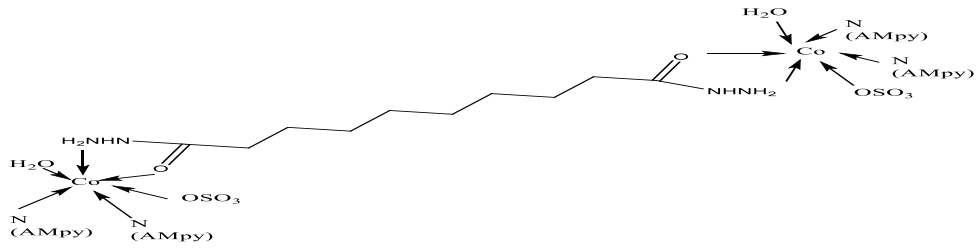
იონების გამოვლენილი ტალღური რხევების რიცხვების მნიშვნელობებით. იზო-ლირებული სულფატ-იონი წარმოადგენს ტეტრაედრს, რომლის ცენტრშიც მოთავსებულია გოგირდის ატომი. სულფატ-იონის მონო- და ბიდენტატურ კოორდინაციას მივყავართ სიმეტრიის სხვადასხვა ტიპამდე და შესაბამისად SO_4^{2-} - იონების კოორდინაციის ხასიათი შეიძლება დადგინდეს ინფრაწითელ სპექტრში გამოვლენილი ზოლების ხასიათით. მონოდენტატური კოორდინაციისას ორი ძირითადი სიხშირის ნაცვლად ვლინდება ექვსი სიხშირე, ხოლო ბიდენტატური კოორდინაციისას, შესაბამისად ორგანული ლიგანდის ზოლების ნაწილი გადაიფარება აციდოლიგანდების სიხშირეების ზოლებით, თუმცა SO_4^{2-} - იონების ზოლები $\sim 560 \text{ სმ}^{-1}$, $\sim 600 \text{ სმ}^{-1}$, $\sim 980 \text{ სმ}^{-1}$ და $\sim 1100-1130 \text{ სმ}^{-1}$ უბანში იძლევიან იმის საფუძველს, რომ ვივარაუდოთ SO_4^{2-} -იონების ბიდენტატური ფუნქციის შესახებ.

სინთეზირებულია კობალტის(II) სულფატური კომპლექსნაერთი, სადაც, სპექტრის მიხედვით ორივე ორგანული ლიგანდისთვის - აზელანის მჟავას დიჰიდრაზიდისა და მეთილპირიდინისთვის იგივე სურათი გვაქვს, როგორც ქლორიდული და თიოციანატური კომპლექსნაერთებისთვის. ამ შემთხვევაშიც კარბონმჟავას დიჰიდრაზიდის მოლეკულა ტეტრაედენტატურ-ციკლურია, ხოლო ამინოპირიდინის მოლეკულა, სპექტრის მიხედვით, ჰეტეროციკლის აზოტის ატომით კოორდინირებს და მონოდენტატურ ფუნქციას ასრულებს.

სინთეზირებულ კომპლექსში $3310-3500 \text{ სმ}^{-1}$ უბანში არის ზოლები, რომელიც მიეკუთვნება კოორდინირებულ წყლის მოლეკულებს.

სულფატ-იონებისთვის მონახულია სუსტად გამოხატული ზოლები ν_1 და $\nu_2 \approx 978 \text{ სმ}^{-1}$ და $\approx 426 \text{ სმ}^{-1}$ -ის ფარგლებში, რაც საშუალებას გვამძლევს ვივარაუდოთ, რომ სულფატ-იონები ასულებენ მონოდენტატურ ფუნქციას. კოორდინირებენ ჟანგბადის-ატომით და იმყოფებიან კომპლექსნაერთის შიდა სფეროში.

ზემოთთქმულიდან გამომდინარე, კობალტის სულფატური ნაერთის აღნა-გობა შეიძლება წარმოვადგინოთ ასე:



ნახაზი 8. კობალტის შერეულილიგანდური სულფატური კომპლექსების სავარაუდო აღნაგობა

რაიმეს თქმა წყლის მოლეკულების კოორდინაციის შესახებ გაძნელებულია, ვინაიდან მისი რხევები გადაფარულია ორგანული ლიგანდის რხევებით.

დასკვნა

სადისერტაციო თემის ფარგლებში ჩატარებული სამუშაოების შედეგების საფუძველზე შესაძლებელია შემდეგი დასკვნების გაკეთება:

1. კარბომჟავების ჰიდრაზიდების საფუძველზე მიღებულ კოორდინაციულ ნაერთებში, მიუხედავად ჰიდრაზიდების ქიმიური ბუნებისა და რაოდენობის, ლითონისა და ანიონის ქიმიური ბუნების, ნაერთის მოლეკულური ან იონური სტრუქტურისა, ჰიდრაზიდის მოლეკულა ყოველთვის შიდა კოორდინაციულ სფეროშია. მონოჰიდრაზიდები ასრულებენ ბიდენტატურ, ციკლოწარმომქმნელი ლიგანდის ფუნქციას, ხოლო დიჰიდრაზიდები ასრულებენ სიმეტრიულ ან ასიმეტრიული, ბის-ბიდენტატურ ციკლოწარმომქმნელ ფუნქციას, ლითონის ატომებთან კოორდინაცია ხდება O ატომისა და ჰიდრაზიდკარბონილური N(NH₂) ჯგუფის მეშვეობით ხუთწევრიანი მეტალოციკლის წარმოქმნით.
2. კარბომჟავათა დიჰიდრაზიდებთან კოორდინაციული ნაერთები შეიძლება კლასიფიცირდეს -M-DH-M- ბმებში შესწავლილი ლიგანდების გადანაწილების მიხედვით, M : DH თანაფარდობის და აციდო- ლიგანდის ხასიათის მიხედვით. ისინი შეიძლება დაიყოს ორ ჯგუფად: ლითონის ატომების წყვილი ერთმაგი ბიდენტატული ხიდებით და ლითონის ატომების წყვილი ორმაგი ბიდენტატული ხიდებით. ნაერთში ხიდის ტიპი დამოკიდებულია აციდო- ლიგანდის ბუნებაზე.
3. აზელანის მჟავას დიჰიდრაზიდის სტრუქტურისა და ელექტრონული მახასიათებლების დადგენის მიზნით ჩატარებულ იქნა კვლევა AM1 და MM2 კვანტურ-ქიმიური ნახევრადემპირიული მეთოდებით. ორივე მეთოდის მიხედვით კოორდინაციული ბმის წარმოქმნა ლითონ-კომპლექსწარმომქმნელთან უფრო მეტად NH₂-ის აზოტის ატომითაა შესაძლებელი, რადგან, ჟანგბადის ატომების კოორდინაციის უნარის გავითვალისწინებით შესაძლებელია ხუთწევრიანი ლითონოციკლების წარმოქმნა, სადაც აზელანის მჟავას დიჰიდრაზიდი კეტონური ან ენოლური ფორმით კოორდინირებს.
4. კომპლექსნაერთების სინთეზის წინასწარ დაგეგმვის მიზნით გამოთვლილ იქნა კვანტურ-ქიმიური AM1 მეთოდით აზელანის მჟავას დიჰიდრაზიდის და 2-ამინომეთილპირიდინის მოლეკულა როგორც აირად, ასევე სხვადასხვა გამხსნელებისთვის.
5. სინთეზირებულია კობალტის(II), ნიკელის(II), მანგანუმის (II) და სპილენძის(II) და რკინის(II) მონოთონური შერეულლიგანდიანი (აზელანმჟავას დიჰიდრაზიდი, L და 2-

ამინო-6-მეთილპირიდინი, L¹) თიოციანატური, ქლორიდული, ნიტრატული და სულფატური კომპლექსური ნაერთები, მიღებულ იქნა 12 ახალი კოორდინაციული ნაერთი. მეტალი, L და L¹ აღებულ იქნა თანაფარდობით 1:1:2. სინთეზი ჩატარდა როგორც ეთანოლში, ასევე, ზოგიერთ შემთხვევაში ეთანოლ-წყალხსნარში.

6. სინთეზირებული ნაერთების თერმული მდგრადობის დასადგენად ჩატარებულ იქნა თერმოგრაფიმეტრული და კალორიმეტრული კვლევა. ლითონების თერმული დაშლის ხასიათი არ არის დამოკიდებული აციდო-ლიგანდების ბუნებაზე. თერმოლიზი მიმდინარეობს საფეხურებრივად: ჯერ იშლება წყლის მოლეკულები, შემდეგ ორგანული ლიგანდი და ბოლოს მჟავური ნაშთები. თერმოლიზის საბოლოო პროდუქტია ლითონთა ოქსიდები.
7. შესწავლილია შთანთქმის იწ სპექტრები, რომლებმაც აჩვენეს, რომ კოორდინაციული ბმის წარმოქმნაში მონაწილეობას იღებს ამინოჯგუფის აზოტის ატომები და კარბონილის ჯგუფის ჟანგბადის ატომი. აზელინმჟავას დიჰიდრაზიდი იკავებს ოთხ საკოორდინაციო ადგილს და გამოდიან ბის - ბიდენტატურ - ხიდური ლიგანდების როლში. აციდო - ლიგანდები შიდა სფეროში არ იმყოფებიან, რადგან მათ დაბალი დონორული თვისებები გააჩნიათ.
8. კვანტურ-ქიმიური და შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტროსკოპიისა კვლევის მონაცემების შესწავლის საფუძველზე მოცემულია სინთეზირებული კოორდინაციული ნაერთების სავარაუდო სტრუქტურები.

გამოყენებულ ნაშრომთა სია

1. ზ. გოგბერაშვილი. ნახევრადემპირიული მეთოდები და მათი გამოყენება რთული ორგანული მოლეკულების შესასწავლად. საქართველოს საინჟინრო სიახლენი. 2022. N.2. გვ. 107-110.
2. ზ.გოგბერაშვილი, მ.ცინცაძე, ნ.კილასონია, ნ.გეგეშიძე. ზოგიერთი 3d-მეტალის შერეულლიგანდიანი (აზელაინმჟავას დიჰიდრაზიდი, 2-ამინო-6-მეთილპირიდინი) კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი და კვლევა. მეცნიერება და ტექნოლოგიები, N.1(741),2023, გვ.64-68
3. Z.Gogberashvili, M.Tsintsadze, N.Kilasonia, N.Gegeshidze, D.Lochohvili. Quantum-chemical study of azelaic acid dihydrazide molecule using the AM1 method in different solvents - Ceramics and advanced technologies, vol.25 1(49).2023, p.12-20

Abstract

Our main goal was to determine the structure, structure and electronic characteristics of the polyfunctional ligand, to derive the resulting complexes and to study the ability to synthesize some 3D-metal coordination compounds, as well as to study the physicochemical design of the synthesized complexes. Prior to the synthesis of azelaic acid dihydrazide, prediction of the ability of its molecule to form a complex and detection of donor atoms in it, study of the effect of various solvents on these characteristics. We conducted a quantum-chemical investigation of the molecule using the semi-empirical AM1 method in various solvents (water, ethanol, methanol, acetone, dimethylformamide, hexane, etc.). Heat generated during the molecule, total energy value, dipole moment, ionization potential, valence angles and bond lengths between atoms, plant charges, arrangement of electrons of atomic orbitals, etc. are calculated. As a result of the calculations, the donor atoms (oxygen of the carbonyl group, nitrogen atoms of the hydrazide group) were identified. According to the calculations, azelaic acid dihydrazide is a tetradentate ligand.

The structural, energetic and electronic characteristics of the azelaic acid dihydrazide molecule have been calculated both in the gaseous state and in different solvents, which, in turn, are characterized by different dielectric permeability.

For the synthesis of coordination compounds with azelaic acid dihydrazide as the initial Co starting point, we chose to select Cl_2 , NiCl_2 , CoSO_4 , NiSO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, So_4 , FeSO_4 , MnCl_2 , CuCl_2 , $\text{Co}(\text{NCS})_2$, $\text{Ni}(\text{NCS})_2$.

Synthesis in water and ethanol solutions. Metal, L and L1 were taken in a ratio of 1:1:2. The synthesis was carried out both in ethanol and, in some cases, in ethanol-water solution, the rate of separation of the complex compound in the case of different metals. There are 12 new coordination compounds in the solid state. Their composition by elemental analysis, and individuality by determination of melting point. Study of some physico-chemical properties: solubility in various inorganic and organic solvents. Azelaic acid dihydrazide (L) and 2-amino-6-methylpyridine (L') in coordination compounds of cobalt(II) and manganese(II) with complex-forming atoms, organic ligands and acid groups (Cl^- , SO_4^{2-} , NON_3^-) methods of coordination and molecular study of the relevant complex compounds, infrared spectroscopic (IR) research.

To determine the thermal stability of the synthesized compounds, we conducted a thermogravimetric and calorimetric study. According to the research results, the decomposition of some complex compounds begins in the temperature range of $\sim 40\text{-}2980\text{C}$. Finding out the results of the thermal analysis, which includes the temperature interval for the removal of water molecules in the outer coordination sphere.

The details of the study of quantum-chemical, infrared absorption spectroscopy and X-ray data are provided for the structures of the synthesized complex compounds.