



საქართველოს ტექნიკური
უნივერსიტეტი
1922 წლიდან

ნინო დანელია

ჰეტერობირთვული კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი და კვლევა

წარმოდგენილია დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად

სადოქტორო პროგრამა - ქიმია

შიფრი- 0531

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

თბილისი, 0160, საქართველო

2023წ

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

ქიმიური ტექნოლოგიის და მეტალურგიის ფაკულტეტი

ჩვენ, ქვემოთ ხელისმომწერნი ვადასტურებთ, რომ გავცანით ნინო დანელიას მიერ შესრულებულ სადისერტაციო ნაშრომს დასახელებით: „ჰეტერობირთვული კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი და კვლევა“-ს და ვაძლევთ რეკომენდაციას საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის საინჟინრო, ტექნოლოგიური და საბუნებისმეტყველო საუნივერსიტეტო სადისერტაციო საბჭოში მის განხილვას დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად.

-----,-----2023წელი

სამეცნიერო ხელმძღვანელები: პროფესორი მაია ცინცაძე

პროფესორი ზურაბ გელიაშვილი

რეცენზენტი:_____

რეცენზენტი:_____

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

2023წ

ავტორი: ნინო დანელია

დასახელება: ჰეტერობირთვული კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი და კვლევა

სადოქტორო პროგრამა: ქიმია

მისანიჭებელი კვალიფიკაცია: ქიმიის დოქტორი

ინდივიდუალური პროცენტების ან ინსტიტუტების მიერ ზემომოყვანილი დასახელების დისერტაციის გაცნობის მიზნით მოთხოვნის შემთხვევაში მისი არაკომერციული მიზნებით კოპირებისა და გავრცელების უფლება მინიჭებული აქვს საქართველოს ტექნიკურ უნივერსიტეტს.

ავტორის ხელმოწერა _____

ავტორი ინარჩუნებს დანარჩენ საგამომცემლო უფლებებს და არც მთლიანი ნაშრომის დაარც მისიცალკეულიკომპონენტებისგადაბეჭდვა ან სხვარაიმე მეთოდითრეპროდუქცია დაუშვებელია ავტორის წერილობითი ნებართვის გარეშე.

ავტორი ირწმუნება, რომ ნაშრომში გამოყენებული საავტორო უფლებებით დაცულ მასალებზე მიღებულია შესაბამისი ნებართვა (გარდა იმ მცირე ზომის ციტატებისა, რომლებიც მოითხოვენ მხოლოდ სპეციფიურ მიმართებას ლიტერატურის ციტირებაში, როგორც ეს მიღებულია სამეცნიერო ნაშრომების შესრულებისას) და ყველა მათგანზე იღებს პასუხისმგებლობას.

რეზიუმე

ჩვენი კვლევის მიზანს წარმოადგენდა მალონმჟავას დიჰიდრაზიდთან ჰეტერომეტალური კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი. სინთეზისთვის შევარჩიეთ გარდამავალი ტიპის მეტალები: კობალტი, ნიკელი, სპილენძი, რკინა, მანგანუმი; ხოლო აციდოლიგანდებად ქლორიდ-, სულფატ-, ნიტრატ-, თიოციანატ-იონები.

მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის, როგორც ლიგანდის გამოყენება საინტერესოა რამდენიმე თვალსაზრისით. აღსანიშნავია, რომ კარბონმჟავათა ჰიდრაზიდები, მათ შორის მალონის ჰიდრაზიდიც, ორ ჰიდრაზიდულ დაჯგუფებას შეიცავენ, რომლებშიც ბიოლოგიური თვალსაზრისით მნიშვნელოვანია $O = C - NH$ - ფრაგმენტი; და ასევე კოორდინაციული ნაერთების სინთეზისთვის შერჩეული მეტალები, ე.წ. სიცოცხლის მეტალები აუცილებელი არიან ორგანიზმის ცხოველქმედებისთვის და ნორმალური ფუნქციონირებისთვის.

ექსპერიმენტის დაწყებამდე მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის მოლეკულა შევისწავლეთ კვანტურ-ქიმიური მეთოდით. ამ კვლევის მიზანი იყო გამოგვევლინა მოლეკულის დონორული შესაძლებლობები კომპლექსწარმოქმნის თვალსაზრისით. გარდა ამისა, აღნიშნული კვლევა ითვალისწინებს სხვადასხვა გამხსნელების გამოყენების თეორიულ შესაძლებლობებსაც, რამაც საშუალება მოგვცა შეგვეჩიხა სინთეზის ჩატარების ოპტიმალური პირობები.

სინთეზირებულია 13 ახალი ჰეტერომეტალური ბიბირთვული კოორდინაციული ნაერთი. შემუშავებულია სინთეზის საერთო მეთოდიკა სხვადასხვა გამხსნელებში (წყალი, ეთანოლი, დიმეთილფორმამიდი). შესწავლილია სინთეზირებული ნაერთების ხსნადობა წყალში და ორგანულ გამხსნელებში; განსაზღვრულია მათი ლღობის ტემპერატურა.

კვანტურ-ქიმიური გათვლების მიხედვით, თეორიულად, საუკეთესო გარემო სინთეზის ჩასატარებლად არის დიმეთილფორმამიდი. თუმცა, პრაქტიკულად, უკეთესი გამოსავლით კომპლექსწარმოქმნის რეაქცია მიმდინარეობს ძირითადად ეთანოლ-წყალხსნარებში. ეს ფაქტი, სავარაუდოდ, აიხსნება სინთეზირებული კომპლექსნაერთების ხსნადობით დიმეთილფორმამიდში, რაც სინთეზის შემდგომ კვლევამ დაადასტურა.

სინთეზისთვის აღებული საწყისი ნივთიერებების თანაფარდობა იყო: $Me : Me : L = 1:1:2$. ჰეტერობირთვული კომპლექსნაერთის სინთეზი ჩავატარეთ ეთანოლ-წყალხსნარებში. უმრავლეს შემთხვევაში ხსნარის შემღვრევა და ნალექის გამოყოფა მყისიერად ხდებოდა, ხოლო დანარჩენ შემთხვევაში ხსნარის შემღვრევა შესამჩნევი იყო, მაგრამ ნალექის გამოყოფა შეიმჩნეოდა დაყოვნებიდან 15-20 წუთის შემდეგ. ყველა ნივთიერება ჰაერზე მდგრადია. ფერის შესახებ მსჯელობა შევძელით მხოლოდ გამრობის შემდეგ.

სინთეზირებული ნაერთების თერმული მდგრადობის დასადგენად ჩავატარეთ თერმოგრავიმეტრული და კალორიმეტრული კვლევა. კვლევის შედეგის მიხედვით ჩანს, რომ ზოგიერთი კომპლექსნაერთის დაშლა იწყება ~20-298°C ტემპერატურულ ინტერვალში. თერმული ანალიზის შედეგებით ირკვევა, რომ მოცემულ ტემპერატურულ ინტერვალში ხდება გარე საკოორდინაციო სფეროში არსებული წყლის მოლეკულების მოცილება.

სინთეზირებული ნაერთების სავარაუდო სტრუქტურები დადგენილია შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტროსკოპიის მონაცემების შესწავლის საფუძველზე .

Abstract

The aim of our research was the synthesis of heterometallic coordination compounds with malonic acid dihydrazide. For synthesis we selected transition type metals: cobalt, nickel, copper, iron, manganese; And chloride, sulfate, nitrate, thiocyanate ions are used as acid ligands.

The use of malonic acid dihydrazide as a ligand is interesting from several points of view.

It should be noted that hydrazides of carboxylic acids, including malonic hydrazide, contain two hydrazide groups, in which the $O = C - NH -$ fragment is important from a biological point of view; and also selected metals for the synthesis of coordination compounds, the so-called Life metals are essential for the body's vital activity and normal functioning.

Before starting the experiment, we studied the molecule of malonic acid dihydrazide by quantum-chemical method. The aim of this study was to reveal the donor capabilities of the molecule in terms of complex formation. In addition, this study also considers the theoretical possibilities of using different solvents, which allowed us to choose the optimal conditions for conducting the synthesis.

13 new heterometallic binuclear coordination compounds have been synthesized. A common method of synthesis in different solvents (water, ethanol, dimethylformamide) has been developed. The solubility of the synthesized compounds in water and organic solvents was studied; Their melting temperature is determined.

According to quantum-chemical calculations, theoretically, the best environment for the synthesis is dimethylformamide. However, practically, the reaction of complex formation with better yield takes place mainly in ethanol-water solutions. This fact is probably explained by the solubility of the synthesized complex compounds in dimethylformamide, which was confirmed by the post-synthesis research.

The ratio of the initial substances taken for the synthesis was: $Me : Me_1 : L = 1 : 1 : 2$. We performed the synthesis of the heteronuclear complex compound in ethanol-water solutions. In the majority of cases, the turbidity of the solution and the separation of the precipitate occurred immediately, and in the remaining cases, the turbidity of the solution was noticeable, but the separation of the precipitate was observed after a delay of 15-20 minutes. All substances are stable in air. We could discuss the color only after drying.

To determine the thermal stability of the synthesized compounds, we conducted a thermogravimetric and calorimetric study. According to the results of the research, it can be seen that the decomposition of some complex compounds begins in the temperature range of $\sim 20-298$ °C. The results of the thermal analysis show that the removal of water molecules in the external coordination sphere takes place in the given temperature interval.

Probable structures of the synthesized compounds have been established based on the study of infrared absorption spectroscopy data.

შინაარსი

შესავალი	18
1. ლიტერატურის მიმოხილვა	20
1.1. მეტალთა კოორდინაციული ნაერთები მჟავათა ჰიდრაზიდებთან	20
1.1.1. მეტალთა კოორდინაციული ნაერთები კარბონმჟავათა მონოჰიდრაზიდებთან	20
1.1.2. მეტალთა კოორდინაციული ნაერთები კარბონმჟავათა დიჰიდრაზიდებთან	22
1.1.3. მეტალთა კოორდინაციული ნაერთები მალონის მჟავის დიჰიდრაზიდთან	24
1.1.4. კომპლექსწარმოქმნა მალონის მჟავის დიჰიდრაზიდთან წყალი - დიოქსანის არეში	34
2. ექსპერიმენტული ნაწილი	49
2.1. გამოსავალი ნივთიერებები და კვლევის მეთოდები	49
2.1. 1. გამოსავალი (საწყისი) ნივთიერებების გასუფთავება და მომზადება სინთეზისთვის	49
2.1.3. თერმოგრაფული ანალიზი	49
2.1.4. შთანთქმის იწ სპექტრები	51
2.1.5. კვანტურ-ქიმიური გამოთვლები	52
3. კვლევის შედეგები და მათი განსჯა	55
3.1. მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის შესწავლა კვანტურ-ქიმიური ნახევრად-ემპირიული მეთოდით	55
3.1. 1. მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის მოლეკულის კვანტურ-ქიმიური კვლევა AM1 მეთოდით	56
სხვადასხვა გამხსნელებში	56
3. 2. ზოგიერთ ბიოლითონებთან მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის ჰეტერომეტალური კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი	67

და მათი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები _____	67
3.2.1. კობალტ(II)-ის, ნიკელ(II)-ის, მანგანუმ(II)-ის და სპილენძ(II)-ის მალონმჟავას დიჰიდრაზიდთან ჰეტერომეტალური ქლორიდული კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი _____	70
3.2.2. კობალტ(II)-ის და ნიკელ(II)-ის მალონმჟავას დიჰიდრაზიდთან ჰეტერომეტალური ნიტრატული კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი _____	72
3.2. 3. კობალტ(II)-ის, სპილენძ(II)-ის, რკინა(II)-ის და ნიკელ(II)-ის მალონმჟავას დიჰიდრაზიდთან ჰეტერომეტალური სულფატური კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი _____	73
3.2.4. კობალტ(II)-ის, სპილენძ(II)-ის და ნიკელ(II)-ის მალონმჟავას დიჰიდრაზიდთან ჰეტერომეტალური თიოციანატური კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი _____	75
3.2 ზოგიერთ ბიოლითონებთან მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის ჰეტერომეტალური კოორდინაციული ნაერთების თერმული კვლევა _____	78
3.3.1. კობალტ(II)-ის, ნიკელ(II)-ის, მანგანუმ(II)-ის, და სპილენძ(II)-ის მალონმჟავას დიჰიდრაზიდთან ჰეტერომეტალური ქლორიდული კოორდინაციული ნაერთების თერმული კვლევა _____	78
3.3.2. კობალტ(II)-ის, სპილენძ(II)-ის და ნიკელ(II)-ის მალონმჟავას დიჰიდრაზიდთან ჰეტერომეტალური თიოციანატური კოორდინაციული ნაერთების თერმული კვლევა _____	84
3.4. ზოგიერთ ბიოლითონებთან მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის ჰეტერომეტალური კოორდინაციული ნაერთების შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრების განხილვა _____	87
3.4.1. მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრების განხილვა _____	87
3.4.2. კობალტ(II)-ის, ნიკელ(II)-ის, მანგანუმ(II)-ის და სპილენძ(II)-ის მალონმჟავას დიჰიდრაზიდთან ჰეტერომეტალური ქლორიდული კოორდინაციული ნაერთების ინფრაწითელი სპექტრების ანალიზი _____	88
3.4.3. კობალტ(II)-ის, სპილენძ(II)-ის, რკინა(II)-ის და ნიკელ(II)-ის მალონმჟავას დიჰიდრაზიდთან ჰეტერომეტალური სულფატური კოორდინაციული ნაერთების იწ სპექტრების ანალიზი _____	96
3.4.4. კობალტ(II)-ის და სპილენძ(II)-ის მალონმჟავას დიჰიდრაზიდთან ჰეტერომეტალური თიოციანატური კოორდინაციული ნაერთების ინფრაწითელი სპექტრების ანალიზი _____	100

დასკვნა _____ 103

გამოყენებული ლიტერატურა _____ 106

ცხრილების ნუსხა

ცხრილი 1 მალონმჟავას და ადიპინმჟავას დიჰიდრაზიდების პროტონირებული ფორმების წყალი-დიოქსანის არეში დისოციაციის კონსტანტები (298 K).....	36
ცხრილი 2 მალონმჟავას დიჰიდრაზიდების პროტონირებული ფორმების წყალი-დიოქსიდი არეში დისოციაციის კონსტანტები მოლური წილის შკალაზე(298 K).....	39
ცხრილი 3 მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის პროტონირებული ფორმების დისოციაციის პროცესის სოლვატაციის მახასიათებლები	40
ცხრილი 4 ნიკელ(II)-ის მალონმჟავის და ადიპინის მჟავის დიჰიდრაზიდთან კომპლექსური ნაერთების მდგრადობის კონსტანტები (298 K)	45
ცხრილი 5 გამხსნელების წარმოქმნის სიძლიერე, კვ/მოლი ΔH და დიპოლური მომენტების, დებაი, μ , D ზოგიერთი მნიშვნელობები მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის მოლეკულაში გამოთვლილი ნახევარემპირიული კვანტურ-ქიმიური AM1 მეთოდით	58
ცხრილი 6 ატომთა შორის სავალენტო კუთხეების ზოგიერთი მნიშვნელობები მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის მოლეკულაში გამოთვლილი ნახევარემპირიული კვანტურ-ქიმიური AM1 მეთოდით	59
ცხრილი 7 ატომთაშორისი ბმის სიგრძის (R_{ij}) და ბმის რიგის (P_{ij}) ზოგიერთი მნიშვნელობები მალონის მჟავას დიჰიდრაზიდის მოლეკულაში გამოთვლილი ნახევარემპირიული კვანტურ-ქიმიური AM1 მეთოდით	62
ცხრილი 8 გამხსნელების დიელექტრიკული შეღწევადობის (ϵ), ატომებზე მუხტების (q), ელექტრონული სიმკვრივის და ატომურ ორბიტალებზე ელექტრონული განაწილების (s, p) ზოგიერთი მნიშვნელობები მალონის მჟავას დიჰიდრაზიდის მოლეკულაში გამოთვლილი ნახევარემპირიული კვანტურ-ქიმიური AM1 მეთოდით	63
ცხრილი 9 კობალტ(II)-ის, ნიკელ(II)-ის, მანგანუმ(II)-ის და სპილენძ(II)-ის მალონმჟავას დიჰიდრაზიდთან ჰეტერომეტალური ქლორიდული კოორდინაციული ნაერთების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები	72
ცხრილი 10 კობალტ(II)-ის და ნიკელ(II)-ის მალონმჟავას დიჰიდრაზიდთან ჰეტერომეტალური ნიტრატული კოორდინაციული ნაერთების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები.....	73

ცხრილი 11 კობალტ(II)-ის, სპილენძ(II)-ის, რკინა(II)-ის და ნიკელ(II)-ის მალონმჟავას დიჰიდრაზიდთან ჰეტერომეტალური სულფატური კოორდინაციული ნაერთების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები75

ცხრილი 12 კობალტ(II)-ის, სპილენძ(II)-ის და ნიკელ(II)-ის მალონმჟავას დიჰიდრაზიდთან ჰეტერომეტალური თიოციანატური კოორდინაციული ნაერთების კოორდინაციული ნაერთების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები .76

ცხრილი 13 მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის შთანთქმის იწ სპექტრში ნაპოვნი რხევითი სიხშირეების მინიმუმები (სმ⁻¹).....87

ცხრილი 14 კობალტ(II)-ის, ნიკელ(II)-ის, მანგანუმ(II)-ის და სპილენძ(II)-ის მალონმჟავას დიჰიდრაზიდთან ჰეტერომეტალური ქლორიდული კოორდინაციული ნაერთების შთანთქმის იწ სპექტრში ნაპოვნი რხევითი სიხშირეების მინიმუმები (სმ⁻¹).....89

ცხრილი 15 კობალტ(II)-ის, ნიკელ(II)-ის და რკინა(II)-ის მალონმჟავას დიჰიდრაზიდთან ჰეტერომეტალური სულფატური კოორდინაციული ნაერთების შთანთქმის იწ სპექტრში ნაპოვნი რხევითი სიხშირეების მინიმუმები (სმ⁻¹).....96

ცხრილი 16 კობალტ(II)-ის და სპილენძ(II)-ის თიოციანატური კოორდინაციული ნაერთების შთანთქმის იწ სპექტრში ნაპოვნი რხევითი სიხშირეების მინიმუმები (სმ⁻¹)..... 101

ნახაზების ნუსხა

ნახ. 1 მალონმჟავის დიჰიდრაზიდის(L) წყალი - დიოქსანი (DO) სისტემაში ბიერუმის ფუნქციის(ჩჯც) pH-ზე დამოკიდებულება: 1. $C_1=8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $CLK_3 = 4.2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $C_{DO}=0.23$ მოლ წილი; 2. $C_L=8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $C_{HCl}= 4.2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $C_{DO}=0.55$ მოლ.წილი, $T=298 \text{ K}$	37
ნახ. 2 მალონმჟავის დიჰიდრაზიდი (L) - წყალი - დიოქსანი (0,17 მოლი/წილი) სისტემაში პროტონირებული და მოლეკულური ფორმების წილობრივი განაწილების დიაგრამა: $C_1 = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $C_{HCl} = 4,2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $T = 298 \text{ K}$	38
ნახ. 3 დისოციაციის კონსტანტის დამოკიდებულება დიოქსანის შემცველობაზე მოლურ წილში (γ): 1. pK_{a1}^{Na1} ; 2. $pK_{H_2O}^{Na2}$	39
ნახ. 4 ნიკელ(II) იონების და მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის (L) წყალი - დიოქსანების ხსნართა შთანთქმის სპექტრები (0.12 მოლიური წილი დიოქსანი):	42
ნახ. 5 ნიკელ(II) იონების და მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის (L) წყალი - დიოქსანების ხსნართა pH-ის ექსტინციისკოეფიციენტზე (ϵ) დამოკიდებულება (0.32 მოლიური წილი დიოქსანი): 1. $C_{Ni^{2+}} = 1.94 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_L= 2.0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $\lambda = 620 \text{ ნმ}$;	43
ნახ. 6 კომპლექსწარმოქმნის წილობრივი განაწილების დიაგრამები სისტემისთვის Ni(II)-მალონმჟავის დიჰიდრაზიდი (L)-წყალი-დიოქსანი.	44
ნახ. 7 კომპლექსწარმოქმნის წილობრივი განაწილების დიაგრამები სისტემისთვის Ni(II)-მალონმჟავის დიჰიდრაზიდი (L)-წყალი-დიოქსანი.	44
ნახ. 8 „NETSCH STA 2500 REQUULUS“ მარკის თერმული ანალიზატორი	51
ნახ. 9 FTIR ფურიე გარდაქმნის იწ სპექტრომეტრი „TENSOR II“	52
ნახ. 10 მალონმჟავას დიჰიდრაზიდი.....	55
ნახ. 11 მალონმჟავას დიჰიდრაზიდი მოლეკულაში ატომების განაწილება	57
ნახ. 12 $CoCl_2 \cdot NiCl_2 \cdot 2L$ ნაერთის ტემპერატურის ცვლილების და მასის ცვლილების მრუდები.....	79
ნახ. 13 $NiCl_2 \cdot MnCl_2 \cdot 2L$ ნაერთის ტემპერატურის ცვლილების და მასის ცვლილების მრუდები.....	80
ნახ. 14 $CoCl_2 \cdot MnCl_2 \cdot 2L$ ნაერთის ტემპერატურის ცვლილების და მასის ცვლილების მრუდები.....	81

ნახ. 15 $\text{NiCl}_2 \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{L}$ ნაერთის ტემპერატურის ცვლილების და მასის ცვლილების მრუდები.....	82
ნახ. 16 $\text{CuCl}_2 \cdot \text{MnCl}_2 \cdot 2\text{L}$ ნაერთის ტემპერატურის ცვლილების და მასის ცვლილების მრუდები.....	84
ნახ. 17 $\text{Co}(\text{NCS})_2 \cdot \text{Ni}(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{L}$ ნაერთის ტემპერატურის ცვლილების და მასის ცვლილების მრუდები	85
ნახ. 18 $\text{Co}(\text{NCS})_2 \cdot \text{Cu}(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{L}$ ნაერთის ტემპერატურის ცვლილების და	86
ნახ. 19 მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის შთანთქმის იწ სპექტრი ვაზელინის ზეთში ($400\text{-}4000 \text{ სმ}^{-1}$).....	88
ნახ. 20 $\text{CoNiCl}_4\text{L}_2$ შთანთქმის იწ სპექტრი ვაზელინის ზეთში ($400\text{-}4000 \text{ სმ}^{-1}$)	90
ნახ. 21 $\text{CoNiCl}_4\text{L}_2$ ჰეტერომეტალური კომპლექსის სავარაუდო აღნაგობა..	91
ნახ. 22 $\text{CoMnCl}_4\text{L}_2$ შთანთქმის იწ სპექტრი ვაზელინის ზეთში ($400\text{-}4000 \text{ სმ}^{-1}$)	92
ნახ. 23 $\text{CoMnCl}_4\text{L}_2$ ჰეტერომეტალური კომპლექსის სავარაუდო აღნაგობა	92
ნახ. 24 $\text{CuNiCl}_4\text{L}_2$ შთანთქმის იწ სპექტრი ვაზელინის ზეთში ($400\text{-}4000 \text{ სმ}^{-1}$)	93
ნახ. 25 $\text{MnNiCl}_4\text{L}_2$ შთანთქმის იწ სპექტრი ვაზელინის ზეთში ($400\text{-}4000 \text{ სმ}^{-1}$).....	93
ნახ. 26 $\text{CuNiCl}_4\text{L}_2$ ჰეტერომეტალური კომპლექსის სავარაუდო აღნაგობა...	94
ნახ. 27 $\text{MnNiCl}_4\text{L}_2$ ჰეტერომეტალური კომპლექსის სავარაუდო აღნაგობა	95
ნახ. 28 $\text{FeCo}(\text{SO}_4)_2 \text{L}_2$ შთანთქმის იწ სპექტრი ვაზელინის ზეთში ($400\text{-}4000 \text{ სმ}^{-1}$).....	97
ნახ. 29 $\text{FeCu}(\text{SO}_4)_2 \text{L}_2$ შთანთქმის იწ სპექტრი ვაზელინის ზეთში ($400\text{-}4000 \text{ სმ}^{-1}$).....	97
ნახ. 30 $\text{FeNi}(\text{SO}_4)_2 \text{L}_2$ შთანთქმის იწ სპექტრი ვაზელინის ზეთში ($400\text{-}4000 \text{ სმ}^{-1}$).....	98
ნახ. 31 $\text{FeCo}(\text{SO}_4)_2 \text{L}_2$ ჰეტერომეტალური კომპლექსის სავარაუდო აღნაგობა	99

ნახ. 32 $\text{FeCu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{L}_2$ ჰეტერომეტალური კომპლექსის სავარაუდო აღნაგობა.....	99
ნახ. 33 $\text{FeNi}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{L}_2$ ჰეტერომეტალური კომპლექსის სავარაუდო აღნაგობა	99
ნახ. 34 $\text{CoCu}(\text{NCS})_4 \cdot \text{L}_2$ შთანთქმის იწ სპექტრი ვაზელინის ზეთში ($400\text{--}4000 \text{ სმ}^{-1}$).....	101
ნახ. 35 $\text{CoCu}(\text{NCS})_4 \cdot \text{L}_2$ ჰეტერომეტალური კომპლექსის სავარაუდო აღნაგობა.....	102

აბრევიატურა

(BPA) – ბის 2- პირიდილამინი;

(ATF) - ადენოზინ - 5 - ფოსფატი;

(DM) - მალონმჟავას დიჰიდრაზიდი;

(MADmal) - მეტალთა ნაერთები ამინომჟავებთან და მალონის მჟავის ჰიდრაზიდთან;

DMFA - დიმეთილფორმამიდი;

DMSO - დიმეთილსულფოქსიდი;

DMAA - დიმეთილაცეტამიდი;

(L) - ლიგანდი;

TG - თერმოგრაფიმეტრია;

DTA - დიფერენციალური თერმული ანალიზი;

DTG - თერმოგრაფიმეტრია წარმოებულთ;

ქ.ს. - ქიმიურად სუფთა;

აოწკ - ატომური ორბიტალების წრფივი კომბინაციები;

მო - მოლეკულური ორბიტალები;

ოდგუ - ორატომიანი დიფერენციალური გადაფარვის უარყოფა;

მადლიერება

მადლობას ვუხდით ივანე ჯავახიშვილის სახელმწიფო უნივერსიტეტის რაფიელ აგლაძის სახელობის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტის არაორგანული ნაერთების ფიზიკა-ქიმიის ლაბორატორიის მთელ ჯგუფს.

მადლიერი ვარ ყველასი, ვინც ხელი შემიწყო ნაშრომზე მუშაობის პროცესში. განსაკუთრებული მადლიერება მინდა გამოვხატო ჩემი ხელმძღვანელების მიმართ.

შესავალი

ბოლო ათწლეულების მანძილზე მეცნიერთა ფართო წრის ყურადღებას იქცევს ლითონების კოორდინაციული ნაერთები ჰიდრაზინის ორგანულ წარმოებულებთან, კერძოდ კი კარბონმჟავების ჰიდრაზიდებთან და დიჰიდრაზიდებთან. ამ ტიპის ორგანულ მოლეკულებს, ისევე, როგორც მათ კოორდინაციულ კოორდინაციული ქიმიის განვითარების ერთ-ერთი მთავარი მიმართულება არის ახალი, განსაკუთრებული თვისებების მქონე კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი. ვერნერის კოორდინაციული თეორიის შექმნის შემდეგ მრავალი კონცეფცია და თეორია განვითარდა, სინთეზირებული იქნა მრავალი ახალი კოორდინაციული ნაერთი, რომლებსაც დღესაც დიდი პრაქტიკული თუ თეორიული ღირებულება აქვთ.

ნაერთებს, განსხვავებული და საინტერესო ქიმიური თვისებები, აღნაგობა, კოორდინაციის თავისებური უნარი ახასიათებთ და რაც მთავარია და აქტუალურია, გამოყენების პერსპექტიულობით გამოირჩევიან. მათი შესწავლა ხდება ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდების ფართო სპექტრით.

ჰიდრაზიდები პერსპექტიულ ლიგანდებს წარმოადგენენ ისეთი ახალი კომპლექსნაერთების სინთეზისთვის, რომლებსაც წინასწარგანსაზღვრული სპეციფიკური, უნიკალური თვისებები და ფართო პრაქტიკული გამოყენება ექნებათ.

ასეთი ლიგანდების მეტალთა კოორდინაციული ნაერთები ლითონებთან მრავალფეროვანი და საინტერესო ქიმიური თვისებებიდან გამომდინარე, ფართოდ გამოიყენებიან მეცნიერებასა და ტექნიკაში. განსაკუთრებით საინტერესო და მნიშვნელოვანია ალიფატური რიგის ნაჯერი დიკარბონმჟავების დიჰიდრაზიდები: ქარვამჟავას, გლუტარმჟავას, ადიპინის მჟავას, მჟუნმჟავას, მალონმჟავას დიჰიდრაზიდები, რომლებიც მაღალი ბიოლოგიური აქტივობით ხასიათდებიან.

ცნობილია ისიც, რომ კარბონმჟავათა ჰიდრაზიდები წარმოადგენენ გულის და სუნთქვის ორგანოების მუშაობის სტიმულატორებს, ეფექტურ

ანტიტუბერკულოზურ, სიმსივნის საწინააღმდეგო, ანტივირუსულ, ფუნგიციდურ საშუალებებს, მცენარეთა ზრდის რეგულატორებს და ა.შ. ცნობილია აგრეთვე, რომ კომპლექსწარმოქმნისას ჰიდრაზიდების ფიზიოლოგიური აქტივობა მნიშვნელოვნად იზრდება.

ახალი კოორდინაციული ნაერთების სინთეზისა და კვლევის მიმართულებით ფართოდ შეისწავლება და გამოიყენება გარდამავალი ტიპის ლითონი, რომლებიც მკვეთრად გამოხატულ კომპლექსწარმომქმნელ უნარს ამჟღავნებენ. ამიტომ მათი კომპლექსწარმოქმნა ორმაგად საინტერესოა როგორც ჰიდრაზიდებთან, ასევე დიჰიდრაზიდებთან.

მონოჰიდრაზიდები ასრულებენ ბიდენტატური ციკლის წარმომქმნელი ლიგანდის ფუნქციას; დიჰიდრაზიდები -- სიმეტრიული ან არასიმეტრიული ბის- ბიდენტატური ციკლის წარმომქმნელი ლიგანდის ფუნქციას. დეკარბონმჟავათა დიჰიდრაზიდები, როგორც ხიდური ტიპის ლიგანდები, გვაძლევენ ორი ტიპის ნაერთებს: პირველი, სადაც ისინი წარმოადგენენერთმაგ ბის- ბიდენტატურ -ციკლურხიდს და მეორე, სადაც კარბონმჟავათა დიჰიდრაზიდები გამოდიან ორმაგი ბის- ბიდენტატურ - ციკლურხიდის როლში.

კარბონმჟავათა ჰიდრაზიდების კომპლექსურ ნაერთებში მიუხედავად ჰიდრაზიდების ქიმიური ბუნებისა და რაოდენობისა, ლითონისა და ანიონის ქიმიური ბუნებისა, ნაერთის მოლეკულური თუ იონური სტრუქტურისა, ჰიდრაზიდის მოლეკულა ყოველთვის იმყოფება შიგა საკოორდინაციო სფეროში.

ზემოთქმულიდან გამომდინარე, აქტუალურია, საინტერესო და მნიშვნელოვანი სხვადასხვა ლითონების გამოყენებით როგორც მონომეტალური, ასევე ბიმეტალური კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი კარბონმჟავათა დიჰიდრაზიდებთან.

1. ლიტერატურის მიმოხილვა

1.1. მეტალთა კოორდინაციული ნაერთები მჟავათა

ჰიდრაზიდებთან

1.1.1. მეტალთა კოორდინაციული ნაერთები კარბონმჟავათა

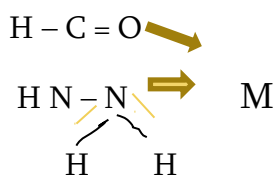
მონოჰიდრაზიდებთან

ჰიდრაზიდები პერსპექტიულ აზოტშემცველ ლიგანდებს წარმოადგენენ ისეთი ახალი კოორდინაციული ნაერთების სინთეზისთვის, რომლებსაც წინასწარ განსაზღვრული სპეციფიკური, უნიკალური თვისებები და ფართო პრაქტიკული გამოყენება ექნებათ.

ერთფუძიან მონოჰიდრაზიდთა კარბონმჟავებს $R - CO - NHNH_2$, სადაც R - პროტონი, ალკილის ან არილის რადიკალია, გააჩნიათ რამდენიმე პოტენციური ცენტრი კომპლექსწარმომქმნელი მეტალის ატომებთან კოორდინაციული ბმების წარმოსაქმნელად. გარდა ამისა, ჰიდრაზიდების ტაუტომერული გარდაქმნების უნარი ხელს უწყობს მეტალთა იმიდოალკოჰოლური დეპროტონირებული ფორმის კომპლექსური ნაერთების წარმოქმნას [1].

ლიტერატურაში არის მონაცემები მანგანუმის, რკინის, კობალტის, ნიკელის, სპილენძის, თუთიის და კადმიუმის ქლორიდების, სულფატების, ნიტრატების და თიოციანატების ფორმილჰიდრაზინთან კომპლექსური ნაერთების სინთეზისა და კვლევის შესახებ.

ფორმილჰიდრაზინი წარმოადგენს ტიპურ ციკლოწარმომქმნელ ლიგანდს; ამასთან, ყველა წარმოქმნილ კომპლექსში ფორმილჰიდრაზინი წარმოდგენილია ამიდური ფორმით, კომპლექსწარმომქმნელი მეტალის ატომებთან ჩვეულებრივ მეტალჰიდრაზიდული I ტიპის ციკლების წარმოქმნით [2-6].

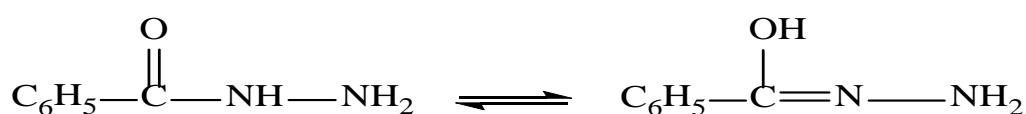


გამონაკლისს წარმოადგენს $\text{Cd}(\text{FH})(\text{NCS})_2(\text{LCd}_3(\text{FH}_3(\text{NCS})_6])_7$ კადმიუმის კომპლექსი, რომელშიც ფორმილჰიდრაზინის მოლეკულას აქვს სხვადასხვა ფუნქცია, მათ შორის, ერთი მოლეკულა წარმოქმნის I ტიპის მეტალოციკლს, II - ასრულებს ხიდის ფუნქციას. NCS - ჯგუფიც ასევე ხიდის ფუნქციას ასრულებს. $\text{Cd}(\text{FH})(\text{NCS})_2$ კომპლექსს აქვს ჯაჭვურ-პოლიმერული აღნაგობა [7].

ნაშრომებში გამოკვლეულია მანგანუმ(II)-ის, რკინა(III)-ის, კობალტ(II)-ის, ნიკელ(II)-ია, სპილენძ(II)-ის, თუთიის, კადმიუმის და პლატინ(II)-ის კომპლექსური ნაერთები აცეტილჰიდრაზინთან შედგენილობით: $(\text{AH})[\text{M}(\text{AH})_n]_2$ და $[\text{M}(\text{AH})_2(\text{NCS})_2]$, სადაც $\gamma = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$; $n = 2$ ან 3 [8, 9].

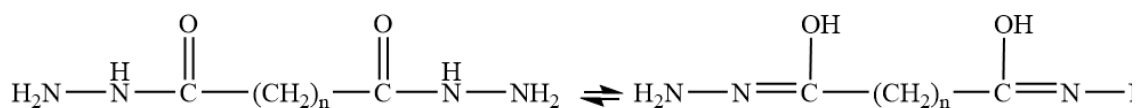
ნაშრომებში მეტალთა ბენზოილჰიდრაზინული კომპლექსური ნართების სინთეზის მეთოდები და მათი კვლევაა მოცემული; ასევე შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრები და მათი ინტერპრეტაციაა შესწავლილია. მონოჰიდრაზიდები უმეტეს შემთხვევაში გამოდიან ციკლოწარმოქმნელი ლიგანდის როლში, რომლებიც უკავშირდებიან, კოორდინირებენ კომპლექსწარმოქმნელი მეტალის ატომთან ამინოჯგუფის აზოტის ატომის და კარბონილური ჯგუფის ჟანგბადის ატომებით [9-13].

არომატული მჟავების მონოჰიდრაზიდები, კომპლექსწარმოქმნის რეაქციის მიმდინარეობის პირობებიდან გამომდინარე, წარმოქმნიან კომპლექსურ ნაერთებს, როგორც ამიდური, ისე იმიდოალკოჰოლური დეპროტონირებული ფორმით.



1.1.2. მეტალთა კოორდინაციული ნაერთები კარბონმჟავათა დიჰიდრაზიდებთან

ორფუძიანი კარბონმჟავების დიჰიდრაზიდები შეიცავენ სიმეტრიულად განლაგებულ ორ ჰიდრაზიდულ ჯგუფს $-COONHNH_2$, ჰიდრაზიდული ჯგუფები კი, თავის მხრივ, შეიცავენ რამდენიმე პოტენციურ დონორულ ცენტრს (აზოტის ორი ატომი და ჟანგბადის ერთი ატომი), რომლებსაც შეუძლიათ მეტალ-კომპლექსწარმომქმნელთან კოორდინაციული ბმის წარმოქმნა. გარდა ამისა, დიჰიდრაზიდებს მონოჰიდრაზიდების მსგავსად ტაუტომერული გარდაქმნების უნარი აქვთ, რაც დამოკიდებულია რეაქციის ჩატარების პირობებზე. ეს გარდაქმნები მიმდინარეობს შემდეგი სქემით:



ამ გარემოებიდან გამომდინარე შეგვიძლია ვივარაუდოთ არა მხოლოდ მეტალოციკლების წარმოქმნის შესაძლებლობა ჰიდრაზიდის ამიდურ ფორმასთან, ასევე მეტალოციკლების წარმოქმნა იმიდოალკოჰოლურ დეპროტონირებულ ფორმასთანაც, რაც კიდევ უფრო მრავალფეროვანს ხდის ამ ნაერთებს და აფართოვებს მათი, როგორც პოლიდენტატური ლიგანდების გამოყენების შესაძლებლობებს.

შესწავლილია ტუტემიწათა მეტალების კომპლექსური ნაერთები კარბონმჟავათა დიჰიდრაზიდებთან. როგორც ცნობილია, ტუტემიწათა მეტალები კომპლექსური ნაერთების წარმოქმნისადმი დაბალ მიდრეკილებას ამჟღავნებენ სხვა კომპლექსწარმომქმნელ მეტალებთან შედარებით. II ჯგუფის ელემენტთა ატომებისთვის განსაკუთრებულად დამახასიათებელია კომპლექსები ჟანგბად- და აზოტ- შემცველი ლიგანდებით. ტუტემიწათა მეტალები უპირატესად ურთიერთქმედებენ ჟანგბადშემცველ ლიგანდებთან და ეს ბმა უფრო მტკიცეა, ვიდრე აზოტთან;

მაშინ, როცა თუთიის და კადმიუმის კავშირი ჟანგბადთან უფრო სუსტია, ვიდრე აზოტთან. ეს აიხსნება პოლარიზაციით. აზოტის ატომის გაუზიარებელი ელექტრონული წყვილის მაღალ პოლარიზებადობას ჟანგბადთან შედარებით და შევსებული d - ქვედონით მეტალთა იონების მაღალ დეფორმირებულობას მივყავართ ორბიტალების დიდ ურთიერთ შეღწევადობამდე და აქედან გამომდინარე, აზოტთან თუთიის და კადმიუმის უფრო მყარ ბმებამდე, ვიდრე ჟანგბადთან [14].

მიუხედავად ამისა, შესწავლილია ტუტემიწათა მეტალების კოორდინაციული ნაერთები, რომელთაგანაც განსაკუთრებით საინტერესოა კალციუმის და სტრონციუმის კომპლექსნაერთები, რაც დაკავშირებულია რადიაქტიური იზოტოპების გამოდევნასთან (განსაკუთრებით ტოქსიკურია ^{90}Sr) ადამიანის ორგანიზმიდან [13].

ცნობილია, რომ რადიაქტიური სტრონციუმი, აგრეთვე რადიაქტიური კალციუმი, ორგანიზმში მოხვედრისას ერთვება ნივთიერებათა წრებრუნვის ბიოლოგიურ პროცესებში და ძირითადად გროვდება ძვლებში. შიდა გამოსხივების უნარის გამო ისინი ადამიანის ორგანიზმისთვის განსაკუთრებულ საფრთხეს წამოადგენენ.

ერთერთი ყველაზე პერსპექტიული და მაღალეფექტური ხერხი ადამიანის ორგანიზმიდან რადიაქტიური იზოტოპების გამოსაყვანად არის კომპლექსწარმომქმნელი ნივთიერებების გამოყენება. ამ გზით ხდება მათი გამოყვანა ორგანიზმიდან და გაუვნებლყოფა. უნდა აღინიშნოს, რომ ამავდროულად მაგნიუმი, კალციუმი და თუთია წარმოადგენენ მნიშვნელოვან მიკროელემენტებს, რომლებსაც სასიცოცხლო მნიშვნელობა აქვთ ბიოლოგიური პროცესების მიმდინარეობისას. მაგ., კალციუმის ნაერთები შედიან სისხლის შედგენილობაში და უმნიშვნელოვანეს როლს ასრულებენ სისხლის შედედების და გულის მუშაობის რეგულირების პროცესში.

შემუშავებულია მეტალთა - მაგნიუმი, კალციუმი, სტრონციუმი, ბარიუმი და თუთია, კოორდინაციული ნაერთების სინთეზის პირობები

მჟაუნმჟავას, მალონმჟავას, ქარვამჟავას, გლუტარმჟავას, ადიპინის მჟავას და ოქსალილჰიდრაზიდის დიჰიდრაზიდებთან. კომპლექსნაერთთა სინთეზი ჩატარებულია წყალხსნარებში, ეთანოლ-წყალხსნარებში და დიმეთილ ფორმამიდში. შესწავლილია სინთეზირებული კომპლექსური ნაერთების შედგენილობა, ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები, დადგენილია მათი აღნაგობა შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტროსკოპიის, რენტგენოგრაფული და თერმოგრაფული მეთოდებით. აღწერილია აგრეთვე თუთიის და კადმიუმის კომპლექსნაერთების სინთეზი ოქსალილ -დიჰიდრაზიდთან და დადგენილია, რომ გარემოს მჟავიანობის მიხედვით ოქსალილდი-ჰიდრაზიდი ორი ტიპის ნაერთებს წარმოქმნის: სუსტ ტუტე არეში ორჯერ დეპროტონირებული იმიდოალკოჰოლური ფორმით კოორდინირებს, ხოლო სუსტ მჟავა არეში ნეიტრალური ლიგანდის სახით გვევლინება იმიდური ფორმით [15-17].

1.1.3. მეტალთა კოორდინაციული ნაერთები მალონის მჟავის დიჰიდრაზიდთან

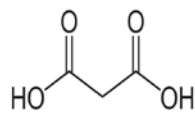
ჩვეულებრივ პირობებში კარბონმჟავათა დიჰიდრაზიდები წარმოადგენენ წყალში და ზოგიერთ ორგანულ გამხსნელში სხვადასხვა ხარისხით ხსნად კრისტალურ ნივთიერებებს. კარბონმჟავათა ჰიდრაზიდების - CONHNH₂ შემცველ ატომთა დაჯგუფებაში, ბიოლოგიური თვალსაზრისით მნიშვნელოვანი O = C - NH - ფრაგმენტით.

ორგანულ რადიკალში მნიშვნელოვანია პეპტიდური დაჯგუფების არსებობა, რომლებიც ჰიდრაზიდთა მოლეკულებში კავშირშია ჰიდრა-ზიდულ ჯგუფებთან. ეს გარემოება საშუალებას იძლევა აიხსნას ჰიდრაზიდების ბიოლოგიური და ფიზიოლოგიური აქტივობა, მათი ფსიქოტროპული, სიმსივნის საწინააღმდეგო, ტუპერკულოზის საწინააღ-მდეგო და სხვა ბაქტერიციდული თვისებები.

მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის მოლეკულა შეიცავს ორ ჰიდრაზიდულ ნაშთს, რაც ერთფუძიანი მჟავების ჰიდრაზიდებთან შედარებით, ზრდის მის კოორდინაციულ შესაძლებლობებს, ანუ შეგვიძლია ვივარაუდოთ, რომ რეაქციებში სხვადასხვა ლითონების მარილებთან კომპლექსწარმოქმნაში მონაწილეობას იღებს მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის ორივე ჰიდრაზიდული ჯგუფი, ერთის მხრივ.

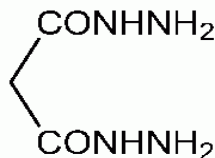
მეორეს მხრივ მეტალების, რომლებიც „სიცოცხლის მეტალებად“ იწოდებიან, რადგან ისინი აუცილებელი არიან ორგანიზმის ცხოველქმედებისთვის და ნორმალური ფუნქციონერებისათვის, კოორდინაციული ნაერთები ძალზედ მნიშვნელოვანია, რადგან კომპლექსწარმოქმნისას მნიშვნელოვნად იზრდება ჰიდრაზიდების ფიზიოლოგიური აქტივობა.

მალონის მჟავა არის ორგანული ნაერთი და არის მარტივი დიკარბონმჟავა. ამ ნაერთის IUPAC სახელია პროპანედიონის მჟავა; ფორმულა $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$; მოლური მასა 104.06 გ/მოლი. არსებობს მალონის მჟავის იონიზებული ფორმები, ასევე ეთერები და მარილები - მალონატები.



მალონის მჟავა

მალონის მჟავა, $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ ლათინური სახელწოდებით, სუკინის, succinic მჟავა.



მალონმჟავას დიჰიდრაზიდი

მალონმჟავას დიჰიდრაზიდთან გარდამავალ მეტალთა კომპლექსური ნერთები გამოყოფილია მყარ მდგომარეობაში და დახასიათებული: $M(DM)X_2$, $M(DM)_1,5X_2$ და $M(DM)_2I_2$, სადაც: $M = Mn(II), Co(II), Fe(II), Ni(II), Zn, Cd, Pd(II), Pb(II), Ag$; ხოლო $X = Cl^-, NO_3^-, \frac{1}{2}SO_4^{2-}$. შესწავლილია რენდგენოსკოპული და შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტროსკოპიის მეთოდით; DM გამოდის ბიდენტატური ლიგანდის როლში. დგინდება ორგანული ლიგანდების, აციდოლიგანდების კოორდინირების წესი სინთეზურ ნერთებში და კომპლექსის შიდა სფეროში ლიგანდის შესვლის ფორმა [18-20].

ორვალენტიანი მანგანუმის, კობალტის, ნიკელის, სპილენძის, კადმიუმის, პალადიუმის α - მეთილმალონჰიდრაზიდთან კომპლექსურ ნერთებში, ორგანული ლიგანდი მეტალის ატომებთან დაკავშირებულია მხოლოდ ამიდური აზოტით [21].

მიღებულია შერეულ მეტალთა ნერთები ამინომჟავებთან და მალონის მჟავის ჰიდრაზიდთან $[MADmal]X$, სადაც: $X = Cl^-, NO_3^-, \frac{1}{2}SO_4^{2-}$; ხოლო A - ამინომჟავები დეპროტონირებული ფორმით $M = Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$. დახასიათებულია ნერთთა ინფრაწითელი სპექტრები; pH - მეტრული და სპექტროფოტომეტრული მეთოდებით დადგენილია მათ ხსნარებში წარმოქმნა და განსაზღვრულია მდგრადობის კონსტანტა. დადგენილია, რომ Dmal და ამინომჟავები კარგად შეესაბამებიან გარდამავალი მეტალების კოორდინაციულ სფეროებს და წარმოქმნიან მდგრად ნერთებს, როგორც მყარ ფაზაში, ისე ხსნარებში [19].

შესწავლილია მალონის მჟავის დიჰიდრაზიდთან ნიკელის განზავებული ხსნარების სპექტრები და განსაზღვრულია კომპლექსთა სპექტრომეტრული ანალიზი. განსაზღვრულია, რომ ხსნარებში Ni გვამღევს კომპლექსურ კატიონებს $ML^{2+}, ML_2^{2+}, ML_3^{2+}$ [20].

ჩატარებულია Co(II) და Ni(II) მალონის მჟავის დიჰიდრაზიდთან ნერთთა სპექტროფოტომეტრული შესწავლა. ხსნარებში წარმოიქმნება

კომპლექსური იონები CoDmal^{2+} და NiDmal^{2+} , რომელთა მდგრადობის კონსტანტა = 1,99 [21].

მოცემულია ნაერთების $\text{Co}(\text{DM})(\text{NCS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ და $\text{Ni}(\text{DM})(\text{NCS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ სინთეზის მეთოდის, ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები და ინფრაწითელი შთანთქმის სპექტრების ინტერპრეტაცია. შედეგად გამოთქმულია მოსაზრება, რომ DM მოლეკულა გამოდის ხიდის როლში დიმერის და პოლიმერის ტიპის ნაერთის წარმოქმნით; და ასევე დადგენილია, რომ NCS^- აზოტის ატომით უკავშირდება Co^{2+} და Ni^{2+} -ის ატომებს [22, 23].

შრომებში აღწერილია კომპლექსური ნაერთები Mg, Ca, Sr, Ba, Zn და Cd მალონის მჟავის დიჰიდრაზიდთან $\text{M}(\text{DM})_n\text{X}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ შედგენილობის; სადაც: M = Mg, Sr, Ba, Zn, Cd; X = Cl^- , Br^- , NO_3^- , NCS^- , $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$; n = 1, 1.5, 2; ხოლო m = 0 – 4 და $\text{Zn}(\text{DM})$, სადაც M = Ca, Zn, Cd; n = 0, 1, 2 [24].

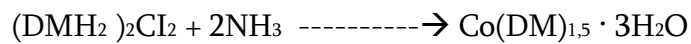
ინფრაწითელი სპექტრების განხილვის საფუძველზე გამოთქმულია მოსაზრება რომ ნაერთებს $\text{M}(\text{DM})_n\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ დიმერული, ან პოლიმერული აღნაგობა აქვთ; ხოლო კომპლექსს $\text{Zn}(\text{DM})$, სადაც DM იმყოფება დეპროტონირებული ფორმით - პოლიმერული აღნაგობა.

შესწავლილია თუთიის, კადმიუმის, სტრონციუმის მალონმჟავის დიჰიდრაზიდთან კომპლექსთა შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრები. ნაერთებში $\text{M}(\text{DM})\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; სადაც X = Cl^- , SO_4^{2-} , NCS^- , NO_3^- ; n = 2, 3, 4. მალონმჟავის დიჰიდრაზიდის მოლეკულა მეტალის ატომებთან დაკავშირებულია ამინოჯგუფის აზოტის ატომით და კარბონილური ჯგუფის ჟანგბადის ატომით. ჯგუფები - აციდოლიგანდები NO_3^- , Cl^- და SO_4^{2-} გარესფერულია [25].

სინთეზირებულია $\text{Co}(\text{II})$ -ის ნაერთები მალონმჟავას დიჰიდრაზიდთან, რომელშიც ლიგანდი იმყოფება იმიდურ ტაუტომერულ ფორმაში (ტიპი II).

აღწერილია ასევე მეთოდის კობალტის კომპლექსის სინთეზის, რომელიც შეიცავს დეპროტონირებულ ნაშთს - მალონის მჟავას დიჰიდრაზიდის ანიონს. I და II ტიპის კომპლექსთა ურთიერთგადასვლა მიმდინარეობს შემდეგი რეაქციების თანახმად:

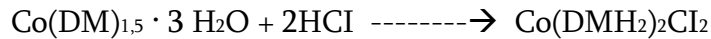
pH = 9,5



ტიპი I

ტიპი II

pH 3



ტიპი II

ტიპი I

გამოთქმულია მოსაზრება, რომ ამ გადასვლებს თან ახლავს ჟანგვა - ადდგენის პროცესები [26].

მალონმჟავის დიჰიდრაზიდის აცეტონთან, დიაცეტილთან და აცეტომჟავის ეთერებთან კონდენსაციის პროდუქტებთან აცეტონ-სპირი არეში მიღებულია კომპლექსები: Mn(II), Ni(II) შედგენილობით MLCl_2 . შთანთქმის ინფრაწითელი და ელექტრონული სპექტრების საფუძველზე გაკეთებულია დასკვნა ლიგანდის ტეტრადენტატობაზე. შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრები მიუთითებს ცენტრალური ატომის ოქტაედრულ გარემოცვაზე [27].

დიჰიდრაზონებთან კომპლექსური ნაერთები სამვალენტიანი Mn, Fe, Cr გამოყოფილია pH = 9 და pH = 5-ის შემთხვევებში [28].

დადასტურებულია სტრუქტურული ანალიზის პირდაპირი მეთოდით მალონმჟავის დიჰიდრაზიდის ბის - ბიდენტატური ხიდური ფუნქცია. $\text{ZnLSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ კრისტალები აგებულია პოლიმერული კატიონებით - $[\text{ZnL}(\text{OH}_2)_2]^{2+}$, სადაც L = $(\text{NH}_2\text{NHCO})_2\text{CH}_2$; ტეტრაედრული ანიონებით SO_4^{2-} და წყლის მოლეკულებით. კომპლექსწარმომქმნელის მეოთხეული კოორდინაცია, მიღებული მალონმჟავის ხარჯზე, ოქტაედრამდე შენდება არა აციდო- ლიგანდებით, არამედ წყლის მოლეკულებით, რაც განპირობებულია სულფატ- ჯგუფის მცირე მიდრეკილებით შეაღწიოს კომპლექსის შიდა სფეროში [29, 30].

გამოკვლეულია კრისტალები $\text{Mn}(\text{DM})_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, სადაც კოორდინაციულ პოლიედრს წარმოადგენს დოდეკაედრი. მალონის მჟავის

დიჰიდრაზიდი ასრულებს ბის-ბიდენტატურ ხიდურ ფუნქციას. რენტგენოსტრუქტურული კვლევებით დადგენილია $Mn(DM)_2Cl_2 \cdot 2H_2O$ კრისტალების ორგვარი პოლიმერული მოდიფიკაცია [31].

დადგენილია, რომ ძირითადი განსხვავება ორ მოდიფიკაციას შორის მდგომარეობს არა მეტალის სხვადასხვა კოორდინაციაში, ან მალონმჟავის დიჰიდრაზიდის მოლეკულის სტრუქტურულ ფუნქციაში, არამედ მეტალის ატომის მალონმჟავის დიჰიდრაზიდის მოლეკულასთან დაკავშირების წესში α - მოდიფიკაციის (მძივების) და β - მოდიფიკაციის (ბადის ფორმის) წარმოქმნისას. ორივე მოდიფიკაციის სტრუქტურაში მანგანუმის ატომს აქვს მისთვის არადამახასიათებელი საკოორდინაციო რიცხვი - 8 [32, 33].

სინთეზირებულია ბიომეტალთა $Co(II)$, $Mn(II)$, $Fe(II)$ და $Ni(II)$ კომპლექსური ნაერთები $M(DM)SO_4 \cdot 3H_2O$ ტიპის და ჩატარებულია მათი რენტგენოსტრუქტურული კვლევა, რის საფუძველზეც დადგენილია მათი იზოსტრუქტურულობა. სტრუქტურა $Co(DM)SO_4 \cdot 3H_2O$ პოლიმერული ძაფებისგანაა აგებული, სადაც მალონის მჟავას დიჰიდრაზიდი ასრულებს ბის-ბიდენტატური ხიდის ფუნქციას.

ამგვარად, სავარაუდოა, რომ მიღებული ცის-მეოთხეული კოორდინაცია დამახინჯებულ ცის-ოქტაედრამდე შეივსება წყლის მოლეკულებით.

კომპლექსური კატიონის აგებულების დამოკიდებულების დადგენის მიზნით აციდოლიგანდთა ბუნებაზე, ასევე ბიომეტალთა კომპლექსთა შედარებითი კვლევისთვის სინთეზირებულია $Co(II)$, $Zn(II)$ ნაერთები შედგენილობით $M(DM)(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ [35].

ავტორები აღნიშნავენ, რომ კომპლექსში სულფო - ჯგუფის ნიტრატ - ჯგუფით ჩანაცვლებისას კომპლექსური კატიონის აღნაგობა იცვლება; პოლიმერული აღნაგობა გადადის დიმერულში. მალონის მჟავის დიჰიდრაზიდის ცენტრალურ ატომთან კოორდინაციის წესი და კოორდინაციული პოლიედრის ტიპი უცვლელი რჩება.

პირობებიდან გამომდინარე, მალონმჟავას დიჰიდრაზიდი როგორც ამიდური (ტიპი I), ისე იმიდოალკოჰოლური ფორმის (ტიპი II)

კომპლექსურ ნაერთების სინთეზის/წარმოქმნისას, უფრო მრავალფეროვანს ხდის ნაერთთა ამ კლასს და აფართოვებს მათი გამოყენების სფეროებს.

სინთეზირებულია კომპლექსები Mg და Mn (II), სადაც DM ამიდურ ტაუტომერულ ფორმაშია. ცნობილია Co და Zn ნაერთები, რომლებშიც DM - იმიდოალკოჰოლურ ფორმაშია.

განხორციელებულია II კომპლექსური ტიპის I კომპლექსურ ტიპში ურთიერთგადასვლის რეაქციები, და პირიქით.

სხვა ფიზიკურ-ქიმიურ თვისებებთან ერთად შთანთქმის იწ სპექტრების კვლევით ნაჩვენებია, რომ კომპლექსნაერთებში მალონის მჟავას დიჰიდრაზიდი ასრულებს ხიდის (ციკლურ) ფუნქციას და მეტალის ატომებთან დაკავშირებულია ამინოჯგუფის აზოტის ატომით და კარბონილის ჯგუფის ჟანგბადის ატომით. მალონისმჟავის და მეტალის ატომის კოორდინირება დამტკიცებულია $ZnDMSO_4 \cdot 3H_2O$ კომპლექსის რენტგენოსტრუქტურული მეთოდების მაგალითზე. მალონმჟავის დიჰიდრაზიდი ბის-ბიდენტატური ხიდური ლიგანდის როლში გამოდის, რომელიც ამინოჯგუფის აზოტის ატომის და კარბოქსილის ჯგუფის ჟანგბადის ატომის გავლით უკავშირდება მეტალის ატომებს.

გამონაკლისს წარმოადგენს ნაერთი $Mn(DM)_2I_2$, რომელშიც დადგენილია მალონის მჟავის დიჰიდრაზიდის ტრიდენტატური ფუნქცია [36].

ერთ-ერთ მნიშვნელოვან მიმართულებად კოორდინაციული ქიმიის განვითარებაში წარმოადგენს ბიომეტალებთან სხვადასხვა სახელიანი აციდოლიგანდებით კომპლექსური ნაერთების სინთეზი.

სხვადასხვა ლიგანდიანი კომპლექსის წარმოქმნის შესაძლებლობა არსებობს ყოველთვის, თუ ხსნარში არის კომპლექსწარმომქმნელი - მეტალის იონი, და ორი სხვადასხვა ლიგანდი. ამიტომ, წონასწორულ სისტემებზე წარმოდგენის ფარგლებში სხვადასხვალიგანდიანი კომპლექსების წარმოქმნა წესია (ვიდრე გამონაკლისი). მაგრამ აუცილებელია იმის გათვალისწინება, რომ კოორდინაციული ადგილების სივრცულმა და ენერგეტიკულმა უთანასწორობამ კომპლექსში

კოვალენტურობის დიდი ხარისხით, შეიძლება მოგვიყვანოს სხვადასხვა ლიგანდიანი, შერეული კოორდინაციული სფეროთი კომპლექსის წარმოქმნის, როგორც გამარტივებისკენ, ისე გამძნელებისკენ [37, 38].

შერეულ აციდო- ლიგანდიანი კოორდინაციული ნაერთები შესწავლილია სხვადასხვა ავტორთა მიერ [39].

სხვადასხვა სახელიანი აციდოლიგანდებით კომპლექსური ნაერთების $[Ni_2(NH)_4C_2O_4]X_2$ ტიპის, სადაც $X = Cl^-, Br^-, I^-, NCS^-, NO_3^-, ClO_4^-$. რენდგენოსტრუქტურული ანალიზით ნაჩვენებია, რომ კრისტალები აგებულია ორბირთვიანი ოქტაედრული კომპლექსური კათიონებისა და „მარტივი“ ან „რთული“ ანიონებისაგან.

მეთანოლის წყალხსნარებიდან გამოყოფილია [შერეული მონო-ეთანოლამინური კოორდინაციული ნაერთები $Ni(eta)_{2,4} \cdot xy$; $Ni(eta)_{1,2} \cdot enxy$ და $Cu(eta)_{3,4} \cdot xy$ ტიპის, სადაც x და y ჰომო-, ან ჰეტერო აციდოლიგანდებია; $X = NCS^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, CH_3COO^-, ClO_4^-, SO_4^{2-}$ [40, 41].

დადგენილია მონოეთანოლამინისა და აციდოლიგანდითა კოორდინირების თვისებები. სტრუქტურული კვლევა $Ni(eta)NCS \cdot ClO_4$ კრისტალების აჩვენებს, რომ ისინი აგებულია ოქტაედრული დიმერის კათიონებისგან $[enetaNi(NCS)_2Ni(eta)en]^{2+}$ და ტეტრაედრული ანიონებისგან ClO_4^- .

ნაშრომებში გადმოცემულია შერეულ აციდო- ლიგანდიანი ნაერთების $[CoL^mCl_2]ClO_4$; $[CoL^m(NCS)_2]ClO_4$; $[Co(Q)X_2]ClO_4$ ტიპის სინთეზის მეთოდის, სადაც: L^m - 5,7 - დიმეთილ 1,2,8,11 - ტეტრააზოციკლოტეტრადეკან 4,7-დიენი; Q - მეზო - 7,14 - 0 - ოქსიფენილ - 5,12 დიმეთილ - 1,4,8,11 - ტეტრააზოციკლოტეტრადეკა 4,11 - დიენია; ხოლო $X = Cl^-, NO_2^-, Br^-$ [42].

ვინაიდან ClO_4^- , I^- ჯგუფების დონორული უნარები შეზღუდულია, კომპლექსის შიდა სფეროში ამ ანიონების ყოფნა გართულებულია.

ნაშრომში $[CoCl_2]NH_2 - CH_2CH_2P(C_4H_9)Ph[2ClO_4]$ ნაერთი შესწავლილია რენდგენოსტრუქტურული მეთოდით, სადაც კობალტის ატომი იმყოფება ფსევდო- ოქტაედრულ კოორდინაციაში [43].

ბიომეტალების ნაერთთა იზოსტრუქტურა რენდგენოგრაფულად დადასტურებულია და ავტორთა მიერ იხსნება მაღალსპინური ექვს-კოორდინაციულ ატომთა ეფექტური იონური რადიუსების სიახლოვით [44].

პოტენციომეტრული მეთოდებით გამოკვლეულია Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} და სხვა ბიომეტალთა იონებთან თიმინის, ურაცილის, ციტოზინის, ადენინის ურთიერთქმედება წყალხსნარებში თანაფარდობით $\text{M} : \text{L} = 1 : 1$ და $1 : 2$, ეთანოლის წყალხსნარში [45].

სინთეზირებულია Co(II) , Ni(II) , Mn(II) , Fe(II) , Zn(II) და სხვ. ნაერთები შედგენილობით MR_2X_2 , სადაც $\text{R} = \text{N}_2\text{H}_4$, ხოლო $\text{X} = \text{NCS}^-$.

Mn(II) და Fe(II) -ის ნაერთები ფსევდო-ოქტაედრულ კომპლექსურ პოლიმერებს წარმოადგევენ. კომპლექსთა თერმული მდგრადობა იცვლება რიგში:



სინთეზირებულია Co^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} და სხვ. კომპლექსები ადენოზინ - 5 - ფოსფატთან (ATF) და ბის (2- პირიდილამიდთან) (BPA). ექსპერიმენტულად დადასტურებულია, რომ Me^{2+} - მეტალთა იონები კოორდინირებულია ფოსფატური ჯგუფების O - ატომის ოქტაედრის წვეროებთან [46].

რენდგენის სხივების დიფრაქციის მეთოდით შესწავლილია კომპლექსწარმოქმნა Co^{2+} , Ni^{2+} და სხვ. წყალხსნარებში ორგანულ ლიგანდებთან და ნაჩვენებია, რომ კატიონებთან Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} და Zn^{2+} აცეტატური- იონი მონოდენტატურად კოორდინირებს; მაგრამ ზოგიერთ შემთხვევაში მაგ., Cd^{2+} - ის იონის შემთხვევაში - ბიდენტატურად.

გოგირდის დიოქსიდის შემცველ უწყლო სისტემებში მიღებულია მყარი კომპლექსები $[\text{ML}_2][\text{S}_2\text{O}_7]$, სადაც $\text{M} = \text{Mg(II)}$, Mn(II) , Co(II) , Cu(II) და Zn(II) ; $\text{L} =$ დიმეთილსულფოქსიდი. ასეთი კომპლექსების წარმოქმნა მიმდინარეობს თავდაპირველად გამოლექილი სულფატების ხარჯზე,

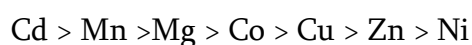
შემდეგ - დისულფიტების, ბოლოს იჟანგებიან დიმეთილსულფოქსიდები დისულფატებამდე [47, 48].

pH - პოტენციომეტრული ტიტრული მეთოდით განსაზღვრულია Me^{2+} - კათიონთა სხვადასხვა ლიგანდიან კომპლექსთა მდგრადობა. მაღალი მდგრადობა ავტორთა მოსაზრებით განპირობებულია π - ელექტრონების ანიონთან და მათ შორის ამინომჟავათა ანიონებთან კავშირით. ანალოგიური აზრია გამოთქმული M - Q - A სისტემის დახასიათებისას; სადაც M = Mg, Ca, Co, Ni, Mn, Cu, Zn. Q - ნუკლეოზიდფოსფატი; A - გლიცინი, თიროზინი, ცისტიდინი. ბიომეტალების ამინომჟავებთან კომპლექსთა წარმოქმნისადმი მიდრეკილება მეტად ახასიათებთ Mg^{2+} და Mn^{2+} იონების შემცველ სისტემებს [49].

განხილულია წყალხსნარებში კოორდინაციული ნაერთების სიმტკიცის განმაპირობებელი ფაქტორები და ამის საფუძველზე შემოთავაზებული სამი სხვადასხვა თანმიმდევრობა მეტალოკომპლექსთა მდგრადობის ცვლელების [50]:

- Ca^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} ნაერთებისთვის ამინო-ჯგუფიანი ლიგანდებით, რომლებიც წარმოქმნიან ერთ მეტალო-ხელატურ ციკლს.
- Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ნაერთებისთვის, რომელთა ლიგანდებს შესწევთ II - დატიური კავშირის წარმოქმნის უნარი.
- Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} სუსტი ველის მქონე ლიგანდებისთვის, რომლებიც კოორდინირებენ ჟანგბადის ატომის გავლით.

გამოკვლეულია Me^{2+} უწყლო კომპლექსების თერმული დაშლა, და მცირდება რიგში [51 - 60]:



თერმოლიზის საბოლოო პროდუქტებია მეტალთა ოქსიდები.

ბიომეტალების ზოგიერთი ბიოლოგიური და ფიზიკურ-ქიმიური ფუნქციის გარკვევაში მიღწეული წარმატებების გათვალისწინებით გამოყოფილია ნაერთები იმ სახით, როგორც არსებობენ ორგანიზმებში; დადგენილია მათი შედგენილობა და სტრუქტურა. აქედან გამომდინარე, ჩნდება შესაძლებლობა ბიომეტალების მონაწილეობით ბიოარაორგანული სისტემების და პროცესების მოდელირების, ასევე ზოგიერთი ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთის მოდიფიცირების და შეცვლის.

1.1.4. კომპლექსწარმოქმნა მალონის მჟავის დიჰიდრაზიდთან

წყალი - დიოქსანის არეში

დღეისათვის საკმაოდ აქტუალურია და მრავალი მკვლევარის ყურადღებას იქცევს შერეულ გამხსნელებში (წყალი-ორგანული გამხსნელი) კომპლექსწარმოქმნის მჟავურ-ფუძური წონასწორობის პროცესების შესწავლა. ეს გარემოება დაკავშირებულია იმ ფაქტთან, რომ სინთეზში ფართოდ გამოყენება უწყლო და შერეული არეები. რიგი პრაქტიკული საკითხების გადასაჭრელად აუცილებელია ამ გამხსნელებში ნივთიერებების დისოციაციის კონსტანტების მნიშვნელობების ცოდნა; ასევე შერეულ გამხსნელებში ორგანული გამხსნელების ბუნების და კონცენტრაციის გავლენის წესის ცოდნა ლიგანდის დისოციაციის კონსტანტის და კომპლექსთა მდგრადობის კონსტანტას მნიშვნელობაზე.

ბოლო ათეული წელია მიმდინარეობს მჟავათა დიჰიდრაზიდებთან გარდამავალი მეტალების კომპლექსური ნაერთების კვლევა. აღსანიშნავია, რომ კვლევები ძირითადად ეხება აღნიშნული ნაერთების მყარ მდგმარეობაში მიღებას და მათი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების შესწავლას. მჟავათა დიჰიდრაზიდების მჟავურ-ფუძური და კომპლექსწარმოქმნელი თვისებები წყალხსნარებში და წყალ - ორგანულ არეში პრაქტიკულად მცირედაა შესწავლილი, ან საერთოდ არ არის მონაცემები, რაც ხშირ

შემთხვევაში განპირობებულია დიჰიდრაზიდების დაბალი ხსნადობით და კომპლექსური ნაერთების დაბალი მდგრადობით.

ნაშრომში მოცემულია კვლევა - მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის პროტონირებული ფორმის მჟავურ-ფუძური თვისებების განსაზღვრის და კომპლექსწარმოქმნის უნარის შესახებ წყალი - დიოქსანის არეში. შესწავლილია მალონმჟავის სპექტროფოტომეტრიის, pH- მეტრის მეთოდებით და მეთემატიკური მოდელებით.

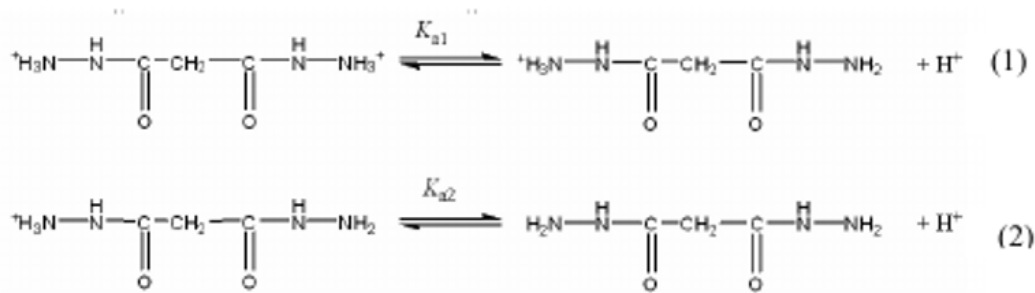
მალონმჟავას პროტონირებული ფორმებისთვის განსაზღვრულია დისოციაციის კონსტანტები; შედგენილობა და ნიკელ(II)-ის კომპლექსწარმოქმნის კონსტანტები მალონმჟავის დიჰიდრაზიდებთან.

დადგენილია, რომ ნიკელ(II)-ის მალონმჟავას დიჰიდრაზიდთან ერთნაირი შედგენილობის კომპლექსური ნაერთების მდგრადობა თანხვედრაშია ლიგანდების ელექტრონულ თვისებებთან. კომპლექსური ნაერთების მდგრადობაში წყალი - დიოქსანის არეში განმსაზღვრელ როლს ასრულებს „გაზავების ფაქტორი“.

ნაშრომში მოცემულია კვლევა - მალონმჟავის დიჰიდრაზიდის პროტონირებული ფორმის მჟავური თვისებების განსაზღვრის; მალონმჟავის დიჰიდრაზიდებთან ნიკელ(II)-ის კომპლექსური ნაერთების შედგენილობის და მდგრადობის განსაზღვრის, ასევე გამხსნელის ბუნების გავლენის შესწავლის კომპლექსწარმოქმნის პროცესებზე და მჟავურ-ფუძურ წონასწორობაზე.

მალონის მჟავის დიჰიდრაზიდი სინთეზირებულ იქნა კურციუსის რეაქციით - მალონმჟავას დიეთილეთერის მოქმედებით ჰიდრაზინ-ჰიდრატზე. დიჰიდრაზიდის პროტონირებულ იფორმის მჟავური დისოციაციის კონსტანტა შესწავლილ იქნა pH-მეტრული მეთოდით წყალ - დიოქსანის არეში ორგანული გამხსნელის შემცველობისას 0,05; 0,08; 0,12; 0,17; 0,23; 0,32; 0,45; 0,55 მოლური წილი; $25 \pm 0,05$ °C-ის თანაობისას (თერმოსტატირება), შესაბამისად [61-63].

ყოველი საკვლევი ხსნარისთვის ტარდებოდა pH-ის არანაკლებ ორი პარალელური გაზომვა. კონტროლირდებოდა ხსნარების იონური ძალა (ნარჩუნდებოდა მუდმივი მნიშვნელობა $I = 0,01$) კალიუმის ნიტრატის შეყვანით. მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის პროტონირებული ფორმების დისოციაცია წარმოდგენილ იქნა შემდეგი ტოლობებით:



დიჰიდრაზიდის პროტონირებული ფორმების დისოციაციის კონსტანტის განსასაზღვრავად ამზადდნენ დიჰიდრაზიდის ხსნარს (10 მლ), განსაზღვრული კონცენტრაციით (0,0080 M) და ტიტრავდნენ ქლორწყალბადმჟავას წყალ - დიოქსინის ხსნარით (0,0421 M). დიჰიდრაზიდის პროტონირებული ფორმების დისოციაციის კონსტანტები გამოთვლილია CPESP პროგრამით და მონაცემები მოყვანილია ცხრილში [64].

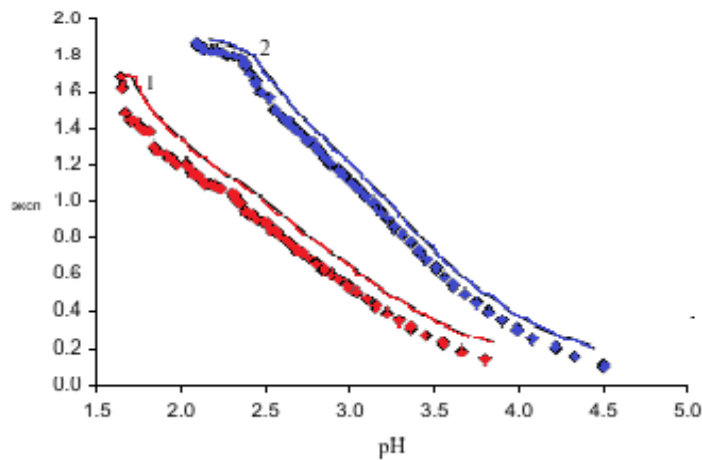
ცხრილი 1 მალონმჟავას და ადიპინმჟავას დიჰიდრაზიდების პროტონირებული ფორმების წყალი-დიოქსანის არეში დისოციაციის კონსტანტები (298 K)

pK _a	დიოქსანის შემცველობა, მოლური წილი								
	0	0.05	0.08	0.12	0.17	0.23	0.32	0.45	0.55
pK _{a1} ± 0.04	2.12	1.53	1.38	1.41	1.49	1.65	1.75	2.15	2.71
	2.93	2.29	2.23	2.28	2.36	2.46	2.81	3.28	
pK _{a2} ± 0.01	3.12	2.97	2.91	2.85	2.90	2.99	3.02	3.22	3.56
	3.61	3.44	3.36	3.37	3.32	3.33	3.46	3.79	

დისოციაციის კონსტანტების მნიშვნელობების სიახლოვე სხვადასხვა კონცენტრაციის დიჰიდრაზიდის ხსნარების გატიტრისას მოწმობს, წყალი -

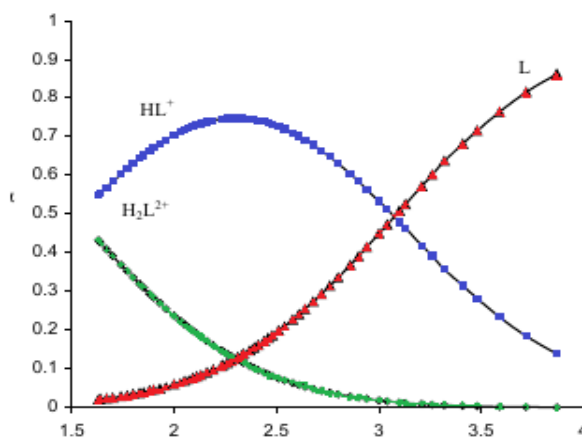
დიოქსინის ხსნარებში, რაიმე სხვა წონასწორობის არარსებობაზე, გარდა წარმოდგენილისა. დისოციაციის კონსტანტების გათვლებისთვის აუცილებელი წყლის იონური მაჩვენებლების სიდიდეების მნიშვნელობები აღებულია ნაშრომიდან [62].

წყალ-დიოქსინის არეში დიჰიდრაზიდის გატიტვრის მრუდების მიხედვითაცწარმოქმნის მრუდზე ფორმის შუაში გადახრის წერტილის არ არსებობა მეტყველებს მცირე განსხვავებებია შემდგომი დისოციაციისას.



ნახ. 1 მალონმჟავის დიჰიდრაზიდის(L) წყალი - დიოქსანი (DO) სისტემაში ბიერუმის ფუნქციის (pH) pH-ზე დამოკიდებულება: 1. $C_1=8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $CLK_3 = 4.2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $C_{DO}=0.23 \text{ მოლ წილი}$; 2. $C_1=8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $C_{HCl} = 4.2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $C_{DO}=0.55 \text{ მოლ.წილი}$, $T=298 \text{ K}$

დიჰიდრაზიდის მოლეკულური და პროტონირებული ფორმების ფრაქციული განაწილების pH - დამოკიდებულებით, წყალ-დიოქსინის არეში ჩანს, რომ მალონმჟავის დიჰიდრაზიდის დიპროტონირებული ფორმის (H_2L^{2+}) დაგროვების წილი დიოქსანის კონცენტრაციის შესწავლილ დიაპაზონში მერყეობს 0,33 - 0,96 ინტერვალში და დიოქსანის ზრდასთან ერთად იზრდება. HL^+ ფორმისთვის დაგროვების წილი შეადგენს 0,33 - 0,74-ს; ხოლო L მოლეკულური ფორმისთვის ორგანული გამხსნელის მთელ კონცენტრაციულ ინტერვალში დაგროვების წილი უმნიშვნელოდ იცვლება 0,82 - 0,95 ზღვარში.



ნახ. 2 მალონმჟავის დიჰიდრაზიდი (L) - წყალი - დიოქსანი (0,17 მოლი/წილი) სისტემაში პროტონირებული და მოლეკულური ფორმების წილობრივი განაწილების დიაგრამა: $C_1 = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $C_{\text{HCl}} = 4,2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $T = 298 \text{ K}$

ცხრილის მონაცემებიდან გამომდინარეობს, რომ დიჰიდრაზიდის pKa-სიდიდის დამოკიდებულება დიოქსანის შემცველობაზე ატარებს ექსტრემალურ ხასიათს. ექსტრემუმი მოდის დიოქსანის შემცველობაზე ~0,12 - 0,17 მოლური წილი. მსგავსი დამოკიდებულება დაფიქსირდა ბენზონმჟავას მონოჰიდრაზიდების დაბენზონ მჟავას ჩანაცვლებულელებში და ასევე ადიპინის მჟავის დიჰიდრაზიდების აპროტონურ დიპოლარულ გამხსნელთა წყალხსნარებში [63-67].

დიოქსანის კონცენტრაციის გაზრდით მალონმჟავის დიჰიდრაზიდის პროტონირებული ფორმები მათ წყალხსნართან შედარებით, ხდებიან უფრო ძლიერი მჟავები დიოქსანის ~0,45 მოლური წილი კონცენტრაციის ჩათვლით; შემდეგ პროტონირებული ფორმების მჟავა თვისებები იკლებს და დიოქსანის შემცველობისას ~0,55 მოლური წილი, ისინი ხდებიან უფრო სუსტი მჟავები შესაბამისად, მათ წყალხსნართან შედარებით. ცხრილში წარმოდგენილია, ასევე, ადიპინის მჟავას დიჰიდრაზიდის პროტონირებული ფორმების დისოციაციის კონსტანტები [68].

ადიპინმჟავის დიჰიდრაზიდის პროტონირებული ფორმები დიოქსანის წყალხსნარებში წარმოადგენენ უფრო სუსტ მჟავებს, ვიდრე მალონის მჟავის დიჰიდრაზიდის შესაბამისი ფორმები. ეს უკანასკნელი თვისობრივად ემთხვევა ნახშირბადოვანი რადიკალის ელექტროდონორულ

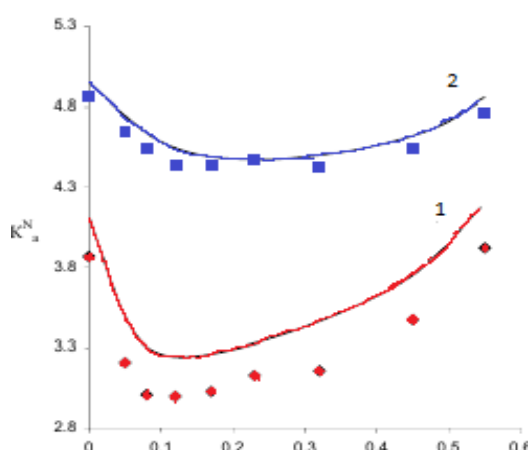
თვისებებს. ნახშირბადოვანი ჯაჭვის სიგრძის გაზრდა იწვევს აზტის დონორულ ატომებზე ელექტრონული სიმკვრივის გაზრდას.

სხვადასხვა გამხსნელებში დიჰიდრაზიდების პროტონირებული ფორმების მჟავა თვისებების შედარებისთვის ექსპერიმენტულად განსაზღვრულია მნიშვნელობები pK_{a1} და pK_{a2} , მოლური წილების შკალით, „უნიტარული კონსტანტები“ [69, 70].

ცხრილი 2 მალონმჟავას დიჰიდრაზიდების პროტონირებული ფორმების წყალი-დიოქსანიდი არეში დისოციაციის კონსტანტები მოლური წილის შკალაზე(298 K)

pK_a^N	დიოქსანის შემცველობა, მოლური წილი								
	0	0.05	0.08	0.12	0.17	0.23	0.32	0.45	0.55
$pK_{a1} \pm 0.04$	3.86	3.21	3.01	3.00	3.03	3.13	3.16	3.47	3.92
$pK_{a2} \pm 0.01$	4.86	4.65	4.54	4.44	4.44	4.47	4.43	4.54	4.77

ცხრილის მონაცემების თანახმად დიჰიდრაზიდის პროტონირებული ფორმების მჟავა თვისებები, გამოსახული შკალით მოლი/წილი, იმეორებენ დამოკიდებულებას მოლური შკალით. დიოქსანთა წყალხსნარებში ორგანული დანამატის გაზრდით 0,23 - 0,32 მოლი, პროტონირებული ფორმების მჟავა თვისებები იზრდება, ხოლო დიოქსანის კონცენტრაციის კიდევ უფრო გაზრდით კატიონური მჟავების ძალა მცირდება.



ნახ. 3 დისოციაციის კონსტანტის დამოკიდებულება დიოქსანის შემცველობაზე მოლურ წილში (γ): 1. pK_{a1} ; 2. $pK_{H_2O}^{N_{a2}}$

დისოციაციის კონსტანტის სიდიდეზე გამხსნელის გავლენის სრული წარმოდგენა შესაძლებელია მაშინ, როდესაც ცნობილია დისოციაციის პროცესის ყველა სოლვატაციის თერმოდინამიკური მახასიათებლები. ვინაიდან ლიტერატურაში არ არის ასეთი მონაცემები წყალი - დიოქსანის არეში დიჰიდრაზიდის პროტონირებული და მოლეკულური ფორმებისთვის, საინტერესო იყო წყლიდან დიოქსანის ხსნარში თავისუფალი ენერგიების გადატანის ცვლილებათა შეფასება ზემოთ მოყვანილი წონასწორობებისთვის (1) და (2).

$$\Delta_{\text{r}}G = \Delta G_{\text{s}} - \Delta G_{\text{H}_2\text{O}} = 5.69 (\text{pK}_{\text{s}}^{\text{N}} - \text{pK}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{N}}),$$

$$\Delta_{\text{r}}G(\text{HL}^+) - \Delta_{\text{r}}G(\text{L}) = \Delta_{\text{r}}G(\text{H}^+) - \Delta_{\text{r}}G,$$

$$\Delta_{\text{r}}G(\text{H}_2\text{L}^{2+}) - \Delta_{\text{r}}G(\text{HL}^+) = \Delta_{\text{r}}G(\text{H}^+) - \Delta_{\text{r}}G.$$

სადაც, $\text{pK}_{\text{a}}^{\text{N}}$ და $\text{pK}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{N}}$ - დიჰიდრაზიდის (შკალა მოლური წილი) პროტონირებული ფორმების დისოციაციის კონსტანტების მაჩვენებელია დიოქსანიწყალი და წყალხსნარში, შესაბამისად:

$\Delta_{\text{N}}G(\text{H}^+)$ - წყლიდან წყალი - დიოქსანის ხსნარში პროტონის გადატანისას თავისუფალი ენერგიის ცვლილება (შკალა მოლიური წილი) [70].

შედეგები მოყვანილია ცხრილში.

ცხრილი 3 მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის პროტონირებული ფორმების დისოციაციის პროცესის სოლვატაციის მახასიათებლები

	$\Delta_{\text{r}}G \pm 0.2$ კჯ/მოლ							
	დიოქსანის შემცველობა, მოლური წილი							
	0.05	0.08	0.12	0.17	0.23	0.32	0.45	0.55
$\Delta_{\text{r}}G$ (1)	-3.7	-4.8	-4.9	-4.7	-4.2	-4.0	-2.2	0.3
$\Delta_{\text{r}}G$ (2)	-1.2	-1.8	-2.4	-2.4	-2.2	-2.4	-1.8	-0.5
$\Delta_{\text{r}}G(\text{H}^+)$	-5.2	-7.1	-8.3	-8.1	-6.7	-4.1	-1.34	1.2
$[\Delta_{\text{r}}G(\text{H}_2\text{L}^{2+} - \Delta_{\text{r}}G(\text{HL}^+))$	-1.5	-2.3	-3.4	-3.4	-2.5	-0.1	0.9	0.9
$[\Delta_{\text{r}}G(\text{HL}^+ - \Delta_{\text{r}}G(\text{L}))$	-4.0	-5.3	-5.9	-5.7	-4.5	-1.7	0.5	1.7

ცხრილის მონაცემებიდან შეიძლება გამომჟღავნდეს ერთნაირი კანონზომიერებები ტოლობათა ცვლილებებში: $[\Delta_{\text{r}}G(\text{H}_2\text{L}^{2+} - \Delta_{\text{r}}G(\text{HL}^+))$ და

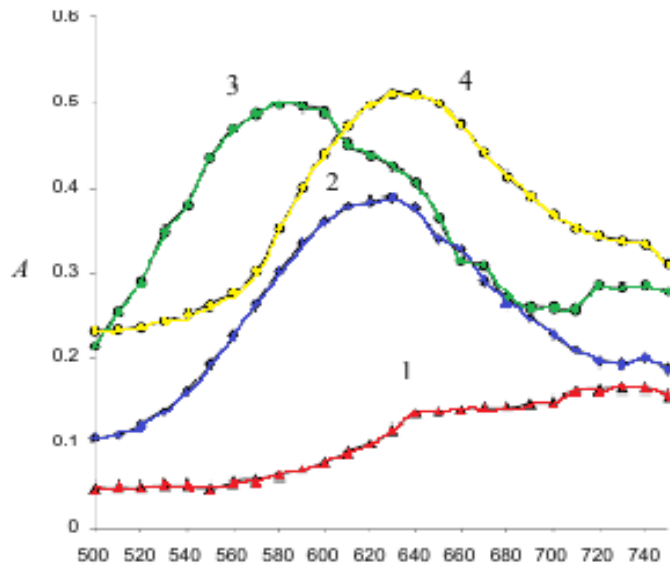
$[\Delta_r G(HL^+) - \Delta_r G(L)]$. ამ სხვაობებს/ტოლობს გააჩნიათ ექსტრემალური დამოკიდებულება დიოქსანის შედგენილობის სიდიდესა და პროტონის გადატანის თავისუფალი ენერჯის სიდიდეს შორის. ექსტრემუმი მოდის ორგანული გამხსნელის ნაერთის შედგენილობაზე. ორგანული გამხსნელის კონცენტრაციულ ინტერვალში 0,05 - 0,32 მოლური წილი, სხვაობებს აქვთ უარყოფითი მნიშვნელობები, სადაც შეიმჩნევა თვისებების უმრავლესობის ადიტიურობისგან გადახრა სხვაობებს აქვთ უარყოფითი მნიშვნელობები, რაც ადასტურებს დიჰიდრაზიდის დიპროტონირებული ფორმების (H_2L^{2+}) სოლვატაციის ენერჯის დიდ სიჭარბეზე მონოპროტონირებულ ფორმებთან (HL^+) მოლეკულურ ფორმებთან (L) შედარებით, დიოქსანის მაღალი კონცენტრაციის შემთხვევაში (0,45 - 0,55 მოლური წილი) ამ სხვაობათა მნიშვნელობები დადებითია. დიჰიდრაზიდის პროტონირებული ფორმების სოლვატაციის ზრდა, გაძლიერება ორგანული გამხსნელების კონცენტრაციის ზრდასთან ერთად (0,23 მოლური წილის ჩათვლით) კორელაციას არ განიცდის $pK_a - \gamma$ -ზე დამოკიდებულებით.

დიჰიდრაზიდის დისოციაციის კონსტანტებზე დიოქსანის გავლენის შესახებ უფრო დეტალური მსჯელობისთვის, აუცილებელია მონაცემები მოლეკულური და თერმოდინამიკური ფორმების თავისუფალი ენერჯის თერმოდინამიკური მნიშვნელობების წყალიდან დიოქსანის წყალხსნარში.

რადგან მსგავსი ცნობები ლიტერატურაში არ არის, დიჰიდრაზიდის პროტონირებული ფორმების დისოციაციის კონსტანტას მონახული მონაცემები წინამდებარე/აღნიშნულ სამუშაოში გამოყენებულ იქნა მალონმჟავის დიჰიდრაზიდთან ნიკელ(II)-ის კომპლექსნაერთების მდგრადობის კონსტანტას გასათვლელად, წყალი - დიოქსანის არეში.

მალონმჟავის დიჰიდრაზიდთან ნიკელ(II)-ის კომპლექსწარმოქმნა შესწავლილ იქნა pH-მეტრიის და სპექტროფოტომეტრიის მეთოდებით. ყველა საკვლევი სისტემისთვის დარეგისტრირებული იყო ხსნარების შთანთქმის სპექტრები მეტალთა და მჟავათა დიჰიდრაზიდების იონთა

მუდმივი კონცენტრაციებით დიოქსანის წყალხსნარებში, დიოქსანის შემცველობით 0.05; 0.08; 0.12; 0.17; 0.23; 0,32; 0,45 მოლური წილი.



ნახ. 4 ნიკელ(II) იონების და მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის (L)წყალი - დიოქსანების ხსნართა შთანთქმის სპექტრები (0.12 მოლური წილი დიოქსანი):

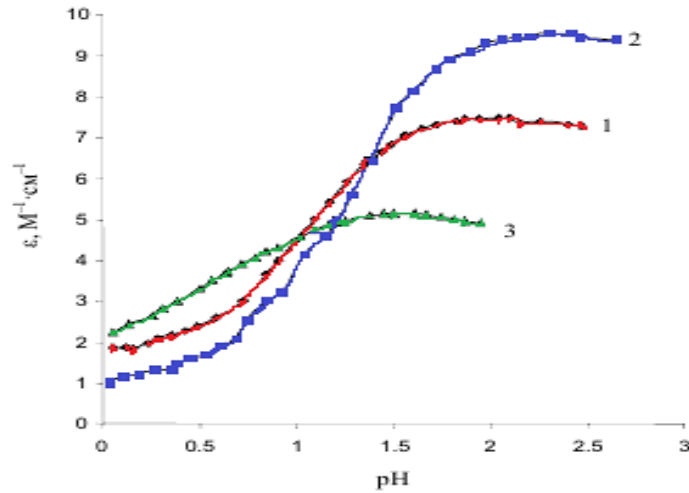
1. $C_{Ni^{2+}} = 2.49 \cdot 10^{-2} M$; 2. $C_{Ni^{2+}} = 2.49 \cdot 10^{-2} M$, $C_L = 2.7 \cdot 10^{-2} M$;
 3. $C_{Ni^{2+}} = 2.50 \cdot 10^{-2} M$, $C_L = 5.4 \cdot 10^{-2} M$; 4. $C_{Ni^{2+}} = 5.54 \cdot 10^{-2} M$, $C_L = 2.7 \cdot 10^{-2} M$;
 $T = 298 K$; A - ხსნარის ოპტიკური სიმკვრივე

ნახაზზე 4-ზე ნაჩვენებია შთანთქმის სპექტრები, მალონმჟავას დიჰიდრაზიდთან ნიკელ(II)-ის წყალი - დიოქსანის ხსნარების, ჰიდრაზიდების განსხვავებული/სხვადასხვა კონცენტრაციების და pH-ის 3-5 მნიშვნელობების პირობებში, რაც იქმნებოდა შეყვანილი კომპონენტების ხარჯზე.

ნიკელ(II)-ის იონთა ხსნარში დიჰიდრაზიდის შეყვანა იწვევს ოპტიკური სიმკვრივის ზრდას და შთანთქმის ზოლის მაქსიმუმის ცვლილებას, რაც მიუთითებს კომპლექსური ნაერთების წარმოქმნაზე. კომპლექსწარმოქმნელის და ლიგანდის კონცენტრაციათა სერიული კვლევებისთვის თითოეულ/ყოველ წყალი- ორგანული გამხსნელის ხსნარში შერჩეული იყო თანაფარდობები: 1 : 1; 1 : 2 და 2 : 1.

წყალი - დიოქსანის ხსნარების, რომელიც შეიცავს ნიკელ(II)-ისმჟავათა დიჰიდრაზიდებს, შთანთქმის სპექტრებიდან შერჩეულია ტალღის სიგრძე-

ები, რომელთა დროსაც იქნა გაზომილი ხსნარების ოპტიკური სიმკვრივეები მჟავათა დიჰიდრაზიდების კონცენტრაციებზე დამოკიდებულებით.

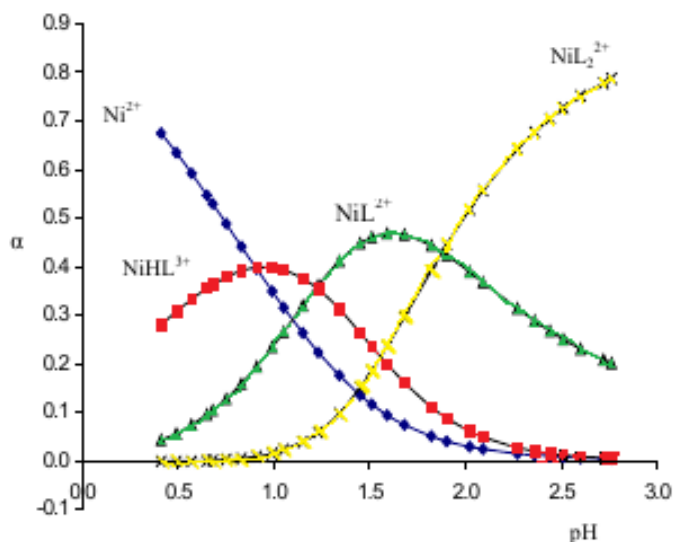


ნახ. 5 ნიკელ(II) იონების და მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის (L) წყალი - დიოქსანების ხსნართა pH-ის ექსტინციისკოეფიციენტზე (ϵ) დამოკიდებულება (0.32 მოლიური წილი დიოქსანი): 1. $C_{Ni^{2+}} = 1.94 \cdot 10^{-2} M$, $C_L = 2.0 \cdot 10^{-2} M$; $\lambda = 620$ ნმ; 2. $C_{Ni^{2+}} = 9.43 \cdot 10^{-2} M$, $C_L = 2.0 \cdot 10^{-2} M$; $\lambda = 605$ ნმ; 3. $C_{Ni^{2+}} = 4.06 \cdot 10^{-2} M$, $C_L = 2.0 \cdot 10^{-2} M$; $\lambda = 635$ ნმ

ნახაზზე 5-ზე წარმოდგენილია მაგალითები ექსტინციის კოეფიციენტთა (ϵ) დამოკიდებულება ნიკელ(II)-ის ხსნარის pH-ზე მალონმჟავის დიჰიდრაზიდის თანაობისას. მსგავსი დამოკიდებულებებით წყალი - დიოქსანი ხსნარებში დიჰიდრაზიდის პროტონირებული ფორმები დისოციაციის კონსტანტების გამოყენებით გათვლილი იქნა შედგენილობა და კომპლექსწარმოქმნის კონსტანტები პროგრამით CPESPP.

აღმოჩენილია, რომ წყალი - დიოქსანთა ხსნარებში თანაფარდობით მეტალი : ლიგანდი = 1:1,1:2 და 2: 1 ნიკელი(II) წარმოქმნის ხუთ კომპლექსს: $Ni(LH)^{3+}$, NiL^{2+} , Ni_2L^{4+} , $Ni_2L_2^{4+}$, NiL_2^{2+} . დიჰიდრაზიდების პოლიდენტატური ბუნება მონოჰიდრაზიდებისგან განსხვავებით ვლინდება პროტონირებული - $(NiLH)^{3+}$ და დიმერული - $(Ni_2L)^{4+}$ და $(Ni_2L_2)^{4+}$ კომპლექსების წარმოქმნაში [71].

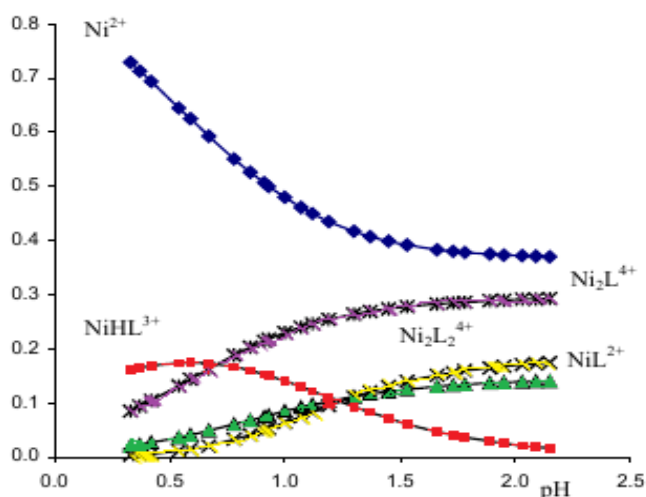
რაც შეეხება კომპლექსწარმოქმნის განაწილების დიაგრამების მაგალითები მოყვანილია ქვემოთ მოყვანილ ნახაზებზე.



ნახ. 6 კომპლექსწარმოქმნის წილობრივი განაწილების დიაგრამები სისტემისთვის Ni(II)-მალონჟავის დიჰიდრაზიდი (L)-წყალი-დიოქსანი.

$$C_{Ni^{2+}}=9,42 \cdot 10^{-3} \text{ M. } C_1=2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

მალონჟავის დიჰიდრაზიდთან კომპლექსური ფორმების, კომპლექსწარმოქმნის დაგროვების, განაწილების მაქსიმალურ წილებს შეადგენს 0,64 - $Ni(LH)^{3+}$, 0,51 - NiL^{2+} , 0,40 - Ni_2L^{4+} , 0,58 - $Ni_2L_2^{4+}$, 0,92 - NiL_2^{2+} , რაც საშუალებას იძლევა საიმედოდ განვსაზღვროთ მათი მდგრადობის კონსტანტები.



ნახ. 7 კომპლექსწარმოქმნის წილობრივი განაწილების დიაგრამები სისტემისთვის Ni(II)-მალონჟავის დიჰიდრაზიდი (L)-წყალი-დიოქსანი.

$$C_{Ni^{2+}}=9,42 \cdot 10^{-3} \text{ M. } C_1=2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

მსგავსი დაგროვების მაქსიმალური წილები დამახასიათებელი აგრეთვე ანალოგიური შედგენილობის კომპლექსნაერთებისთვის.

ცხრილი 4 ნიკელ(II)-ის მალონმჟავის და ადიპინის მჟავის დიჰიდრაზიდთან კომპლექსური ნაერთების მდგრადობის კონსტანტები (298 K)

	lgK ± 0.10							
	დიოქსანის შემცველობა, მოლური წილი							
	0	0.05	0.08	0.12	0.17	0.23	0.32	0.45
$Ni^{2+} + LH + Ni(LH)^{3+}$	2.52	2.52	2.56	2.64	2.69	2.74	2.75	2.89
	3.13	3.19	3.22	3.28	3.36	3.46	-	-
$Ni^{2+} + L + Ni(H)^{2+}$	3.49	3.60	3.79	3.95	4.09	4.34	4.55	4.97
	4.00	4.20	4.64	4.88	5.05	5.37	-	-
$Ni^{2+} + 2LNi(L)_2^{2+}$	6.40	6.58	6.97	7.21	7.50	7.78	8.11	8.88
	7.08	7.45	7.92	8.09	8.38	8.68	-	-
$2Ni^{2+} + 2LH + Ni_2(L)_2^{4+}$	9.18	9.47	9.58	9.78	10.03	10.28	11.14	11.65
	10.22	10.58	10.85	11.39	11.88	12.34	-	-
$2Ni^{2+} + LNi_2(L)^{4+}$	5.53	5.68	5.77	5.83	5.87	6.04	6.39	-
	6.34	6.41	6.59	6.64	6.78	6.38	-	-

ცხრილში მოცემულია დამახასიათებელი დაგროვების მაქსიმალური წილები ანალოგიური შედგენილობის კომპლექსნაერთებისთვის სხვა კარბონმჟავათა კომპლექსისწარმოქმნისას. მაგ., ადიპინის მჟავას დიჰიდრაზიდთან კომპლექსის ფორმებისას.

დიოქსანის კონცენტრაციის გაზრდით მალონმჟავის დიჰიდრაზიდების ხსნადობა მნიშვნელოვნად მცირდება, რაც არ იძლევა წყალ-დიოქსანის არეში ნიკელ(II)-ის კომპლექსწარმოქმნის პროცესების შესწავლის საშუალებას, შესაბამისად 0.32 და 0,55 მოლური წილი დიოქსანის შედგენილობით.

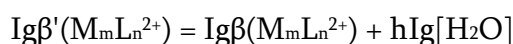
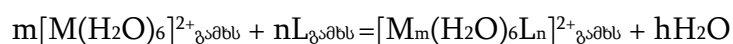
წყალ-დიოქსანის არეში დიოქსანის 0,45 მოლური წილი კონცენტრაციისას დიმერული ფორმა - Ni_2L^{4+} მალონმჟავის დიჰიდრაზიდთან, განსაზღვრულია დიდი ცდომილებით და ამიტომ მისი წარმოქმნის კონსტანტა არ არის მოყვანილი ცხრილში. რაც შეეხება ასხვა მჟავათა დიმერული ფორმების დაგროვების წილები მცირეა, ამიტომ მდგრადობის კონსტანტები განსაზღვრულია ძალიან დიდი ცდომილებით.

როგორც ცხრილიდან ჩანს, მჟავათა დიჰიდრაზიდებთან პროტონირებული ფორმების - Ni(LH)³⁺ კომპლექსთა მდგრადობა შესამჩნევად დაბალია, ვიდრე დეპროტონირებული ფორმის - NiL²⁺. ეს ფაქტი შეიძლება ახსნილი იქნას ლიგანდის დენტატობის ცვლილებით; უფრო დეტალურად, მეორე ჰიდრაზიდული ფრაგმენტის აზოტის ბოლო ატომის მეტალთან შესაძლო კოორდინაციით; ასევე პირველი ჰიდრაზიდული ფრაგმენტის ნაკლები ფუძიანობით [72].

ლიგანდის მეორე ჰიდრაზიდული აზოტის ატომის კოორდინაციაზე მიანიშნებს ექსტინციის კოეფიციენტთა უფრო მაღალი მნიშვნელობები NiL²⁺-სთვის Ni(LH)³⁺-სთან შედარებით.

ცხრილში მოყვანილი მნიშვნელობები გვამლევს საშუალებას შედარებულ იქნას Ni(II)-ის მალონმჟავის და სხვა მჟავების კომპლექსთა მდგრადობა. აღსანიშნავია, რომ მალონმჟავის დიჰიდრაზიდთან კომპლექსური ნაერთების მდგრადობა მთლიანობაში დაბალია, ვიდრე სხვა მჟავის დიჰიდრაზიდთა კომპლექსნაერთების. კომპლექსურ ნაერთთა მდგრადობის შემცირების მიზეზი დაკავშირებულია ნახშირწყალბადთა რადიკალების ელექტრონულ თვისებებთან (რადიკალის ჯაჭვის შემცირება იწვევს აზოტის ატომზე ელექტრონული სიმკვრივის შემცირებას).

ნიკელ(II)-ის კომპლექსთა მდგრადობის კონსტანტების გამხსნელის შედგელობის მიმართ შედარებისას, აღმოჩნდა რომ ეს მნიშვნელობები ყველა ფორმის კომპლექსებისთვის მნიშვნელოვნად იზრდება დიოქსანის კონცენტრაციის ზრდასთან ერთად, რაც შეიძლება აიხსნას ნიკელ(II)-ის იონის დეჰიდრატაციით რეაქციის მიმდინარეობისას:



სადაც,

$I_{\beta'}$ გათვლილი კონსტანტთა მნიშვნელობები დიოქსანის 0,17 - 0,23 მოლური წილიჩათვლით შედგენილობით:



$h = 3$ ფორმისთვის NiL^{2+} ;

$h = 4$ ფორმებისთვის Ni_2L^{2+} და NiL_2^{2+} .

$I_{g\beta'}$ რჩება პრაქტიკულად უცვლელი. ეს ფაქტი ადასტურებს კომპლექსწარმომქმნელის პერესოლვატაციის არ არსებობას ორგანული გამხსნელის მოცემულ კონცენტრაციაში [73].

$I_{g\beta'}$ მოყვანილი მნიშვნელობების მუდმივობა თანხვედრაშია ასევე მოსაზრებასთან, რომ მოლეკულური და პროტონირებულ ფორმებისთვის თავისუფალი ენერგიების გადატანა წყლიდან წყალი - დიოქსანის ხსნარში გამხსნელი სუსტად არის დამოკიდებული სარეაქციო არის შედგენილობაზე, დიოქსანის შემცველობის 0,17 - 0,23 მოლიური წილის ჩათვლით. ამ კომპლექსნაერთის ფორმებისთვის დიოქსანის მაღალი შემცველობისას, $>0,17 - 0,23$ მოლური წილი, $I_{g\beta'}$ -ის გათვლილი მნიშვნელობები მოსალოდნელთან შედარებით დაბალია, მხოლოდ დეჰიდრატაციის რეაქციის გათვალისწინებით. ეს ფაქტი შეიძლება მივაკუთვნოთ პერესოლვატაციის ეფექტს, ანუ არა მარტო წყლის, არამედ დიოქსანის მოლეკულის მეტალთან შესაძლო კოორდინაციას [74].

ნიკელ(II)-ის მჟავათა დიჰიდრაზიდებთან კომპლექსნაერთების საფეხურებრივად მდგრადობის კონსტანტების მნიშვნელობების განხილვისას, მალონმჟავის დიჰიდრაზიდთან კონცენტრაციულ ინტერვალში 0 - 0,17 მოლური წილი, ნიკელ(II)-ის მონო- და ბის-კომპლექსთა მდგრადობის კონსტანტათა თანაფარდობა სხვა მჟავის დიჰიდრაზიდთან შედარებით, ახლოსაა სტატისტიკური ფაქტორის თეორიულ მნიშვნელობებთან ლიგანდების ბიდენტატური კოორდინაციისას, ლიგანდების $I_{gK1/K2} = 0,68$ [73].

ეს მდგომარეობა საშუალებას იძლევა უგულვებელვყოთ სტერული განზიდვა ორ ლიგანდს და დიოქსანის მოლეკულას შორის ნიკელ(II)-ის კოორდინაციულ სფეროში და შეესაბამება 1,4-დიოქსანის სუსტ კოორდინაციულ უნარს [74].

დიოქსანის მაღალი კონცენტრაციისას, >0.23 მოლური წილი, ნიკელ(II)-ის მალონმჟავის დიჰიდრაზიდთანმონო- და ბის- კომპლექსების საფეხურებრივი მდგრადობის კონსტანტების ლოგარიტმების თანაფარდობა ასევე დამოკიდებულია სარეაქციო არის შედგენილობაზე, რაც შეიძლება იყოს სტერული გადახრის მტკიცებულება ორ ლიგანდსა და დიოქსანის მოლეკულებს შორის ლიგანდების სოლვატურ გარსებში და ნიკელ(II)-ის საკოორდინაციო სფეროში. ასეთი დასკვნა მოითხოვს ლიგანდის თერმოდინამიკური მახასიათებლების ცოდნას.

ამრიგად, სხვადასხვალიგანდიანი კომპლექსის წარმოქმნის შესაძლებლობა არსებობს ყოველთვის, თუ ხსნარში არის კომპლექს-წარმომქმნელი - მეტალის იონი, და ორი სხვადასხვა ლიგანდი. ამიტომ, წონასწორულ სისტემების ფარგლებში სხვადასხვალიგანდიანი კომპლექსების წარმოქმნა წესია, ვიდრე გამონაკლისი.

2. ექსპერიმენტული ნაწილი

2.1. გამოსავალი ნივთიერებები და კვლევის მეთოდები

2.1. 1. გამოსავალი (საწყისი) ნივთიერებების გასუფთავება და მომზადება სინთეზისთვის

გამოსავალ ნივთიერებებად გამოყენებულ იქნა კობალტის (II), ნიკელის(II), სპილენძის(II), მანგანუმის(II) და რკინის(II) ქლორიდები, ნიტრატები და სულფატები, ასევე კალიუმის როდანიდი, რომლებიც შეესაბამებოდა მარკას “ქ.ს. - ქიმიურად სუფთა”. ყველა მყარი ნივთიერებების გასუფთავებას ვახდენდით გადაკრისტალებით [75-80].

გამხსნელებად გამოყენებული იქნა ეთანოლი, მეთანოლი, დიმეთილფორმამიდი - DMFA, დიმეთილსულფოქსიდი - DMSO, დიმეთილაცეტამიდი - DMAA, აცეტონი და ბენზოლი; გამხსნელებს ვასუფთავებდით ლიტერატურაში აღწერილი მეთოდის შესაბამისად [82-85].

ასევე გამოსავალ (საწყის) ნივთიერებად, ორგანულ ლიგანდად გამოყენებულ იქნა მალონის მჟავას დიჰიდრაზიდი (L). აღნიშნული ნივთიერების ხსნადობის დადგენის მიზნით შესწავლილ იქნა ხსნადობა წყალში და სხვადასხვა ორგანულ გამხსნელში. სინთეზისა და კვლევის ჩასატარებლად შერჩეულ იქნა ეთანოლი, წყალი და ეთანოლ-წყალხსნარი [86-92].

2.1.3. თერმოგრაფული ანალიზი

სინთეზირებული კოორდინაციული ნაერთების შესწავლილ იქნა თერმული ანალიზით. თერმული ანალიზი მოიცავს მეთოდების ჯგუფს, რომელშიც ნივთიერების ესა თუ ის ფიზიკური თვისება ან მასში მიმდინარე ფიზიკურ-ქიმიური პროცესები განისაზღვრება როგორც ტემპერატურის

ფუნქცია ტემპერატურის პროგრამული ზემოქმედების პირობებში და განპირობებულია ასეთ პირობებში სითბოს გამოყოფით ან შთანთქმით.

თერმული ანალიზის ძირითადი მეთოდებია:

- ✓ დინამიური თერმოგრაფიმეტრია, TG
- ✓ დიფერენციალური თერმული ანალიზი, DTA

თერმოგრაფიმეტრია (Termogravimetry, TG). მეთოდი, როცა ტემპერატურის პროგრამული ზემოქმედებით გახურების ან გაცივებისას, ნივთიერების მასის ცვლილება რეგისტრირდება, როგორც ტემპერატურის ან დროის ფუნქცია. მრუდი წარმოადგენს თერმოგრაფიმეტრულ (TG) მრუდს. მასა გადაიზომება ორდინატაზე ზემოდან ქვემოთ, დრო (t) ან ტემპერატურა (T) - აბსცისაზე მარცხნიდან მარჯვნივ.

თერმოგრაფიმეტრია წარმოებულით (Derivative thermogravimetry, DTG). მეთოდი საშუალებას იძლევა მიღებულ იქნას თერმოგრაფიმეტრული მრუდის პირველი წარმოებული დროსთან ან ტემპერატურასთან. ჩანაწერი წარმოადგენს თერმოგრაფიმეტრული მრუდის წარმოებულს. წარმოებული გადაიზომება ორდინატა ღერძზე, ხოლო დრო (t) ან ტემპერატურა (T) - აბსცისაზე მარცხნიდან მარჯვნივ.

დიფერენციალური თერმული ანალიზი (Differential thermal analysis, DTA). მეთოდი, რომლის დროსაც ნივთიერების და ეტალონის ტემპერატურათა სხვაობა რეგისტრირდება როგორც ტემპერატურის და დროის ფუნქცია. საკვლევი ნივთიერება და ეტალონი ერთნაირ ტემპერატურულ გარემოში ხურდებიან ან ცივდებიან რეგულირებული სიჩქარით. ჩანაწერი წარმოადგენს DTA მრუდს. ტემპერატურათა სხვაობა (T) ეგზოთერმული რეაქციისთვის გადაიზომება ორდინატაზე ქვემოდან ზემოთ, ხოლო ზემოდან ქვემოთ ენდოთერმული რეაქციისათვის, დრო (t) ან ტემპერატურა (T) - აბსცისაზე მარცხნიდან მარჯვნივ.



ნახ. 8 „NETSCH STA 2500 REQULUS“ მარკის თერმული ანალიზატორი

თერმოგრაფიკული მეთოდი საშუალებას იძლევა ერთი და იმავე ნიმუშისთვის ჩაიწეროს ოთხი მრუდი: ტემპერატურის ცვლილების (T), მასის ცვლილების (TG), აგრეთვე შესაბამისი დიფერენციალური DTA და DTC მრუდები. აბსცისათა ღერძზე გადაზომილია ტემპერატურა 100 °C ინტერვალით, ხოლო ორდინატა ღერძზე მასის ცვლილება %-ში, 10 % ინტერვალით. თერმოგრამა გვიჩვენებს საკვლევი ნივთიერების 500 °C-მდე გახურების დროს გამოვლენილ თერმულ ეფექტებს და ამავე ნივთიერების მასის დანაკარგის დროს [93].

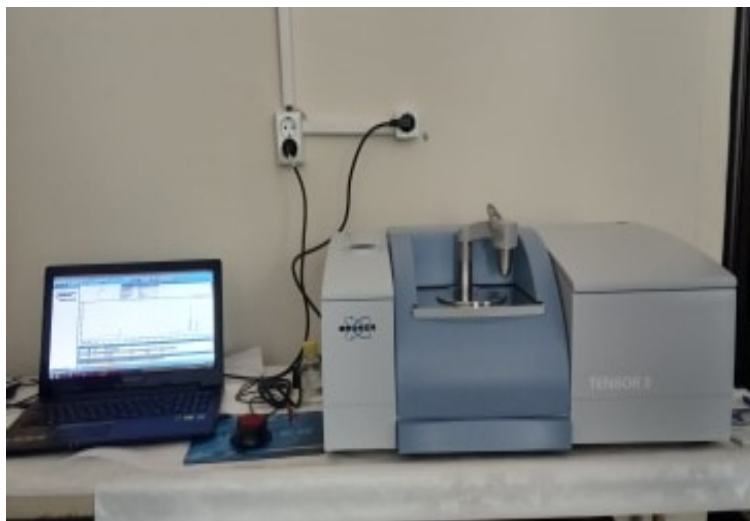
მიღებული კომპლექსნაერთების თერმოგრაფული კვლევა ხდებოდა „Netsch STA 2500 REQULUS“ მარკის თერმულ ანალიზატორზე.

ანალიზის პროცესი სრულად ავტომატიზირებულია და იმართება კომპიუტერის დახმარებით, მონაცემები კი კომპიუტერის დისკლეიზე ფიქსირდება ავტომატურად. რაც შეეხება ანალიზის შედეგებს, დამუშავებულია პროგრამით Proteus.

2.1.4. შთანთქმის იწ სპექტრები

ორგანული ლიგანდის მალონმჟავას დიჰიდრაზიდა და მის საფუძველზე სინთეზირებული კოორდინაციული ნაერთების შთანთქმის

იწ სპექტრები ჩაწერილია FTIR ფურიე გარდაქმნის იწ სპექტრომეტრით „TENSOR II, გაზომვის სიზუსტე $0,5 \text{ სმ}^{-1}$, დიაპაზონი $400 - 4000 \text{ სმ}^{-1}$. ჩვეულებრივ გამოყენებულ იქნე ნიმუშის ვაზელინის ზეთში პოლიკრისტალური ნიმუშების გასრესვის მეთოდიკა. შეძლებისდაგვარად შთანთქმა ვაზელინის ზეთის კომპენსირდებოდა. სპექტრების ჩაიწერა $400 - 4000 \text{ სმ}^{-1}$ უბანში [94].



ნახ. 9 FTIR ფურიე გარდაქმნის იწ სპექტრომეტრი „TENSOR II“

2.1.5. კვანტურ-ქიმიური გამოთვლები

თეორიული გათვლები - ელექტრონული სტრუქტურისა და კომპლექსურმოქმნის უნარის კვლევა ჩატარებულ ნახევრადემპირიული კვანტურ-ქიმიური მეთოდით AM1. პროგრამა ახორციელებს ახალი თაობის AM1 (Austin Model 1) [CS MOPAC-is (Chem 3D Ultra-version 8.03) საშუალებით]. ატომური ორბიტალების წრფივი კომბინაციები, აოწკ - მოლეკულური ორბიტალები, მოაოწკ ორატომიანი დიფერენციალური გადაფარვის ეარყოფაზე - ოდგუ დაფუძნებული [95,96].

აღნიშნული მეთოდი საშუალებას იძლევა გამოთვლილ იქნას გეომეტრია სრული ენერგიის გამოყენებით შიდა კოორდინაციის გრადიენტზე, ფლექტერის მეთოდის ჩარჩოში [97, 98].

შრომაში მოცემულია ნახევრადემპირიულ კვანტურ-ქიმიურ გამოთვლის სქემა - საწყისი მონაცემების მომზადების დეტალები და მიღებული შედეგების ინტერპრეტაციის რეკომენდაციები [99, 100].

ორგანული მოლეკულების და სინთეზირებული კოორდინაციული ნაერთების კვანტურ-ქიმიური მეთოდით კვლევა საშუალება იძლევა თეორიულად გამოვლენილ იქნას მეტალ-კომპლექსწარმოქმნელთან კოორდინაციული შესაძლებლობები, ანუ ის დონორული ატომები, რომლებმაც შესაძლებელია წარმოქმნან მეტალებთან კოორდინაციული (დონორულ-აქცეპტორული) ბმა; ამასთანავე სხვადასხვა ენერგეტიკული, ელექტრონული და სტრუქტურული მახასიათებლები - წრმოქმნის სითბო, ელექტრონების ენერგია, ბირთვების განზიდვის ენერგია, იონიზაციის პოტენციალი, შევსებული მოლეკულური ორბიტალების რაოდენობა და სხვა.

გარდა ამისა ნახევრადემპირიული კვანტურ-ქიმიური მეთოდით AM1 შესაძლებლობას იძლევა დადგენილ იქნეს კომპლექსწარმოქმნაზე როგორც აირის, ასევე სხვადასხვა გამხსნელის (წყალი, ეთანოლი, აცეტონი, დიმეთილფორმამიდი, დიმეთილსულფოქსიდი, ჰექსანი და სხვა.) გავლენა. გამოთვლები წარმოქმნის სითბოს, დიპოლურ მომენტს, ეფექტურ მუხტებს ატომებზე, ელექტრონულ სიმკვრივეს ატომებზე, ელექტრონების განაწილებას ატომურ ორბიტალებზე მნიშვნელობების მონაცემებს იძლევა.

ყოველივე ეს კი შესაძლებელს ხდის გათვლების შედეგად მიღებული სიდიდეები შედარებულ იქნას აირად ფაზაში მიღებულ ანალოგიურ სიდიდეებთან და მიღებული გარკვეული დასკვნების შედეგად გამოითქვას ვარაუდი ლითონებთან ორგანული მოლეკულების (ლიგანდების) კომპლექსწარმოქმნის ყველაზე ხელსაყრელი მექანიზმის შესახებ.

ამ მონაცემებზე დაყრდნობით შესაძლებელია რთული ნაერთების აღნაგობის პროგნოზირება და სავარაუდოდ სინთეზისთვის ხელსაყრელი პირობების (გამხსნელის) შერჩევა.

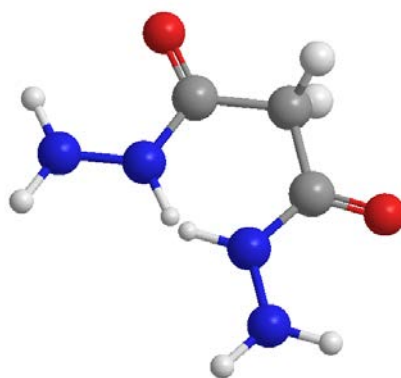
ყველა გამოთვლა ჩატარებულია ივ.ჯავახიშვილის სახელმწიფო უნივერსიტეტის რ.აგლაძის სახელობის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტის არაორგანული ნაერთების ფიზიკა-ქიმიის ლაბორატორიაში, ჯგუფთან ერთად.

3. კვლევის შედეგები და მათი განსჯა

3.1. მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის შესწავლა კვანტურ-ქიმიური ნახევრადემპირიული მეთოდით

ჰიდრაზიდები პერსპექტიულ აზოტშემცველ ლიგანდებს წარმოადგენენ ისეთი ახალი კოორდინაციული ნაერთების სინთეზისთვის, რომლებსაც წინასწარ განსაზღვრული სპეციფიკური, უნიკალური თვისებები და ფართო პრაქტიკული გამოყენება ექნებათ.

კარბონმჟავათა ჰიდრაზიდები შეიცავენ ატომთა ერთ ან რამდენიმე დაჯგუფებას CONHNH_2 ან CONHNH , რომლებშიც ბიოლოგიური თვალსაზრისით მნიშვნელოვანია $\text{O} = \text{C} - \text{NH}$ - ფრაგმენტი. ორგანულ რადიკალში პეპტიდური დაჯგუფების არსებობა, რომელიც კავშირშია ჰიდრაზიდთა მოლეკულებში ჰიდრაზიდულ დაჯგუფებასთან, მნიშვნელოვანია. ეს გარემოება საშუალებას იძლევა აიხსნას ჰიდრაზიდების ბიოლოგიური და ფიზიოლოგიური აქტივობა, მათი ფსიქოტროპული, სიმსივნის საწინააღმდეგო, ტუბერკულოზის საწინააღმდეგო და სხვა ბაქტერიციდული თვისებები.



ნახ. 10 მალონმჟავას დიჰიდრაზიდი

ზემოთ თქმულიდან გამომდინარე, ჩვენს მიერ შერჩეული ჰიდრაზიდის - მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის მოლეკულის კვლევა განსაკუთრებით საინტერესოა, რადგან ის შეიცავს ორ ჰიდრაზიდულ ნაშთს,

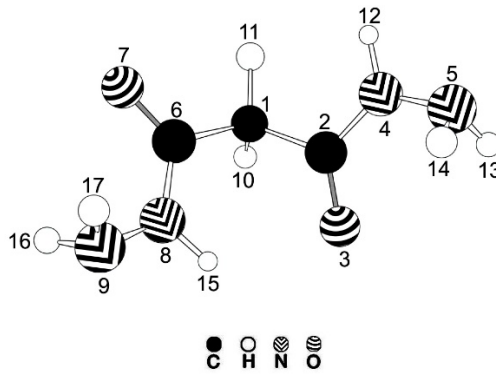
რაც ერთფუძიანი მჟავების ჰიდრაზიდებთან შედარებით, ზრდის მის კოორდინაციულ შესაძლებლობებს.

მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის მოლეკულის კომპლექსწარმოქმნისას და დიმერიზაციისას ელექტრონული აღნაგობის, სტრუქტურული, ენერგეტიკული და სპექტრალური მახასიათებლები როგორც აირადი მდგომარეობისთვის, ასევე სხვადასხვა გამხსნელებში, შესწავლილ იქნა ნახევრადემპირიული ქვანტურ-ქიმიური მეთოდით AM1, რაც საშუალებას იძლევა შედარებით სწრაფად გამოკვლეულ იქნას კოორდინაციული ბმის და წყალბადური ბმის წარმოქმნის ენერგეტიკა, ასევე დადგენილ იქნას მათი გავლენა მოლეკულის სპექტრალურ თვისებებზე.

შერჩეული ლიგანდების მოლეკულური სტრუქტურის ოპტიმიზაციის შემდეგ განვსაზღვრეთ მათი ენერგეტიკული და გეომეტრიული მახასიათებლები, ატომებზე ეფექტური მუხტები და ელექტრონული დასახლება ატომურ ორბიტალებზე (ელექტრონული სიმკვრივე).

3.1. 1. მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის მოლეკულის კვანტურ-ქიმიური კვლევა AM1 მეთოდით სხვადასხვა გამხსნელებში

ნახევრადემპირიული ქვანტურ-ქიმიური მეთოდით AM1 გამოთვლილ იქნა მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის მოლეკულის ენერგეტიკული, გეომეტრიული და სტრუქტურული მახასიათებლები როგორც აირადი მდგომარეობისთვის, ასევე სხვადასხვა გამხსნელებში, ასე მაგ., წყალი, ეთანოლი, მეთანოლი, დიმეთილსულფოქსიდი, აცეტონი, ქლოროფორმი და ჰექსანი, რომლებიც, თავის მხრივ, სხვადასხვა დიელექტრიკული შეღწევადობით ხასიათდებიან. ამასთანავე ელექტრონული სტრუქტურის მიხედვით დადაგენილ იქნა გამხსნელის გავლენა ლითონებთან მისი კომპლექსწარმოქმნის უნარზე.



ნახ. 11 მალონმჟავას დიჰიდრაზიდი მოლეკულაში ატომების განაწილება და ნუმერაცია

გარდა ამისა გათვლების შედეგები საშუალებას იძლევა სასურველი კოორდინაციული ნაერთების სინთეზის პროცესის პროგნოზირების/წინასწარ დაგეგმვის, ანუ სხვანაირად შესაძლებელია შერჩეულ იქნას დამხსნელი აღებული ორგანული მოლეკულისთვის - ლიგანდისთვის.

მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის მოლეკულის დიმერიზაციის და კომპლექსწარმოქმნის შესწავლისას განხილულ იქნა თეორიული მოდელი, სადაც გათვალისწინებულ იქნა ურთიერთქმედების სხვადასხვა შესაძლო ვარიანტები.

შერჩეული ორგანული ლიგანდის - მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის მოლეკულური სტრუქტურის ოპტიმიზაციის შემდეგ განვსაზღვრულ იქნა მათი ენერგეტიკული და გეომეტრიული მახასიათებლები, ატომებზე ეფექტური მუხტები და ელექტრონული დასახლება ატომურ ორბიტალებზე (ელექტრონული სიმკვრივე).

ჟანგბადის ატომის მეშვეობით კოორდინაციული ან წყალბადური ბმის წარმოქმნისას, CO ბმის რიგი მცირდება და უმნიშვნელოდ იზრდება CN ბმის რიგი, და ამავდროულად ბირთვებს შორისი მანძილების სიდიდეები იცვლება ბმის რიგის საპირისპიროდ. აზოტის ატომის მეშვეობით დიმერიზაციას ან კომპლექსწარმოქმნას მიყვავართ CN ბმის რიგის შემცირებასთან. სისტემაში ირღვევა დაჭიმულობა, აზოტის ატომი მონაწილეობს წყალბადური ბმის წარმოქმნაში. π - სისტემით

ურთიერთქმედება საკმაოდ მნიშვნელოვნად ცვლის ლიგანდის აღნაგობას. CO ბმის სიგრძე მცირდება, ყველა დანარჩენი კი იზრდება. ყოველივე ეს გავლენას ახდენს CO ბმის რიგის ზრდაზე სხვა დანარჩენი ბმების რიგის შემცირებაზე.

როგორც ცხრილი 1 - ის მონაცემებიდან ჩანს, წარმოქმნის სითბო (ΔH , კჯ/მოლი), როგორც აირში - 154.891კჯ/მოლი, ასევე ყველა გამხსნელში, უარყოფითია (-236.649 კჯ/მოლი ÷ -227.432 კჯ/მოლი). მისი ყველაზე დაბალი მნიშვნელობა გვხვდება ჰექსანში - 191.553კჯ/მოლი. აქედან გამომდინარე შეიძლება დავასკვნათ, რომ სხვადასხვა გამხსნელის გავლენით მოლეკულის მდგრადობა შესამჩნევად იზრდება.

რაც შეეხება დიპოლურ მომენტებს, ცხრილი 1 - ის მონაცემების ანალიზის მიხედვით - წყალში, დიმეთილსულფოქსიდიში, ეთანოლსა და მეთანოლში დაახლოებით ერთნაირი მონაცემებია დაფიქსირებული, რაც შეიძლება აიხსნას, ანუ მიუთითებს დამატებითი ინდუცირებული მომენტის წარმოქმნაზე.

ცხრილი 5 გამხსნელების წარმოქმნის სითბოს, კჯ/მოლი ΔH და დიპოლური მომენტების, დეზაი, μ , D ზოგიერთი მნიშვნელოვანი მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის მოლეკულაში გამოთვლილი ნახევარემპირიული კვანტურ-ქიმიური AM1 მეთოდით

N	გამხსნელი	წარმოქმნის სითბო, კჯ/მოლი ΔH	დიპოლური მომენტი, დეზაი μ , D
1	აირი	-154.891	10.660
2	H ₂ O, წყალი	-236.649	10.380
3	C ₂ H ₆ SO, დიმეთილსულფოქსიდი (დმსო)	-234.140	10.296
4	CH ₃ OH, მეთანოლი	-230.764	10.187
5	C ₂ H ₅ OH, ეთანოლი	-227.432	10.071
6	(CH ₃) ₂ CO, აცეტონი	-227.591	9.462
7	CHCl ₃ , ქლოროფორმი	-229.870	2.593
8	C ₆ H ₁₂ , ჰექსანი	-191.553	2.054

აღსანიშნავია ისიც, რომ რაც უფრო მაღალია დიპოლური მომენტის მნიშვნელობა, ასე მაგ., (წყალი - $\mu = 10.380$; მეთანოლი - $\mu = 10.296$; დიმეთილსულფოქსიდი - $\mu = 10.187$), შესაბამისად მოლეკულის მდგრადობაც უფრო დიდია.

მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის მოლეკულის წრფივ და კუთხურ პარამეტრებზე გამხსნელების გავლენაზე მიუთითებს ატომთშორისი მანძილების და სავალენტო კუთხეების სხვადასხვაობა, ცხრილი 6.

ცხრილი 6 ატომთა შორის სავალენტო კუთხეების ზოგიერთი მნიშვნელობები მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის მოლეკულაში გამოთვლილი ნახევარემპირიული კვანტურ-ქიმიური AM1 მეთოდით

N	სავალენტო კუთხე	გამხსნელი							
		აირი	H ₂ O, წყალი	C ₂ H ₆ SO დმსო	CH ₃ OH მეთანოლი	C ₂ H ₅ OH ეთანოლი	(CH ₃) ₂ C აცეტონი	CHCl ₃ ,ქლოროფორმი	C ₆ H ₁₂ , ჰექსანი
1	C(1)-C(2)-O(3)	121.48	123.89	123.908	123.954	123.92	123.56	121.24	121.36
2	C(1)-C(2)-N(4)	117.79	116.09	116.05	116.04	116.00	116.24	118.04	117.92
3	C(2)-N(4)-N(5)	126.08	126.12	126.08	126.11	126.04	126.02	126.04	125.99
4	C(2)-C(1)-C(6)	111.67	112.98	112.95	113.00	113.00	113.02	112.31	112.06
5	N(1)-C(6)-O(7)	120.77	123.23	123.24	123.28	123.27	123.11	120.24	120.48
6	C(1)-C(6)-N(8)	117.52	115.17	115.13	115.10	115.06	115.39	118.46	117.99
7	N(1)-C(6)-O(7)	125.59	123.61	123.58	123.59	123.55	123.58	125.68	125.54
8	C(2)-C(1)-H(10)	107.62	108.63	108.61	108.61	108.56	107.95	107.64	107.58
9	C(2)-C(1)-H(11)	112.80	109.48	109.46	109.46	109.45	109.85	112.51	112.69
10	C(2)-N(4)-H(12)	120.56	120.34	120.33	120.37	120.32	120.01	120.32	120.40
11	N(4)-N(5)-H(13)	108.99	109.24	109.24	109.23	109.25	109.32	109.41	109.09
12	N(4)-N(5)-H(14)	109.33	109.42	109.42	109.41	109.43	109.54	109.37	109.50
13	C(6)-N(8)-H(15)	119.81	118.99	118.99	119.00	118.97	118.86	119.16	119.40
14	N(8)-N(9)-H(16)	108.73	108.87	108.87	108.86	108.86	108.49	108.85	108.74
15	N(8)-N(9)-H(17)	109.67	107.97	107.99	107.98	107.98	107.62	110.00	109.87

როგორც ცხრილი 6 - ის მონაცემები აჩვენებს, სავალენტო კუთხეები C(1)–C(2)–O(3); C(2)–N(4)–N(5); N(1)–C(6)–O(7) და N(1)–C(6)–O(7) ძირითადად 120-122° -ის ფარგლებშია, რაც მიუთითებს იმაზე, რომ ატომები C(6) და C(2) იმყოფებიან ძირითადად sp^2 ჰიბრიდიზირებულ მდგომარეობაში. რაც შეეხება აღნიშნული კუთხეების მნიშვნელობებს ყველა გამსხნელისათვის თითქმის ერთნაირი მნიშვნელობები აქვთ, განსხვავებები მათ შორის უმნიშვნელოა.

ნახევრადემპირირული ქვანტურ-ქიმიური მეთოდით AM1 მალონ-მჟავას დიჰიდრაზიდის მოლეკულისთვის გამოთვლილია აგრეთვე ბმის სიგრძეები და ბმის რიგის სიდიდეები, მონაცემბო მოცემულია ცხრილი 3 - ში. 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 ზღვრებშია. მოლეკულაში ორი ჰიდრაზიდული ჯგუფების ჟანგბადის ატომების - O(7) და O(3) და აზოტის ატომების - N(4) და N(5), N(8) და N(9) მეზობელ ატომებთან ბმის სიგრძეები და სავალენტო კუთხეები მიუთითობს მათ sp^2 ჰიბრიდულ მდგომარეობაზე.

ატომური ორბიტალების ელექტრონებით დასახლება და ელექტრონული სიმკვრივის განაწილება ატომებზე (ცხრილი 4), აჩვენებს, რომ ისეთ ატომებზე, როგორცაა მაგ. ორივე კარბონილის ჯგუფის ჟანგბადის ატომები O(7) და O(3), ნებისმიერი განხილული გამსხნელისთვის, ელექტრონული სიმკვრივე ყველგან მაღალია, დაახლოებით 6500 - 6.515-ის ფარგლებში. თუმცა, უნდა აღინიშნოს, რომ ყველაზე მაღალ მნიშვნელობას წყალში აღწევს 6.383, შემდეგ კი დიმეთილსულფოქსიდში - 6.517, მეთანოლში - 6.511 და ეთანოლში - 6.507.

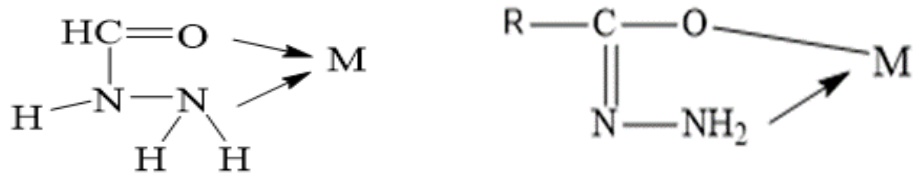
აღნიშნული ატომებისთვის ელექტრონული წყვილი, გათვლის მონაცემების თანახმად (ცხრილი 4) განლაგებულია sp ჰიბრიდულ ორბიტალებზე და მკვეთრად გამოხატული s -ბუნება აქვს. შესაბამისად,

შესაძლებელია, რომ კარბონილის ჯგუფის ჟანგბადის ატომები O(7) და O(3), დონორულ ატომად მოგვევლინოს, ანუ პოტენციურად ელექტრონოდონორულ ატომებს წარმოადგენენ და მეტალ-კომპლექსწარმომქმნელს შესაძლოა დაუკავშირდეს კოორდინაციული ბმით,

ატომებზე ფარდობითი მუხტების სიდიდეთა ანალიზი გვიჩვენებს, ატომთა ორბიტალების ელექტრონული დასახლება გვიჩვენებს, რომ ამ ატომებს შეუძლიათ მეტალის ატომებთან σ - ბმის წარმოქმნა დონორულ-აქცეპტორული მექანიზმით

ორი ჰიდრაზიდული დაჯგუფების აზოტის ატომების N(4) და N(5), N(8) და N(9) ელექტრონული სიმკვირივის და ატომური ორბიტალების ელექტრონებით დასახლების შედარებას ვახდენთ ცხრილი 4 - ის მონაცემების მიხედვით. როგორც გათვლის მონაცემები აჩვენებს, ამ პარამეტრებს შორის განსხვავება აღნიშნული ატომებისთვის მკვეთრად განსხვავებული არაა, თუმცა, NH_2 დაჯგუფების აზოტის ატომის შედარება NH აზოტის ატომთან გვიჩვენებს, რომ ამ უკანასკნელის ელექტრონული სიმკვირივე მცირედ ნაკლებია ყველა გამხსნელში.

მიუხედავად ამისა, სავარაუდოდ, კოორდინაციული ბმის წარმოქმნა მეტალ-კომპლექსწარმომქმნელთან უფრო მეტად NH_2 -ის აზოტის ატომითაა შესაძლებელი, რადგან, თუ გავითვალისწინებთ ჟანგბადის ატომების კოორდინაციის უნარსაც, ასეთ შემთხვევაში შესაძლებელია ხუთწევრიანი მეტალოციკლების წარმოქმნა, სადაც მალონმჟავას დიჰიდრაზიდი კეტონური ან ენოლური ფორმით კოორდინირებს:



ამრიგად, მოლეკულაში რამოდენიმე პოტენციურად ელექტრონოდონორული ატომია, რის გამოც ის გვევლინება, როგორც ბიდენტატური ლიგანდი.

ცხრილი 7 ატომთაშორისი ბმის სიგრძის (R_{ij}) და ბმის რიგის (P_{ij}) ზოგიერთი მნიშვნელობები მალონის მჟავას დიჰიდრაზიდის მოლეკულაში გამოთვლილი ნახევარემპირიული კვანტურ-ქიმიური AM1 მეთოდით

N	ატომთაშორისი ბმა		გამხსნელი							
			აირი	H ₂ O, წყალი	C ₂ H ₆ SO, დმსო	CH ₃ OH, მეთან ოლი	C ₂ H ₅ OH, ეთანოლი	(CH ₃) ₂ CO, აცეტონი	CHCl ₃ , კლორო- ფორმი	C ₆ H ₁₂ , ჰექსანი
1	C(1)-C(2)	სიგრძე, $\overset{\circ}{A}$	1.514	1.510	1.510	1.510	1.510	1.510	1.512	1.513
		რიგი	0.921	0.937	0.937	0.936	0.936	0.935	0.926	0.924
2	C(2)-O(3)	სიგრძე, $\overset{\circ}{A}$	1.250	1.258	1.257	1.257	1.256	1.256	1.258	1.253
		რიგი	1.728	1.629	0.633	1.637	1.642	1.644	1.645	1.690
3	C(2)-N(4)	სიგრძე, $\overset{\circ}{A}$	1.387	1.383	1.383	1.383	1.384	1.384	1.379	1.384
		რიგი	1.101	1.157	1.155	1.152	1.148	1.147	1.160	1.127
4	N(4)-N(5)	სიგრძე, $\overset{\circ}{A}$	1.357	1.358	1.359	1.358	1.358	1.358	1.358	1.358
		რიგი	0.987	0.986	0.986	0.986	0.9860	0.986	0.986	0.986
5	C(1)-C(6)	სიგრძე, $\overset{\circ}{A}$	1.517	1.514	1.514	1.514	1.514	1.513	1.514	1.516
		რიგი	0.914	0.934	0.934	0.933	0.933	0.933	0.924	0.918
6	C(6)-O(7)	სიგრძე, $\overset{\circ}{A}$	1.248	1.258	1.258	1.257	1.256	1.257	1.256	1.252
		რიგი	1.740	1.615	1.620	1.625	1.631	1.631	1.653	1.700
7	C(6)-N(8)	სიგრძე, $\overset{\circ}{A}$	1.387	1.379	1.379	1.379	1.380	1.381	1.381	1.385
		რიგი	1.106	1.185	1.182	1.178	1.174	1.173	1.154	1.128
8	N(8)-N(9)	სიგრძე, $\overset{\circ}{A}$	1.357	1.367	1.368	1.368	1.367	1.369	1.359	1.358
		რიგი	0.990	0.971	0.971	0.971	0.971	0.969	0.988	0.989
9	C(1)-H(10)	სიგრძე, $\overset{\circ}{A}$	1.124	1.128	1.128	1.127	1.127	1.127	1.127	1.126
		რიგი	0.943	0.926	0.927	0.927	0.928	0.930	0.931	0.937
10	C(1)-H(11)	სიგრძე, $\overset{\circ}{A}$	1.122	1.128	1.128	1.128	1.128	1.128	1.124	1.123
		რიგი	0.957	0.931	0.932	0.932	0.933	0.932	0.951	0.954
11	N(4)-H(12)	სიგრძე, $\overset{\circ}{A}$	0.999	1.005	1.004	1.004	1.004	1.004	1.003	1.001
		რიგი	0.879	0.860	0.861	0.861	0.862	0.862	0.865	0.872
N	ატომთაშორისი ბმა		აირი	H ₂ O, წყალი	C ₂ H ₆ SO, დმსო	CH ₃ OH, მეთან ოლი	C ₂ H ₅ OH, ეთანოლი	(CH ₃) ₂ CO, აცეტონი	CHCl ₃ , კლორო- ფორმი	C ₆ H ₁₂ , ჰექსანი

						ოლი				
12	N(5)-H(13)	სიგრძე, $\overset{\circ}{\text{A}}$	1.016	1.017	1.017	1.017	1.017	1.017	1.016	1.016
		რიგი	0.954	0.945	0.945	0.945	0.946	0.946	0.947	0.951
13	N(5)-H(14)	სიგრძე, $\overset{\circ}{\text{A}}$	1.017	1.016	1.016	1.016	1.016	1.017	1.016	1.016
		რიგი	0.954	0.945	0.945	0.945	0.946	0.945	0.947	0.950
14	N(8)-H(15)	სიგრძე, $\overset{\circ}{\text{A}}$	1.004	1.005	1.005	1.005	1.004	1.004	1.007	1.006
		რიგი	0.866	0.863	0.864	0.865	0.865	0.867	0.861	0.863
15	N(9)-H(16)	სიგრძე, $\overset{\circ}{\text{A}}$	1.016	1.017	1.017	1.016	1.017	1.017	1.016	1.016
		რიგი	0.955	0.946	0.946	0.946	0.946	0.947	0.948	0.952
16	N(9)-H(17)	სიგრძე, $\overset{\circ}{\text{A}}$	1.016	1.016	1.016	1.015	1.016	1.017	1.016	1.016
		რიგი	0.954	0.944	0.944	0.945	0.945	0.946	0.946	0.950

ამის გამო მას შეუძლია d- და f- მეტალებთან წარმოქმნას კოორდინაციული ნაერთები ხუთწევრიანი ციკლის სახით.

ენოლური ფორმის არსებობის შესაძლებლობაზე შეგვიძლია ვიმსჯელოთ როგორც ლიტერატურული მონაცემებით, ასევე გათვლების შედეგებითაც - H(15) და H(12) წყალბადის ატომებზე ელექტრონების დეფიციტის და მაღალი დადებითი მუხტის მიხედვით.

ცხრილი 8 გამხსნელების დიელექტრიკული შეღწევადობის (ϵ), ატომებზე მუხტების (q), ელექტრონული სიმკვრივის და ატომურ ორბიტალებზე ელექტრონული განაწილების (s, p) ზოგიერთი მნიშვნელობები მალონის მჟავას დიჰიდრაზიდის მოლეკულაში გამოთვლილი ნახევარემპირიული კვანტურ-ქიმიური AM1 მეთოდით

N	გამხსნელი	ატომი	ატომზე მუხტი	ატომზე ელექტრონების სიმკვრივე	n	ელექტრონების განაწილება ორბიტალებზე			
						nS	nP _x	nP _y	nP _z
1	აირი	C(1)	-0.205	4.205	2	1.228	0.924	1.061	0.991
		C(2)	0.285	3.715	2	1.230	0.891	0.841	0.752
		O(3)	-0.383	6.383	2	1.918	1.678	1.298	1.489
		N(4)	-0.335	5.335	2	1.467	1.031	1.075	1.762
		N(5)	-0.171	5.171	2	1.633	0.905	1.540	1.093

		C(6)	0.283	3.717	2	1.227	0.830	0.805	0.855
		O(7)	-0.370	6.370	2	1.918	1.290	1.583	1.580
		N(8)	-0.334	5.334	2	1.473	1.412	1.206	1.242
		N(9)	-0.170	5.170	2	1.633	1.255	1.325	0.956
		H(10)	0.146	0.854	1	0.854			
		H(11)	0.136	0.864	1	0.864			
		H(12)	0.261	0.739	1	0.739			
		H(13)	0.147	0.853	1	0.853			
		H(14)	0.145	0.855	1	0.855			
		H(15)	0.280	0.720	1	0.720			
		H(16)	0.145	0.855	1	0.855			
		H(17)	0.140	0.860	1	0.860			
2	H ₂ O, წყალი	C(1)	-0.223	4.223	2	1.227	0.919	0.970	1.107
		C(2)	0.358	3.642	2	1.223	0.891	0.823	0.705
		O(3)	-0.515	6.515	2	1.914	1.665	1.361	1.575
		N(4)	-0.329	5.329	2	1.470	1.033	1.088	1.738
		N(5)	-0.247	5.247	2	1.629	0.920	1.568	1.130
		C(6)	0.371	3.629	2	1.215	0.798	0.891	0.724
		O(7)	-0.521	6.521	2	1.914	1.644	1.389	1.575
		N(8)	-0.327	5.327	2	1.469	1.056	1.104	1.698
		N(9)	-0.261	5.261	2	1.632	1.095	1.003	1.531
		H(10)	0.188	0.812	1	0.812			
		H(11)	0.181	0.819	1	0.819			
		H(12)	0.299	0.701	1	0.701			
		H(13)	0.180	0.820	1	0.820			
		H(14)	0.179	0.821	1	0.821			
		H(15)	0.289	0.711	1	0.711			
		H(16)	0.177	0.823	1	0.823			
		H(17)	0.200	0.800	1	0.800			
		3	C ₂ H ₆ SO, დმსო	C(1)	-0.223	4.223	2	1.227	0.920
C(2)	0.357			3.643	2	1.223	0.891	0.823	0.706
O(3)	-0.511			6.511	2	1.914	1.664	1.361	1.572
N(4)	-0.330			5.330	2	1.470	1.033	1.088	1.740
N(5)	-0.246			5.246	2	1.629	0.920	1.568	1.130
C(6)	0.370			3.630	2	1.215	0.798	0.891	0.725
O(7)	-0.517			6.517	2	1.914	1.642	1.380	1.573
N(8)	-0.328			5.328	2	1.469	1.057	1.103	1.700
N(9)	-0.260			5.260	2	1.632	1.095	1.002	1.531
H(10)	0.187			0.813	1	0.813			
H(11)	0.180			0.820	1	0.820			
H(12)	0.298			0.702	1	0.702			

		H(13)	0.179	0.821	1	0.821			
		H(14)	0.179	0.821	1	0.821			
		H(15)	0.288	0.712	1	0.712			
		H(16)	0.177	0.823	1	0.823			
		H(17)	0.199	0.801	1	0.801			
4	C ₁ H ₅ OH, მეთანოლი	C(1)	-0.222	4.222	2	1.227	0.920	0.970	1.105
		C(2)	0.356	3.644	2	1.223	0.890	0.823	0.707
		O(3)	-0.507	6.507	2	1.914	1.663	1.360	1.569
		N(4)	-0.332	5.332	2	1.470	1.033	1.088	1.741
		N(5)	-0.245	5.245	2	1.629	0.919	1.567	1.129
		C(6)	0.369	3.631	2	1.215	0.798	0.891	0.726
		O(7)	-0.511	6.511	2	1.914	1.642	1.386	1.569
		N(8)	-0.330	5.330	2	1.469	1.057	1.103	1.702
		N(9)	-0.258	5.258	2	1.532	1.093	1.002	1.531
		H(10)	0.186	0.814	1	0.814			
		H(11)	0.179	0.821	1	0.821			
		H(12)	0.297	0.703	1	0.703			
		H(13)	0.179	0.821	1	0.821			
		H(14)	0.178	0.822	1	0.822			
		H(15)	0.287	0.713	1	0.713			
		H(16)	0.176	0.824	1	0.824			
		H(17)	0.198	0.802	1	0.802			
5	C ₂ H ₅ OH, ეთანოლი	C(1)	-0.222	4.222	2	1.227	0.921	0.971	1.103
		C(2)	0.355	3.645	2	1.223	0.890	0.823	0.708
		O(3)	-0.502	6.502	2	1.914	1.663	1.359	1.566
		N(4)	-0.333	5.333	2	1.470	1.033	1.087	1.743
		N(5)	-0.244	5.244	2	1.629	0.920	1.567	1.128
		C(6)	0.368	3.632	2	1.215	0.798	0.891	0.727
		O(7)	-0.505	6.505	2	1.914	0.642	1.385	1.565
		N(8)	-0.332	5.332	2	1.469	1.057	1.103	1.704
		N(9)	-0.256	5.256	2	1.632	1.091	1.001	1.531
		H(10)	0.184	0.816	1	0.816			
		H(11)	0.177	0.823	1	0.823			
		H(12)	0.296	0.704	1	0.704			
		H(13)	0.178	0.822	1	0.822			
		H(14)	0.178	0.822	1	0.822			
		H(15)	0.285	0.715	1	0.715			
		H(16)	0.175	0.825	1	0.825			
		H(17)	0.196	0.804	1	0.804			
6	(CH ₃) ₂ CO, აცეტონი	C(1)	-0.222	4.222	2	1.227	0.922	0.973	1.100
		C(2)	0.353	3.647	2	1.223	0.890	0.825	0.709

		O(3)	-0.499	6.499	2	1.914	1.668	1.354	1.564
		N(4)	-0.332	5.332	2	1.469	1.032	1.087	1.744
		N(5)	-0.243	5.243	2	1.628	0.919	1.568	1.128
		C(6)	0.364	3.636	2	1.215	0.801	0.882	0.738
		O(7)	-0.504	6.504	2	1.914	1.644	1.414	1.532
		N(8)	-0.332	5.332	2	1.472	1.062	1.151	1.647
		N(9)	-0.255	5.255	2	1.636	1.066	0.999	1.554
		H(10)	0.182	0.818	1	0.818			
		H(11)	0.178	0.822	1	0.822			
		H(12)	0.295	0.705	1	0.705			
		H(13)	0.178	0.822	1	0.822			
		H(14)	0.178	0.822	1	0.822			
		H(15)	0.287	0.713	1	0.713			
		H(16)	0.179	0.821	1	0.821			
		H(17)	0.194	0.806	1	0.806			
7	CHCl ₃ , ქლოროფორმი	C(1)	-0.212	4.212	2	1.229	0.915	1.070	0.998
		C(2)	0.326	3.674	2	1.227	0.891	0.833	0.723
		O(3)	-0.481	6.481	2	1.916	1.696	1.314	1.555
		N(4)	-0.317	5.317	2	1.467	1.031	1.086	1.734
		N(5)	-0.228	5.228	2	1.630	0.912	1.565	1.122
		C(6)	0.331	3.669	2	1.226	0.809	0.796	0.837
		O(7)	-0.481	6.481	2	1.916	1.337	1.667	1.560
		N(8)	-0.314	5.314	2	1.477	1.401	1.149	1.287
		N(9)	-0.229	5.229	2	1.629	1.255	1.351	0.994
		H(10)	0.177	0.823	1	0.823			
7	CHCl ₃ , ქლოროფორმი	H(11)	0.158	0.842	1	0.842			
		H(12)	0.289	0.711	1	0.711			
		H(13)	0.172	0.828	1	0.828			
		H(14)	0.174	0.826	1	0.826			
		H(15)	0.290	0.710	1	0.710			
		H(16)	0.175	0.825	1	0.825			
		H(17)	0.168	0.832	1	0.832			
8	C ₆ H ₁₂ , ჰექსანი	C(1)	-0.208	4.208	2	1.229	0.920	1.064	0.995
		C(2)	0.305	3.695	2	1.229	0.891	0.838	0.737
		O(3)	-0.429	6.429	2	1.917	1.687	1.306	1.520
		N(4)	-0.327	5.327	2	1.468	1.031	1.080	1.749
		N(5)	-0.201	5.201	2	1.631	0.909	1.553	1.108
		C(6)	0.306	3.694	2	1.227	0.820	0.801	0.847
		O(7)	-0.422	6.422	2	1.917	1.313	1.634	1.558
		N(8)	-0.324	5.324	2	1.476	1.405	1.169	1.274
		N(9)	-0.201	5.201	2	1.631	1.261	1.333	0.976

	H(10)	0.161	0.839	1	0.839			
	H(11)	0.146	0.854	1	0.854			
	H(12)	0.274	0.726	1	0.726			
	H(13)	0.161	0.839	1	0.839			
	H(14)	0.160	0.840	1	0.840			
	H(15)	0.285	0.715	1	0.715			
	H(16)	0.161	0.839	1	0.839			
	H(17)	0.154	0.846	1	0.846			

თუ შევაჯამებთ გათვლების შედეგებს, შეგვიძლია დავასკვნათ, რომ მალონმჟავას დიჰიდრაზიდი შეიძლება მოგვევლინოს როგორც ბიდენტატური, ასევე ტეტრადენტატური ლიგანდის სახით. ამ თვალსაზრისით ეს მოლეკულა საინტერესოა, როგორც ჰომოლითონური, ასევე ჰეტეროლითონური კომპლექსნაერთების მისაღებად.

კვანტური-ქიმიური გათვლების შედეგების მიხედვით - ელექტრონული სტრუქტურის მიხედვით დადაგენილია გავლენა ლითონებთან მისი კომპლექსწარმოქმნის უნარზე. გამოვლენილია, რომ თეორიულად, ყველაზე საუკეთესო გარემო ახალი კოორდინაციული ნაერთების სინთეზის ჩასატარებლად არის დიმეთილფორმამიდი [101-102].

3. 2. ზოგიერთ ბიოლითონებთან მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის ჰეტერომეტალური კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი და მათი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები

აზოტმემცველმა ლიგანდებმა ყურადღება მიიქცის სხვადასხვა მეტალმემცველი კოორდინაციული ნაერთების დასასინთეზებლად. დასინთეზებულია როგორც კლასიკური ტიპის ხელატური, ისე კატიონ-ანიონური კოორდინაციული ნაერთები, რომელთაც საინტერესო სტრუქტურა და თვისებები აღმოაჩნდა. ამის გათვალისწინებით, პერსპექტიულია და აქტუალურია გაფართოვდეს აზოტმემცველი

დიფუნქციური ნაერთების სინთეზი კვლევა და კოორდინაციულ ქიმიაში და სხვა დარგ მათში გამოყენების შესაძლებლობები [103].

გარდა ამისა, ერთ-ერთ მნიშვნელოვან მიმართულებად კოორდინაციული ქიმიის განვითარებაში წარმოადგენს სხვადასხვა (ბიმეტალურ, შერეულმეტალთა, სხვადასხვა სახელიანი) ბიომეტალებთან სხვადასხვა/შერეულ აციდოლიგანდებიანი კომპლექსური ნაერთების სინთეზი და კვლევა.

ჩვენი კვლევის მიზანს წარმოადგენდა მალონმჟავას დიჰიდრაზიდთან ჰეტერომეტალური კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი.

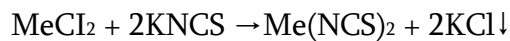
ლიტერატურაში მრავლადაა აღწერილია მეტალთა კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი მალონმჟავას დიჰიდრაზიდებთან. თუმცა, ცნობები მალონმჟავას დიჰიდრაზიდებთან ჰეტერომეტალური და შერეულ ლიგანდიანი კომპლექსნაერთების შესახებ მწირია. ამის გათვალისწინებით, სინთეზისთვის შევარჩიეთ გარდამავალი ტიპის მეტალები: კობალტი, ნიკელი, სპილენძი, რკინა, მანგანუმი; ხოლო აციდოლიგანდებად ქლორიდ, სულფატ-, ნიტრატ-, თიოციანატ-იონები.

მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის, როგორც ლიგანდის გამოყენება საინტერესოა რამდენიმე თვალსაზრისით. პირველ რიგში, აღსანიშნავია, რომ კარბონმჟავათა ჰიდრაზიდები, მათ შორის მალონის ჰიდრაზიდიც ორ ჰიდრაზიდულ დაჯგუფებას შეიცავენ, რომლებშიც ბიოლოგიური თვალსაზრისით მნიშვნელოვანია $O = C - NH$ - ფრაგმენტი. მეორეს მხრივ, ამას ემატება ისიც, რომ მეტალები, რომლებიც ჩვენ კოორდინაციული ნაერთების სინთეზისთვის შევარჩიეთ, სიცოცხლის მეტალებად იწოდებიან და აუცილებელი არიან ორგანიზმის ცხოველქმედებისთვის და ნორმალური ფუნქციონირებისთვის [104].

დასახული მიზნის მისაღწევად საწყის მარილებად შერჩეულ იქნა: $CoCl_2$; $NiCl_2$; $MnCl_2$; $CuCl_2$; $CoSO_4$; $NiSO_4$; $CuSO_4$, $Co(NO_3)_2$; $Ni(NO_3)_2$, $FeSO_4$. აღნიშნულ მარილებს წყალხსნარებიდან და ეთანოლხსნარებიდან გადაკრისტალებით ვასუფთავებდით. რაც შეეხება შერჩეულ ორგანულ

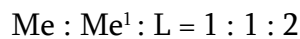
ლიგანდს - მალონმჟავას დიჰიდრაზიდსაც ასევე გავსუფთავებდით გადაკრისტალებით ეთანოლ-წყალხსნარიდან.

თიოციანატური კომპლექსნაერთების - Co(NCS)_2 , Ni(NCS)_2 , Cu(NCS)_2 მისაღებად საწყისი ნივთიერებების სახით ვიყენებდით CoCl_2 , NiCl_2 , CuCl_2 და KNCS - ს. რეაქციას ვატარებდით ეთანოლხსნარში, რადგან რეაქციის ერთერთი პროდუქტი - KCl ეთანოლში უხსნადია. შესაბამისად მიმდინარეობდა მიმოცვლის რეაქცია, შემდეგი სქემით:



მეტალის ქლორიდს გაცხელებით და მორევით ვხსნიდით ეთანოლში; ასევე ეთანოლში ($\approx 5 - 10$ მლ) ვხსნიდით KNCS . ცხელი ხსნარების შერევისთანავე შეიმჩნეოდა KCl - ის თეთრი ფერის ნალექის გამოყოფა, რომელსაც ვაშორებდით შემდგომი გაფილტვრით. მიღებულ ფილტრატს ვიყენებდით კომპლექსწარმოქმნის რეაქციისთვის.

კოორდინაციული ნაერთების სინთეზის საერთო მეთოდიკა.
სინთეზისთვის აღებული საწყისი ნივთიერებების თანაფარდობა შემდეგია:



ჰეტერობირთვული კომპლექსნაერთის სინთეზს ვატარებდით ეთანოლ-წყალხსნარებში.

შესაბამის მარილებს ვხსნიდით გაცხელებით და მორევით (წყლის აბაზანაზე) მცირე რაოდენობის ეთანოლში ან დიმეთილფორმამიდში. მალონმჟავას დიჰიდრაზიდს კი, ასევე გაცხელებით და მორევით, მინიმალური რაოდენობის წყალში და ვამატებდით დაახლოებით 5-8 მლ ეთანოლს.

ერთნაირი ტემპერატურის მარილთა წყალხსნარებს სწრაფად ვურევდით ერთმანეთში და შემდეგ, ასევე სწრაფად, მიღებულ ნარევს ვამატებდით იგივე ტემპერატურის ლიგანდის ხსნარს.

კომპლექსური ნაერთის გამოყოფის/წარმოქმნის/მიღების სიჩქარე სხვადასხვა მეტალის შემთხვევაში სხვადასხვა დროის მონაკვეთში მიმდინარეობდა. ზოგიერთ, ხშირ შემთხვევაში ნალექის გამოყოფა

ხდებოდა სწრაფად/მყისიერად, ხოლო ზოგიერთ, იშვიათ შემთხვევაში კი ხსნარი მხოლოდ იცვლიდა ფერს, ან შეიმღვრეოდა. ასე მაგ., კობალტის და ნიკელის $\text{CoCl}_2 - \text{NiCl}_2$; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 - \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ წყვილების შემთხვევაში ხსნარის შეიმღვრევა და ნალექის გამოყოფა მყისიერად ხდებოდა, იგივე შეიძლება ითქვას $\text{FeSO}_4 - \text{CuSO}_4$, $\text{Co}(\text{NCS})_2 - \text{Ni}(\text{NCS})_2$, $\text{Cu}(\text{NCS})_2 - \text{Ni}(\text{NCS})_2$ წყვილებზე.

ყველა სხვა დანარჩენ შემთხვევაში ხსნარის შეიმღვრევა შესამჩნევი იყო, მაგრამ ნალექის გამოყოფა შეიმჩნეოდა დაყოვნებიდან 15-20 წუთის შემდეგ.

დაყოვნების შემდეგ სარეაქციო ნარევს ვაცხელებდით წყლის აბაზანაზე და ვაორთქლებდით დაახლოებით 30-40 წუთის განმავლობაში. ამ დროს უკვე შეიმჩნეოდა ნალექის ინტენსიური გამოყოფა.

სარეაქციო ნარევს ვაცივებდით, ვაყოვნებდით რამდენიმე დღით. შემდეგ ხსნარიდან ნალექს ვაშორებდით გაფილტვრით და ვაშრობდით ფილტრზევე ჯერ ჰაერზე, შემდეგ კი ექსიკატორში, CaCl_2 -ის თანაობისას. რაც შეეხება მიღებული კრისტალების, ნაერთების ფერის დადგენა მხოლოდ გაშრობის შემდეგ მოხერხდა.

ყველა სინთეზირებული კოორდინაციული ნაერთი ჰაერზე მდგრადია, განსაზღვრულია მათი ლღობის ტემპერატურები და შესწავლილია ხსნადობა სხვადასხვა გამხსნელებში. ფერის შესახებ მსჯელობა შევძელით მხოლოდ გაშრობის შემდეგ.

3.2.1. კობალტ(II)-ის, ნიკელ(II)-ის, მანგანუმ(II)-ის და სპილენძ(II)-ის მალონმჟავას დიჰიდრაზიდთან ჰეტერომეტალური ქლორიდული კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი

$\text{CoCl}_2 \cdot \text{NiCl}_2 \cdot \text{L}_2$ - ამ კომპლექსნაერთის სინთეზი ზემოთაღწერილი მეთოდით მიმდინარეობდა. კომპონენტები აღებულ იქნა მოლური

თანაფარდობით - $\text{CoCl}_2 : \text{NiCl}_2 : \text{DH} = 1:1:2$. შერევისთანავე ხსნარი შემღვრევა და ღია - მოვარდისფრო ნალექის გამოყოფა მყისიერად.

$\text{NiCl}_2 \cdot \text{MnCl}_2 \cdot \text{L}_2$ - კომპლექსნაერთის სინთეზი ზემოთაღწერილი მეთოდიკით მიმდინარეობდა. კომპონენტები აღებულ იქნა მოლური თანაფარდობით - $\text{NiCl}_2 : \text{MnCl}_2 : \text{DH} = 1:1 :2$. ხსნარის შემღვრევა შესამჩნევი იყო, მაგრამ ნალექის გამოყოფა. ერთი დღე-ღამის დაყოვნების შემდეგ 15-20 წუთის შემდეგ გამოიყო წვრილი მოცისფრო კრისტალები.

$\text{NiCl}_2 \cdot \text{CuCl}_2 \cdot \text{L}_2$ - კომპლექსნაერთის სინთეზიც ზემოთაღწერილი მეთოდიკით მიმდინარეობდა. ამ შემთხვევაშიც კომპონენტები აღებულ იქნა მოლური თანაფარდობით - $\text{NiCl}_2 : \text{CuCl}_2 : \text{DH} = 1:1:2$. დაყოვნების შემდეგ საბოლოოდ მიღებულია მურა ფერის, ჟანგისფერი კრისტალები.

$\text{CoCl}_2 \cdot \text{MnCl}_2 \cdot \text{L}_2$ - აღნიშნული კომპლექსნაერთის სინთეზიც ზემოთაღწერილი მეთოდიკით მიმდინარეობდა. ამ შემთხვევაშიც კომპონენტები აღებულ იქნა მოლური თანაფარდობით - $\text{CoCl}_2 : \text{MnCl}_2 : \text{DH} = 1:1:2$. რამოდენიმე საათის დაყოვნების შემდეგ გამოყოფილ იქნა მოვარდისფრო-მოიისფერო ფერის წვრილი კრისტალები.

$\text{CuCl}_2 \cdot \text{MnCl}_2 \cdot \text{L}_2$ - ამ კომპლექსნაერთის სინთეზიც ზემოთაღწერილი მეთოდიკით მიმდინარეობდა. ამ შემთხვევაშიც კომპონენტები აღებულ იქნა მოლური თანაფარდობით - $\text{CuCl}_2 : \text{MnCl}_2 : \text{DH} = 1:1:2$. ერთი დღე-ღამის დაყოვნების შემდეგ შეინიშნა შემღვრევა. რამოდენიმე დღის დაყოვნების შემდეგ, სარეაქციო ნარევის წყლის აბაზანაზე გაცხელებისას ინტენსიურად გამოიყო ნალექი. 1 სთ- ის აორთქლების და ექსიკატორში გაშრობით მიღებულ იქნა მუქი იისფერი, მოშავო ფერის ფხვნილი.

ყველა სინთეზირებული კოორდინაციული ნაერთი ჰაერზე მდგრადია. განვსაზღვრეთ სინთეზირებული ნაერთების ლღობის ტემპერატურა და შევისწავლეთ მათი ხსნადობა სხვადასხვა გამხსნელებში, ცხრილი 9.

ცხრილი 9 კობალტ(II)-ის, ნიკელ(II)-ის, მანგანუმ(II)-ის და სპილენძ(II)-ის მალონმჟავას დიჰიდრაზიდთან ჰეტერომეტალური ქლორიდული კოორდინაციული ნაერთების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები

ნაერთი	გამხსნელობა	წყალი	ეთანოლი	მეთანოლი	აცეტონი	ბენზოლი	ჰექსანი	დმფა	დმსო	აცეტონიტრილი	ფერი
CoCl ₂ ·NiCl ₂ ·L ₂	გაცხ	უხსნ	უხსნ	ხსნ	უხსნ	უხსნ	ხსნ	ხსნ	ხსნ	მც.ხ	ღია მოვარდისფრო
NiCl ₂ ·MnCl ₂ ·L ₂	გაცხ	უხსნ	უხსნ	ხსნ.	უხსნ	უხსნ.	ხსნ	ხსნ	მც.ხ	მოცისფრო.	
NiCl ₂ ·CuCl ₂ ·L ₂	გაცხ	უხსნ	უხსნ	ხსნ	უხსნ	უხსნ.	ხსნ	ხსნ	მც.ხ	მურა ფერის	
CoCl ₂ ·MnCl ₂ ·L ₂	გაცხ	უხსნ	უხსნ	ხსნ	უხსნ	უხსნ.	ხსნ	ხსნ	მც.ხ	მოვარდისფრო-მოიისფრო	
CuCl ₂ ·MnCl ₂ ·L ₂	გაცხ	უხსნ	უხსნ	ხსნ	უხსნ	უხსნ	ხსნ	ხსნ	მც.ხ	მუქი მოშავო	

3.2.2. კობალტ(II)-ის და ნიკელ(II)-ის მალონმჟავას დიჰიდრაზიდთან ჰეტერომეტალური ნიტრატული კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი

Co(NO₃)₂ · Ni(NO₃)₂ · L₂ - კომპლექსნაერთის სინთეზიც ზემოთაღწერილი მეთოდით მიმდინარეობდა. ამ შემთხვევაშიც კომპონენტები აღებულ იქნა მოლური თანაფარდობით - Co(NO₃)₂ : Ni(NO₃)₂ : DH = 1:1:2. შესაბამისი მარილები გავხსენით ~ 5 მლ წყალში; ლიგანდი - მალონმჟავას დიჰიდრაზიდი გავხსენით ~ 15 მლ აცეტონში წყლის აბაზანაზე გაცხელებით. როდესაც ხსნარები მივიდა ერთ ტემპერატურაზე, მარილთა ხსნარების ნარევი წვეთ-წვეთობით ფილტრის ქაღალდის გავლით დავამატეთ ლიგანდის ცხელ ხსნარს. პირველი წვეთის შერევისთანავე ხსნარი შეიმღვრა და მიიღო მოყავისფრო შეფერილობა. ხსნარი დავაყოვნეთ ექსიკატორში. მიღებული კრისტალები გადავიტანეთ ფილტრის ქაღალდზე, გავრეცხეთ ცივი ეთანოლის მცირე ულუფებით და გავაშვრეთ ექსიკატორში CaCl₂-ის თანაობისას.

სინთეზირებული კოორდინაციული ნაერთი ჰაერზე მდგრადია. განვსაზღვრეთ ლღობის ტემპერატურა და შევისწავლეთ მათი ხსნადობა სხვადასხვა გამხსნელებში, ცხრილი 10.

ცხრილი 10 კობალტ(II)-ის და ნიკელ(II)-ის მალონმჟავას დიჰიდრაზიდთან ჰეტერომეტალური ნიტრატული კოორდინაციული ნაერთების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები

ნაერთი	გამხსნელი	წყალი	ეთანოლი	მეთანოლი	აცეტონი	ბენზოლი	ჰექსანი	დმფა	დმსო	აცეტონიტრილი	ფერი
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}_2$	გაცხ	უხსნ	უხსნ	ხსნ	უხსნ	უხსნ	ხსნ	ხსნ	მც.ხ	მოყავისფრო	

3.2. 3. კობალტ(II)-ის, სპილენძ(II)-ის, რკინა(II)-ის და ნიკელ(II)-ის მალონმჟავას დიჰიდრაზიდთან ჰეტერომეტალური სულფატური კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი

$\text{CoSO}_4 \cdot \text{NiSO}_4 \cdot \text{L}_2$ - ამ კოორდინაციული ნაერთის მისაღებად კომპონენტები ადებულ იქნა მოლური თანაფარდობით - $\text{Co SO}_4 : \text{Ni SO}_4 : \text{DH} = 1:1:2$. სინთეზი მიმდინარეობდა ზემოთ აღწერილი მეთოდით. შესაბამისი მარილები გავხსენით მცირე რაოდენობის ~ 5 მლ წყალში. ლიგანდი - მალონის მჟავას დიჰიდრაზიდი, წყლის აბაზანაზე, გავხსენით მინიმალური რაოდენობის ~ 8 მლ/ დიმეთილფორმამიდში (DMFA) მორევით. მარილების ხსნარები შევურიეთ ერთმანეთს და ნარევი წვეთწვეთობით ჩავასხით ლიგანდის - ხსნარში (წყლის აბაზანაზე). პირველი წვეთის ჩასხმისთანავე ხსნარი აიმღვრა, მიიღო ვარდისფერი. მალევე დაიწყო ვარდისფერი, ოდნავ ბლანტი ნალექის გამოყოფა. მცირე ხნის დაყოვნების შემდეგ ხსნარში შეინიშნა მუქი ალუბლისფერი მსხვილი კრისტალების გამოყოფა. მიღებული კრისტალები გადავიტანეთ ფილტრის

ქალაქში, გავრეცხეთ ცივი ეთანოლის მცირე ულუფებით და გავაშვრეთ ექსიკატორში.

FeSO₄ · CoSO₄ · L₂ - კომპლექსური ნაერთის მისაღებად კომპონენტები აღებულ იქნა მოლური თანაფარდობით - FeSO₄ : CoSO₄ : DH=1:1:2. შესაბამისი მარილები გავხსენით მინიმალური რაოდენობის ~ 5-8 მლ სპირტში გაცხელებით. მარილთა ხსნარების ერთმანეთთან შერევით ხსნარი აიძვრა და მიიღო აგურისფერი შეფერილობა. ლიგანდი - მალონის მჟავას დიჰიდრაზიდი, გავხსენით წყალში (დავამატეთ ~ 5-8 მლ სპირტი). მარილთა ხსნარები შევურიეთ ლიგანდის ხსნარს წყლის აბაზანაზე. რამდენიმე დღე-ღამის დაყოვნების შემდეგ გამოიყო **მუქი მურა** კრისტალები

FeSO₄ · NiSO₄ · L₂ - კომპლექსური ნაერთის მისაღებად კომპონენტები აღებულ იქნა მოლური თანაფარდობით - FeSO₄ : CoSO₄ : DH =1:1:2. შესაბამისი მარილები გავხსენით მინიმალური რაოდენობის ~ 5-8 მლ სპირტში გაცხელებით, ხოლო ლიგანდი - მალონის მჟავას დიჰიდრაზიდი წყალში (დავამატეთ ~ 5-8 მლ სპირტი). ხსნარი შეიძვრა, სარეაქციო ნარევის ვაცივებით, ვაყოვნებით რამდენიმე დღით. შემდეგ ხსნარიდან ნალექს ვაშორებდით გაფილტვრით და ვაშრობდით ფილტრზევე ჯერ ჰაერზე, შემდეგ კი ექსიკატორში. მიღებულია **მუქი მურა ფერის** კრისტალები.

FeSO₄ · CuSO₄ · L₂ - კომპლექსური ნაერთის მისაღებად კომპონენტები აღებულ იქნა მოლური თანაფარდობით - FeSO₄ : CuSO₄ : DH =1:1:2. შესაბამისი მარილები გავხსენით მინიმალური რაოდენობის ~ 5-8 მლ სპირტში გაცხელებით, ხოლო ლიგანდი - მალონის მჟავას დიჰიდრაზიდი ~ 5-8 მლ ეთანოლ - წყალში. კომპონენტების შერევისთანავე ხსნარი შეიძვრა. სარეაქციო ნარევის ვაცივებით, ვაყოვნებით რამდენიმე დღით. შემდეგ ხსნარიდან ნალექს ვაშორებდით გაფილტვრით და ვაშრობდით ფილტრზევე ჯერ ჰაერზე, შემდეგ კი ექსიკატორში. მიღებულია **მუქი მურა ფერის** კრისტალები. საბოლოოდ მიღებული კრისტალები - **აგურისფერი** წვრილკრისტალური ნივთიერება.

სინთეზირებული კოორდინაციული ნაერთები ჰაერზე მდგრადია. დახურულ ჭურჭელში ინახება დიდხანს. განვსაზღვრეთ მათი ლობის ტემპერატურა და შევისწავლეთ მათი ხსნადობა სხვადასხვა გამხსნელებში, ცხრილი 11.

ცხრილი 11 კობალტ(II)-ის, სპილენძ(II)-ის, რკინა(II)-ის და ნიკელ(II)-ის მალონმჟავას დიჰიდრაზიდთან ჰეტერომეტალური სულფატური კოორდინაციული ნაერთების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები

ნაერთი	გამხსნელი	წყალი	ეთანოლი	მეთანოლი	აცეტონი	ბენზოლი	ჰექსანი	დმფა	დმსო	აცეტონიტრილი	ფერი
$\text{CoSO}_4 \cdot \text{NiSO}_4 \cdot \text{L}_2$	გაცხ	უხსნ	უხსნ	უხსნ	ხსნ	უხსნ	უხსნ	ხსნ	ხსნ	მც.ხ	მუქი ალუბალი
$\text{FeSO}_4 \cdot \text{CoSO}_4 \cdot \text{L}_2$	გაცხ	უხსნ	უხსნ	უხსნ	ხსნ	უხსნ	უხსნ	ხსნ	ხსნ	მც.ხ	აგურისფერი
$\text{FeSO}_4 \cdot \text{NiSO}_4 \cdot \text{L}_2$	გაცხ	უხსნ	უხსნ	უხსნ	ხსნ	უხსნ	უხსნ	ხსნ	ხსნ	მც.ხ	მუქი მურა
$\text{FeSO}_4 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot \text{L}_2$	გაცხ	უხსნ	უხსნ	უხსნ	ხსნ	უხსნ	უხსნ	ხსნ	ხსნ	მც.ხ	აგურისფერი

3.2.4. კობალტ(II)-ის, სპილენძ(II)-ის და ნიკელ(II)-ის მალონმჟავას დიჰიდრაზიდთან ჰეტერომეტალური თიოციანატური კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი

$\text{Co}(\text{NCS})_2 \cdot \text{Ni}(\text{NCS})_2 \cdot \text{L}_2$ - კომპონენტები აღებულ იქნა მოლური თანაფარდობით 1 : 1 : 2. ლიგანდი - მალონმჟავას დიჰიდრაზიდი გაცხენით წყალ-ეთანოლში გაცხელებით. მარილთა ცხელი ხსნარები შევურიეთ ერთმანეთს და წვეთწვეთობით დავამატეთ ლიგანდის ხსნარს. შერევისთანავე ხსნარი შეიმღვრა. მიიღო მოიისფრო - მოვარდისფრო შეფერილობა. დაყოვნების შემდეგ შეინიშნა მოიისფრო - მოწითალო შეფერილობის ნალექის გამოყოფა. სარეაქციო ნარევის ვდგამდით წყლის აბაზანაზე. გაცხელებისას ინტენსიურად გამოიყოფოდა ნალექი.

ვართქლებდით ~ 1 სთ-ის განმავლობაში, ვვილტრავდით და ვაშრობდით ექსიკატორში. მიღებულ იქნა მუქი იისფერი ფერის ფხვნილი.

$\text{Co(NCS)}_2 \cdot \text{Cu(NCS)}_2 \cdot \text{L}_2$ - კომპონენტები ავიღეთ მოლური თანაფარდობით 1 : 1 : 2. მარილთა ცხელი ხსნარები შევურიეთ ერთმანეთს და წვეთწვეთობით დავამატეთ ლიგანდის ხსნარს (ლიგანდი გავხსენით წყალ-ეთანოლში გაცხელებით). შერევისთანავე ხსნარი შეიმღვრა. მიიღო მუქი ვარდისფრო შეფერილობა. ერთი დღე-ღამის დაყოვნების შემდეგ შეინიშნა მუქი აგურისფერი. შეფერილობის ნალექის გამოყოფა.

ცხრილი 12 კობალტ(II)-ის, სპილენძ(II)-ის და ნიკელ(II)-ის მალონმჟავას დიჰიდრაზიდთან ჰეტერომეტალური თიოციანატური კოორდინაციული ნაერთების კოორდინაციული ნაერთების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები

ნაერთი	გამხსნელი	წყალი	ეთანოლი	მეთანოლი	აცეტონი	ბენზოლი	ჰექსანი	დმფა	დმსო	აცეტონტრილი	ფერი
$\text{Co(NCS)}_2 \cdot \text{Ni(NCS)}_2 \cdot \text{L}_2$	გაცხ	უხსნ	უხსნ	ხსნ	უხსნ	უხსნ	ხსნ	ხსნ	მც.ხსნ	მუქი იისფერი	
$\text{Co(NCS)}_2 \cdot \text{Cu(NCS)}_2 \cdot \text{L}_2$	გაცხ	უხსნ	უხსნ	ხსნ	უხსნ	უხსნ	ხსნ	ხსნ	მც.ხსნ	მუქი აგურისფერი	
$\text{Cu(NCS)}_2 \cdot \text{Ni(NCS)}_2 \cdot \text{L}_2$	გაცხ	უხსნ	უხსნ	ხსნ	უხსნ	უხსნ	ხსნ	ხსნ	მც.ხსნ	ნარინჯისფერი	

$\text{Cu(NCS)}_2 \cdot \text{Ni(NCS)}_2 \cdot \text{L}_2$ - კომპონენტები ავიღეთ მოლური თანაფარდობით 1 : 1 : 2. მარილთა ცხელი ხსნარები შევურიეთ ერთმანეთს და წვეთწვეთობით დავამატეთ ლიგანდის ხსნარს (ლიგანდი გავხსენით წყალ-ეთანოლში გაცხელებით). შერევისთანავე ხსნარი შეიმღვრა. მიიღო მუქი ვარდისფრო შეფერილობა. დაყოვნების შემდეგ შეინიშნა მუქი აგურისფერი. შეფერილობის ნალექის გამოყოფა.

სინთეზირებული კოორდინაციული ნაერთები ჰაერზე მდგრადია. დახურულ ჭურჭელში ინახება დიდხანს. განვსაზღვრეთ მათი ლღობის

ტემპერატურა და შევისწავლეთ მათი ხსნადობა სხვადასხვა გამხსნელებში.
ცხრილი 8.

ამრიგად, ერთ-ერთ მნიშვნელოვან მიმართულებად კოორდინაციული ქიმიის განვითარებაში წარმოადგენს ბიომეტალებთან სხვადასხვა სახელიანი აციდოლიგანდებით კომპლექსური ნაერთების სინთეზი. სხვადასხვა ლითონიანი და სხვადასხვა ლიგანდიანი კომპლექსის წარმოქმნის შესაძლებლობა არსებობს ყოველთვის, თუ ხსნარში არის კომპლექსწარმოქმნელი - მეტალის იონი, და ორი ან მეტი სხვადასხვა ლიგანდი. აქედან, წონასწორულ სისტემებში კომპლექსების წარმოქმნა წესია (ვიდრე გამონაკლისი). მაგრამ აუცილებელია იმის გათვალისწინება, რომ კოორდინაციული ადგილების სივრცულმა და ენერგეტიკულმა უთანასწორობამ კომპლექსში კოვალენტურობის დიდი ხარისხით, შეიძლება მოგვიყვანოს კომპლექსწარმოქმნის როგორც გამარტივებისკენ, ისე გართულებისკენ.

კვანტური-ქიმიური გათვლების მიხედვით, თეორიულად, საუკეთესო გარემო სინთეზის ჩასატარებლად არის დიმეთილფორმამიდი. თუმცა, პრაქტიკულად, უკეთესი გამოსავლით კომპლექსწარმოქმნის რეაქცია მიმდინარეობს ძირითადად ეთანოლ-წყალხსნარებში. ეს ფაქტი, სავარაუდოდ, აიხსნება სინთეზირებული კომპლექსნაერთების ხსნადობით დიმეთილფორმამიდში, რაც სინთეზის შემდგომ კვლევამ დაადასტურა.

სინთეზირებულია 13 ახალი ჰეტერომეტალური ბიბირთვული კოორდინაციული ნაერთი, რომლებიც მდგრადია ჰაერზე, დახურულ ჭურჭელში ინახება დიდხანს. შემუშავებულია სინთეზის საერთო მეთოდიკა სხვადასხვა გამხსნელებში (წყალი, ეთანოლი, დიმეთილფორმამიდი). სინთეზირებული ნაერთების ინდივიდუალობის და შედგენილობის დადგენის მიზნით განსაზღვრულ იქნა სინთეზირებული კოორდინაციული ნაერთების ლღობის ტემპერატურა და ხსნადობა წყალში და ორგანულ გამხსნელებში; ასევე დადგენილ იქნა ლითონის შემცველობა [105-107].

3.2 ზოგიერთ ბიოლითონებთან მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის ჰეტერომეტალური კოორდინაციული ნაერთების თერმული კვლევა

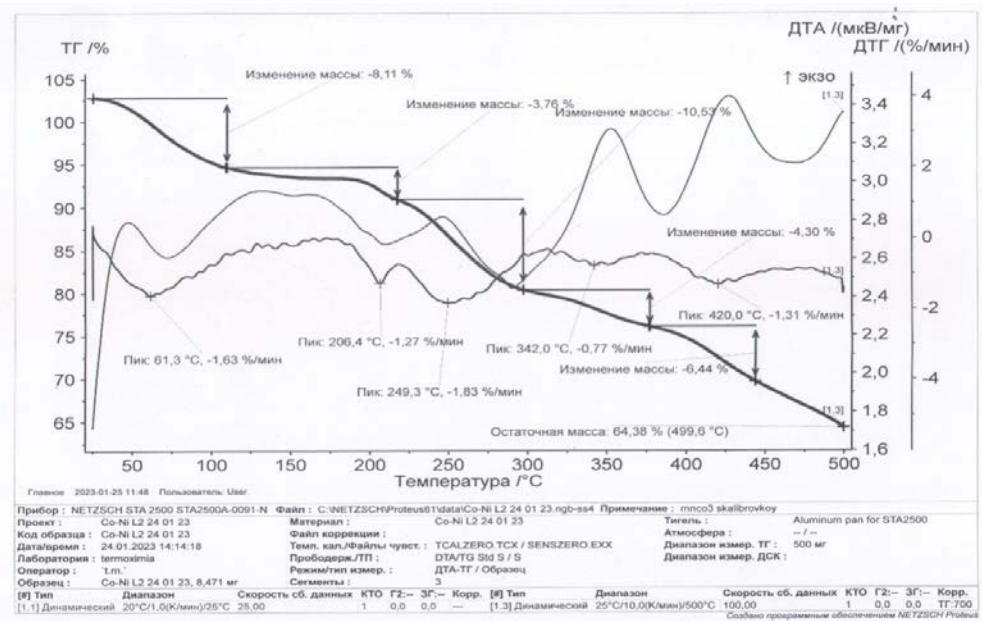
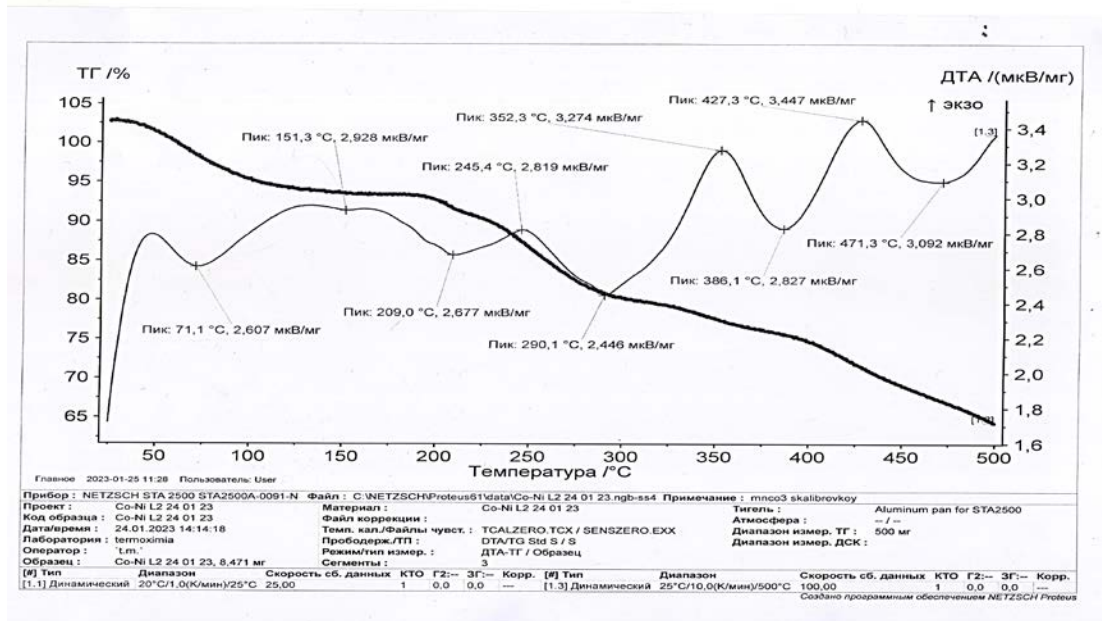
სინთეზირებული კოორდინაციული ნაერთების შესწავლილ იქნა თერმული ანალიზით. თერმული ანალიზი მოიცავს მეთოდების ჯგუფს, რომელშიც ნივთიერების ესა თუ ის ფიზიკური თვისება ან მასში მიმდინარე ფიზიკურ-ქიმიური პროცესები პროგრამული ზემოქმედების პირობებში განისაზღვრება როგორც ტემპერატურის ფუნქცია და განპირობებულია ასეთ პირობებში სითბოს გამოყოფით ან შთანთქმით.

ჩვენ მიერ გამოყენებული იქნა თერმული ანალიზის ძირითადი მეთოდები: დინამიური თერმოგრავიმეტრია (TG) და დიფერენციალური თერმული ანალიზი (DTA).

3.3.1. კობალტ(II)-ის, ნიკელ(II)-ის, მანგანუმ(II)-ის, და სპილენძ(II)-ის მალონმჟავას დიჰიდრაზიდთან ჰეტერომეტალური ქლორიდული კოორდინაციული ნაერთების თერმული კვლევა

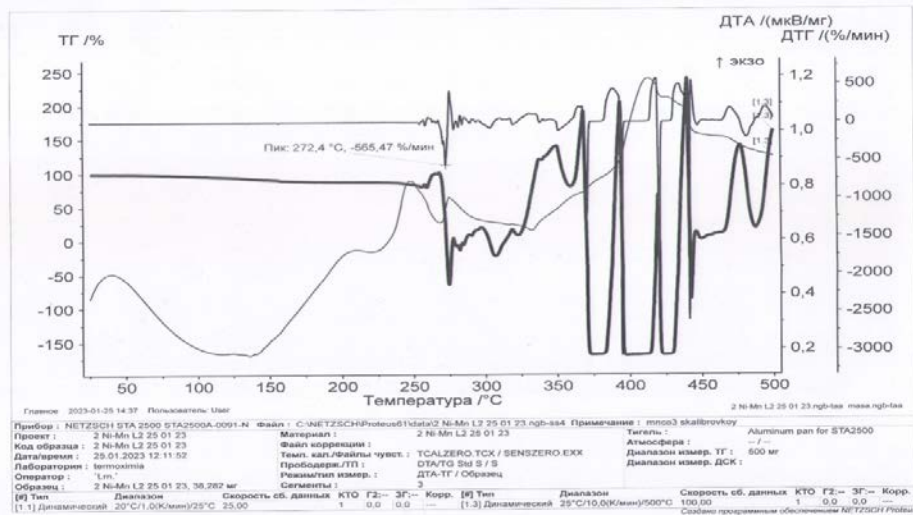
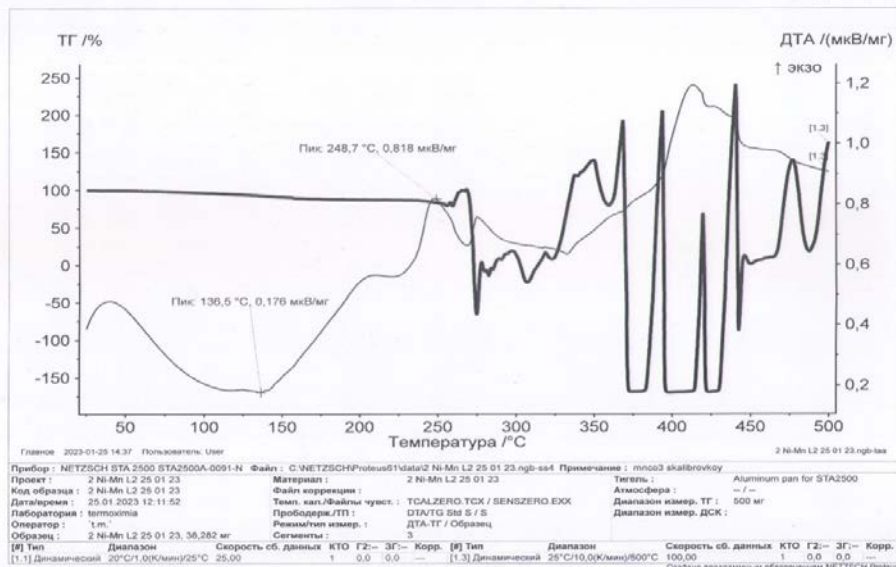
$\text{CoCl}_2 \cdot \text{NiCl}_2 \cdot 2\text{L}$ - კოორდინაციული ნაერთისთვის (ნახაზი 12) $110\text{ }^\circ\text{C}$ - ზე საკვლევი ნივთიერების მასის დანაკარგი შეადგენს - 8,11 %. = პირველ ეტაპზე პროცესი ენდოთერმულია და პიკს აღწევს - $61,3\text{ }^\circ\text{C}$ -ზე. $215\text{ }^\circ\text{C}$ -ზე საკვლევი ნივთიერების მასის დანაკარგი არის - 3,76 %. მეორე ეტაპზე პროცესი ენდოთერმულია და პიკს აღწევს $206,4\text{ }^\circ\text{C}$ -ზე. $290\text{ }^\circ\text{C}$ -ზე საკვლევი ნივთიერების მასის დანაკარგი არის - 10, 53 %. მესამე ეტაპზე პროცესი ენდოთერმულია და პიკს აღწევს $249,3\text{ }^\circ\text{C}$ -ზე. $375\text{ }^\circ\text{C}$ -ზე. მასის დანაკარგი შეადგენს 4,30 %, პროცესი ეგზოთერმულია და პიკს აღწევს $342,0\text{ }^\circ\text{C}$ მასის დანაკარგი შეადგენს 6,44 %. პროცესი $440\text{ }^\circ\text{C}$ ეგზოთერმულია და პიკს აღწევს $420,0\text{ }^\circ\text{C}$ -ზე, პროცესი ეგზოთერმულია. საბოლოოდ დარჩენილი

მასა 499,6 °C შეადგენს 64,38 %. თერმოგრამიდან ნათლად ჩანს, რომ საკვლევ ნივთიერება მდგრადია 18 °C-მდე გახურებისას.



ნახ. 12 $\text{CoCl}_2 \cdot \text{NiCl}_2 \cdot 2\text{L}$ ნერთის ტემპერატურის ცვლილების და მასის ცვლილების მრუდები

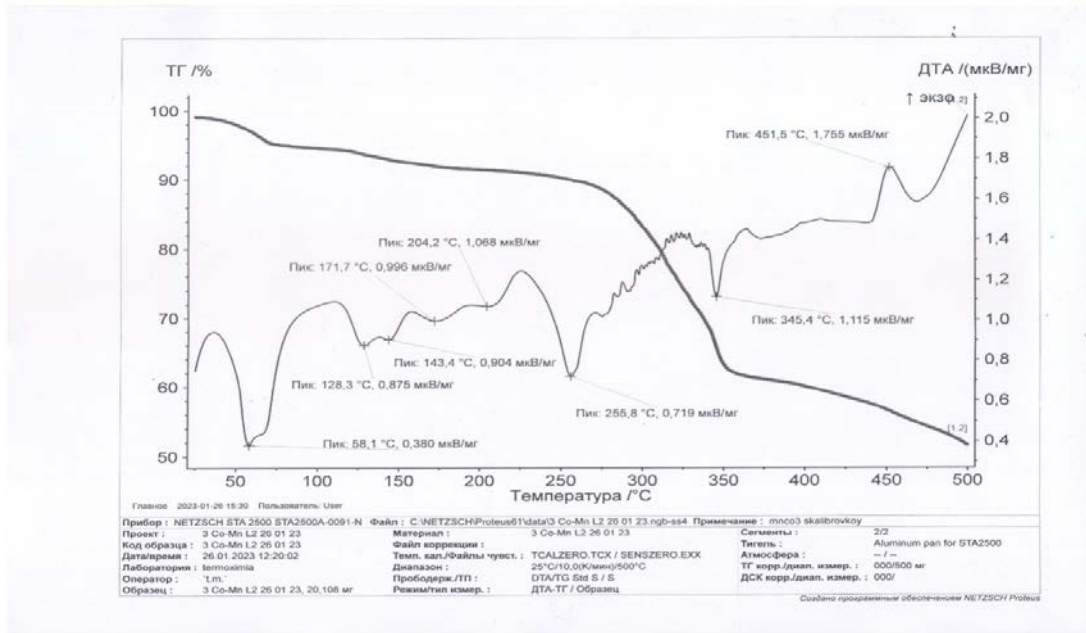
$\text{NiCl}_2 \cdot \text{MnCl}_2 \cdot 2\text{L}$ კოორდინაციული ნერთისთვის (ნახაზი 6) პირველ ეტაპზე პროცესი ენდოთერმულია და პიკს აღწევს - 136,5 °C - ზე. საკვლევ ნივთიერების მეორე ეტაპზე პროცესი ეგზოთერმულია და პიკს აღწევს 248,7 °C.



ნახ. 13 $\text{NiCl}_2 \cdot \text{MnCl}_2 \cdot 2\text{L}$ ნერთის ტემპერატურის ცვლილების და მასის ცვლილების მრუდები

$\text{CoCl}_2 \cdot \text{MnCl}_2 \cdot 2\text{L}$ კოორდინაციული ნერთისთვის (ნახაზი 7) 75°C -ზე საკვლევი ნივთიერების მასის დანაკარგი შეადგენს - 4,08 %. პირველ ეტაპზე პროცესი ენდოთერმულია და პიკს აღწევს $63,7^\circ\text{C}$ -ზე. 130°C -ზე საკვლევი ნივთიერების მასის დანაკარგი არის - 1,62 % და პიკს აღწევს $125,5^\circ\text{C}$. 300°C -ზე მასის დანაკარგი შეადგენს 11,07 % და პიკს აღწევს $142,5^\circ\text{C}$. 330°C -ზე მასის დანაკარგი არის 10,98 % და პიკს აღწევს $313,6^\circ\text{C}$ -ზე. 370°C -ზე მასის ცვლილება არის 9,95 % და პიკს აღწევს $344,5^\circ\text{C}$ -ზე. 480°C -ზე

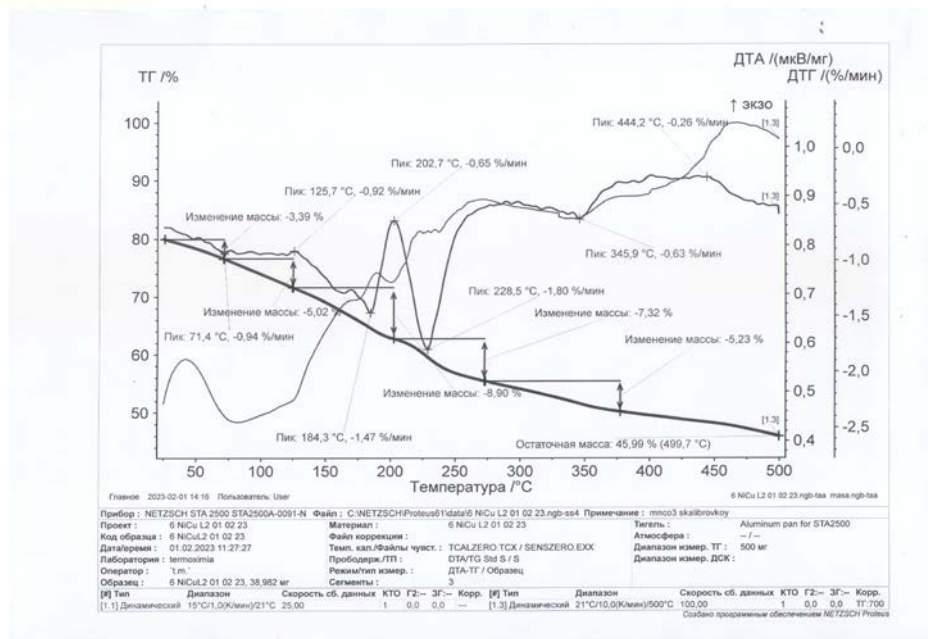
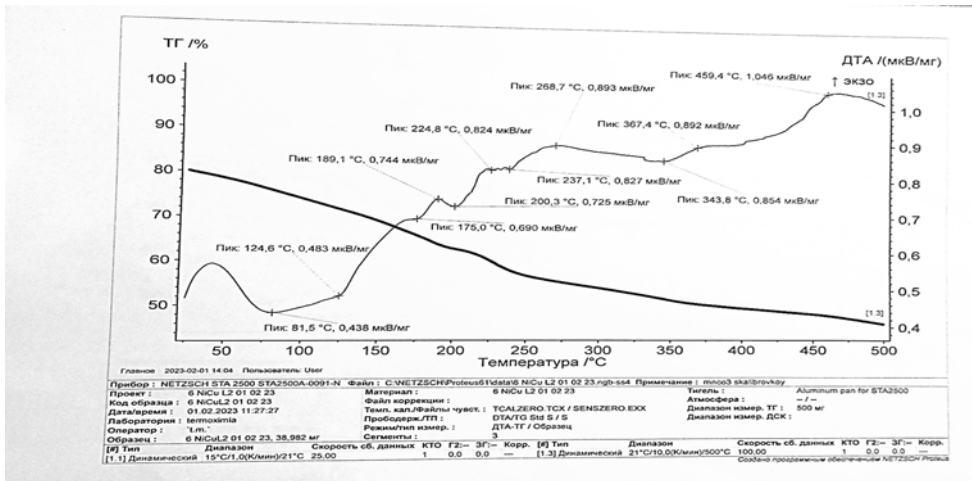
მასის დანაკარგი შეადგენს 7,31 % პროცესი ეგზოთერმულია და საბოლოო პიკს აღწევს 453,7 °C-ზე.



ნახ. 14 $\text{CoCl}_2 \cdot \text{MnCl}_2 \cdot 2\text{L}$ ნაერთის ტემპერატურის ცვლილების და მასის ცვლილების მრუდები

საბოლოოდ 499.8 °C-ზე დარჩენილი მასა შეადგენს - 51,63%. თერმოგრამიდან ნათლად ჩანს, რომ საკვლევი ნითიერება იშლება გახურებისთანავე.

$\text{NiCl}_2 \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{L}$ კოორდინაციული ნაერთისთვის (ნახაზი 8) $70\text{ }^\circ\text{C}$ -ზე საკვლევი ნივთიერების მასის დანაკარგი შეადგენს - 3,39 %. პიკს აღწევს $71,4\text{ }^\circ\text{C}$ -ზე. $125\text{ }^\circ\text{C}$ -ზე საკვლევი ნივთიერების მასის დანაკარგი არის - 5,02 % და პიკს აღწევს $125,7\text{ }^\circ\text{C}$ -ზე. $200\text{ }^\circ\text{C}$ -ზე პიკს ჯერ აღწევს $184,3\text{ }^\circ\text{C}$, შემდეგ - $202,7\text{ }^\circ\text{C}$.

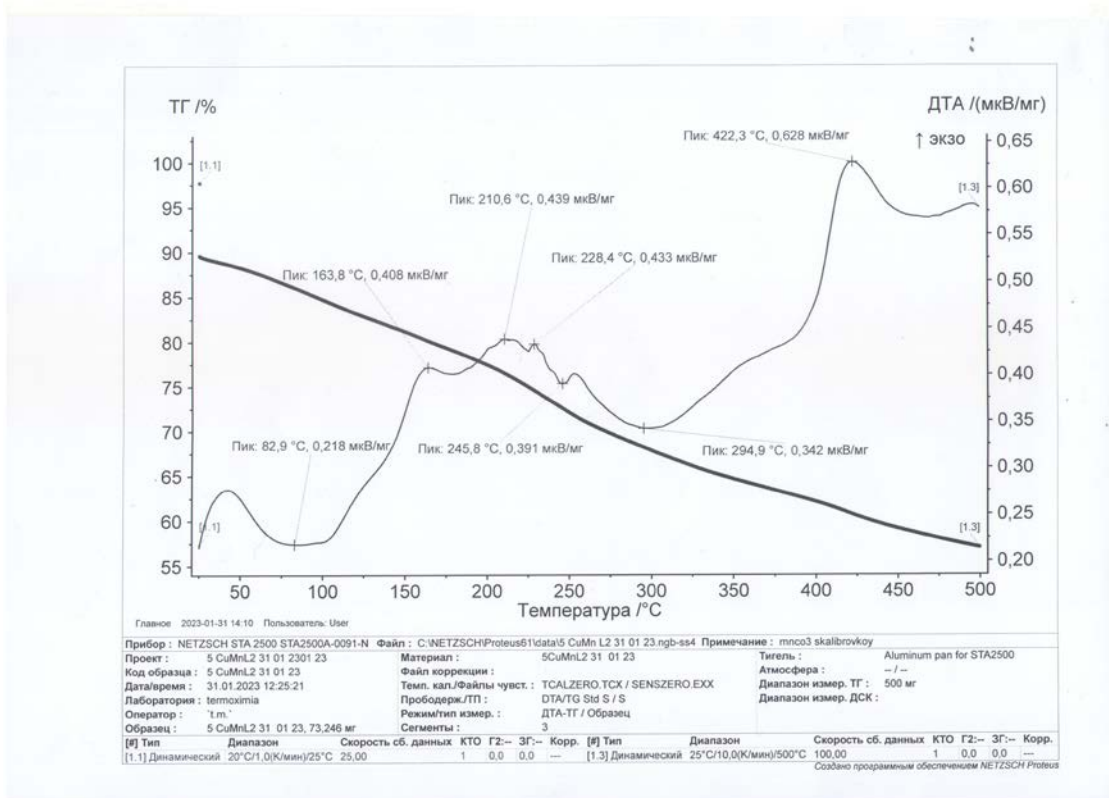


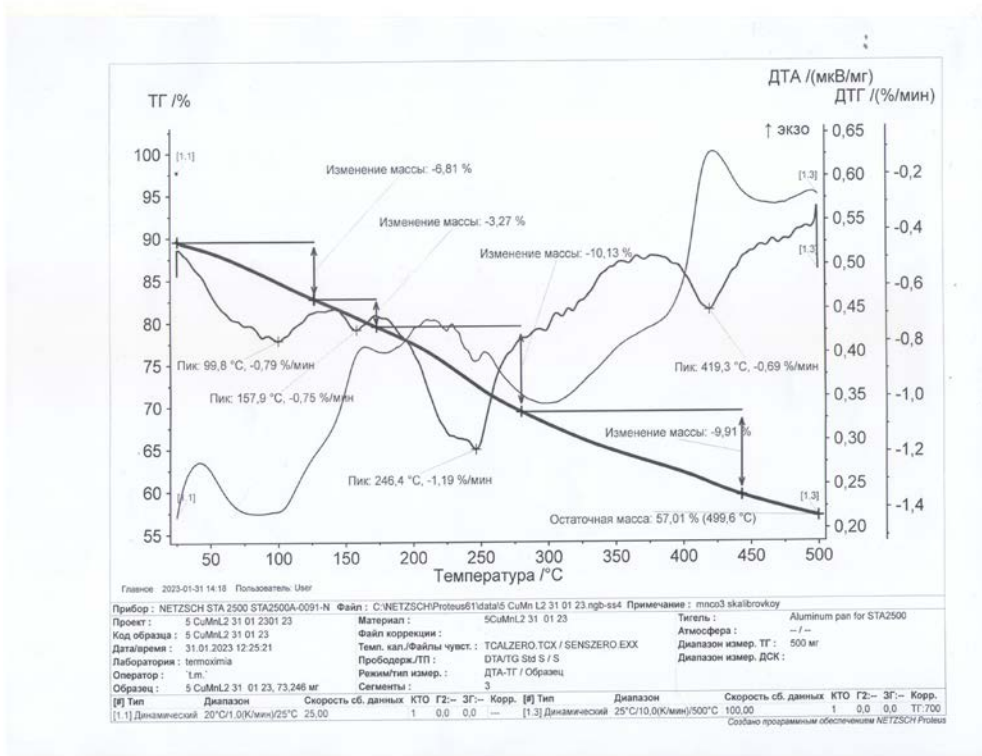
ნახ. 15 $\text{NiCl}_2 \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{L}$ ნაერთის ტემპერატურის ცვლილების და მასის ცვლილების მრუდები

მასის დანაკარგი არის 8,90%. $270\text{ }^\circ\text{C}$ -ზე მასის ცვლილება არის 7,32%, პიკს აღწევს $228,5\text{ }^\circ\text{C}$. $375\text{ }^\circ\text{C}$ -ზე როცა მასის ცვლილება შეადგენს 5,23 %-ს, პროცესი ეგზოთერმულია და პიკს აღწევს $345,9\text{ }^\circ\text{C}$ -ზე. დარჩენილი მასა

შეადგენს- 45,99%. საბოლოო პიკი მიიღწევა 444,2 °C-ზე. თერმოგრამიდან ნათლად ჩანს, რომ საკვლევი ნითიერება მდგრადია 20 °C-მდე გახურებისას.

CuCl₂ · MnCl₂ · 2L კოორდინაციული ნაერთისთვის (ნახაზი 9) 125 °C - ზე საკვლევი ნივთიერების მასის დანაკარგი შეადგენს - 6.81 %. პირველი პიკი მიიღწევა 99.8°C - ზე და პროცესი ენდოთერმულია. 170 °C - ზე საკვლევი ნივთიერების მასის დანაკარგი არის -3,27 %, და პიკს აღწევს 157,9 °C-ზე. შემდეგ ეტაპზე ხდება სითბოს შთანთქმა, პროცესი ენდოთერმულია და პიკს აღწევს 246,4 °C - ზე და მასის დანაკარგი შეადგენს 10,13 % - ს 419,3 °C - ზე. აღწევს საბოლოო პიკს და 440 °C - ზე, პროცესი ეგზოთერმულია, საკვლევი ნივთიერების მასის დანაკარგი არის - 9,91 %. საბოლოოდ 499,6 °C - ზე დარჩენილი მასა შეადგენს 57,01 %. თერმოგრამიდან ნათლად ჩანს, რომ საკვლევი ნითიერება მდგრადია 20 °C - მდე გახურებისას.

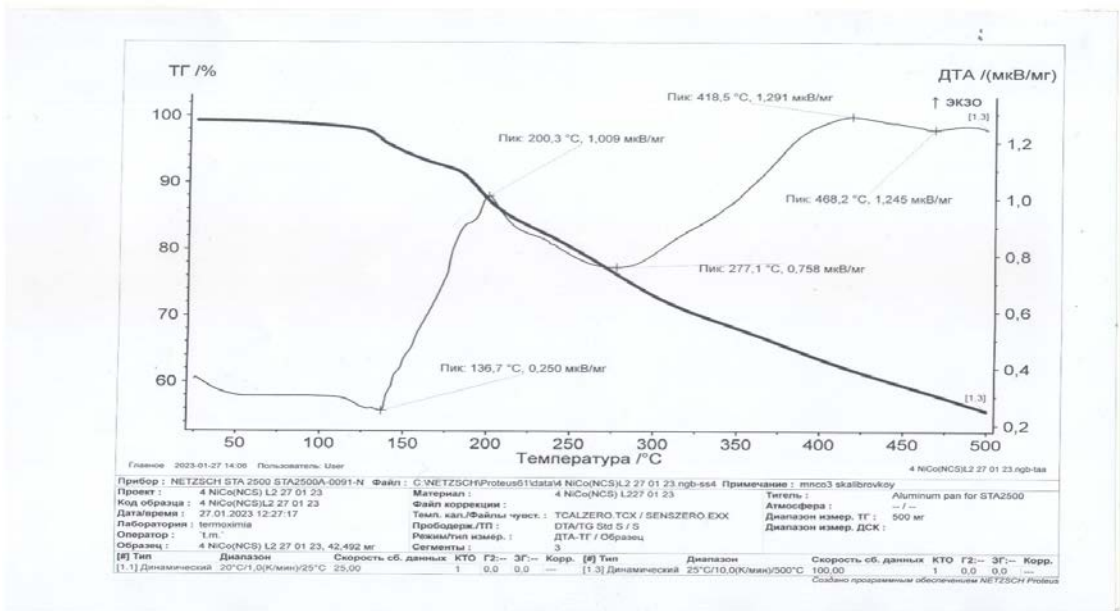
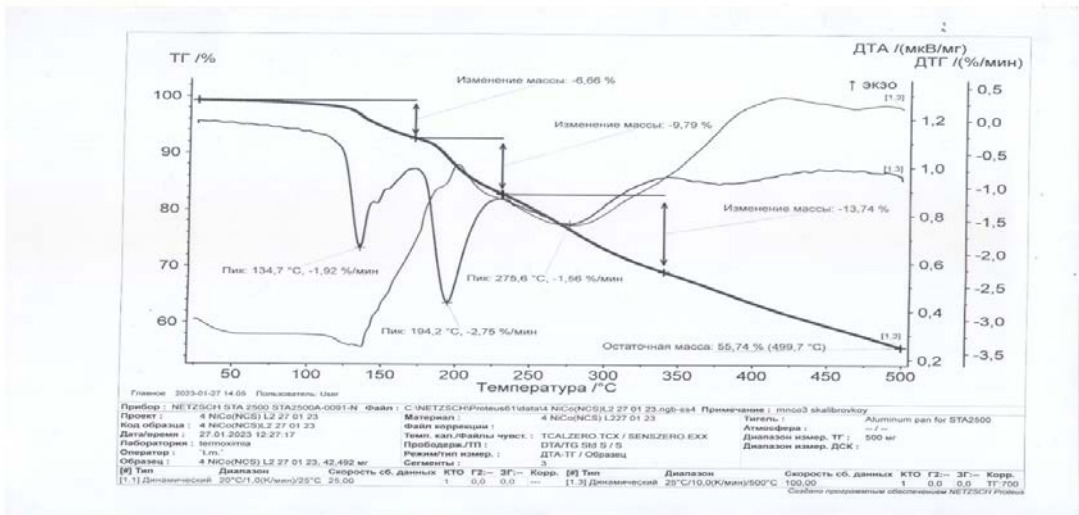




ნახ. 16 $\text{CuCl}_2 \cdot \text{MnCl}_2 \cdot 2\text{L}$ ნაერთის ტემპერატურის ცვლილების და მასის ცვლილების მრუდები

3.3.2. კობალტ(II)-ის, სპილენძ(II)-ის და ნიკელ(II)-ის მალონმჟავას დიჰიდრაზიდთან ჰეტერომეტალური თიოცინანტური კოორდინაციული ნაერთების თერმული კვლევა

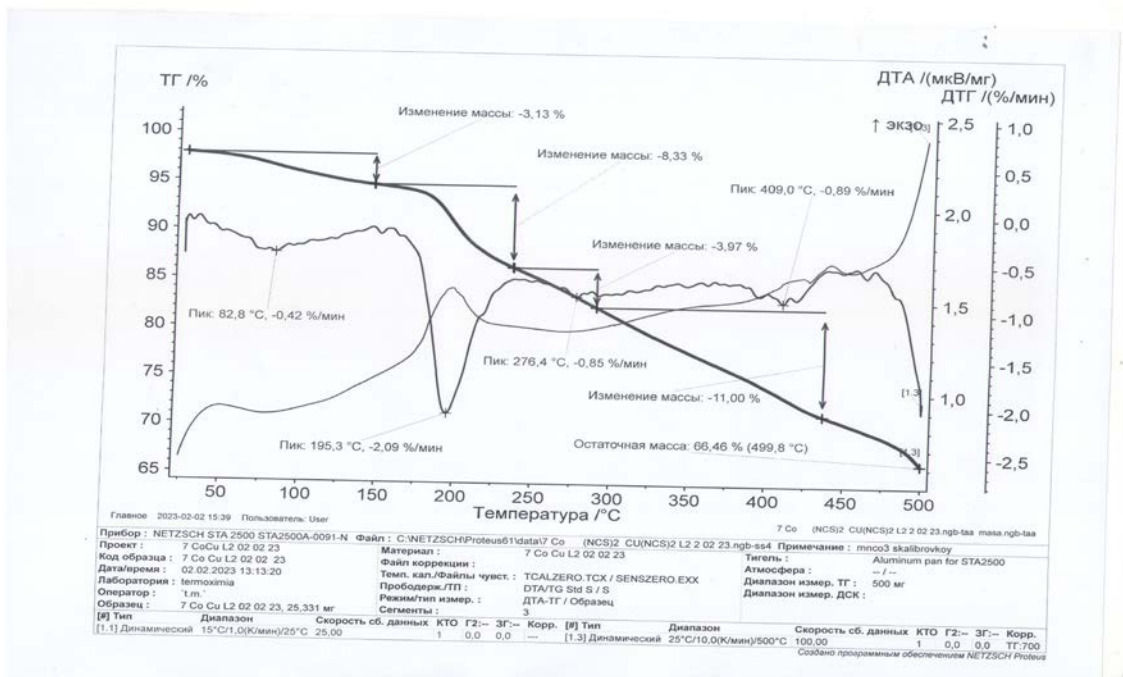
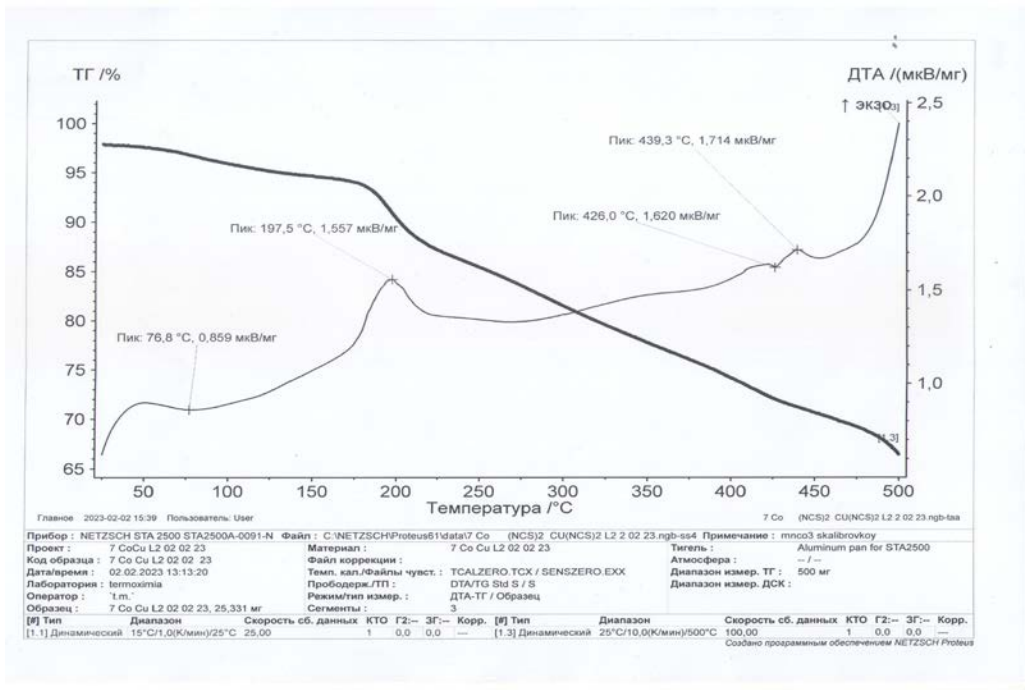
$\text{Co}(\text{NCS})_2 \cdot \text{Ni}(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{L}$ კოორდინაციული ნაერთისთვის (ნახაზი 10) $170\text{ }^\circ\text{C}$ - ზე საკვლევი ნივთიერების მასის დანაკარგი შეადგენს 6,66 %. პირველ ეტაპზე პროცესი ენდოთერმულია და პიკს აღწევს $134,7\text{ }^\circ\text{C}$ - ზე. $230\text{ }^\circ\text{C}$ - ზე საკვლევი ნივთიერების მასის დანაკარგი არის 9,79 %. მეორე პიკს აღწევს $194,2\text{ }^\circ\text{C}$, პროცესი ენდოთერმულია. მესამე ეტაპზე პროცესი ეგზოთერმულია. პიკს აღწევს $275,6\text{ }^\circ\text{C}$ - ზე. $340\text{ }^\circ\text{C}$ - ზე საკვლევი ნივთიერების მასის დანაკარგი არის 13,74%. საბოლოოდ $499,7\text{ }^\circ\text{C}$ - ზე დარჩენილი მასა შეადგენს 55,74% . მეოთხე პიკი მიიღწევა $472,8\text{ }^\circ\text{C}$ - ზე პროცესი ეგზოთერმულია. თერმოგრამიდან ნათლად ჩანს, რომ საკვლევი ნივთიერება მდგრადია $65\text{ }^\circ\text{C}$ - მდე გახურებისას.



ნახ. 17 $\text{Co}(\text{NCS})_2 \cdot \text{Ni}(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{L}$ ნერთის ტემპერატურის ცვლილების და მასის ცვლილების მრუდები

$\text{Co}(\text{NCS})_2 \cdot \text{Cu}(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{L}$ კოორდინაციული ნერთისთვის (ნახაზი 11) 80°C - ზე საკვლევი ნივთიერების მასის დანაკარგი შეადგენს 3,13 %. პირველ ეტაპზე პროცესი ენდოთერმულია და პიკს აღწევს $82,8^\circ\text{C}$ -ზე. 235°C - ზე საკვლევი ნივთიერების მასის დანაკარგი არის 8,33%. მეორე ეტაპზე პროცესი ენდოთერმულია და პიკს აღწევს $195,3^\circ\text{C}$ - ზე. 285°C - ზე საკვლევი ნივთიერების მასის დანაკარგი არის 3,97%. მესამე ეტაპზე პროცესი ეგზოთერმულია და პიკს აღწევს $276,4^\circ\text{C}$ - ზე. 435°C საკვლევი ნივთიერების მასის დანაკარგის 11,00% მეოთხე ეტაპზე პროცესი

ეგზოთერმულია და პიკს აღწევს 409,0°C საბოლოოდ 499.8 °C - ზე და უკვე დარჩენილი მასა შეადგენს 66,46%. თერმოგრამიდან ნათლად ჩანს, რომ საკვლევი ნივთიერება მდგრადია 20 °C - მდე.



ნახ. 18 $\text{Co}(\text{NCs})_2 \cdot \text{Cu}(\text{NCs})_2 \cdot 2\text{L}$ ნაერთის ტემპერატურის ცვლილების და მასის ცვლილების მრუდები

3.4. ზოგიერთ ბიოლითონებთან მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის ჰეტერომეტალური კოორდინაციული ნაერთების შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრების განხილვა

მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის (Dmal) მოლეკულის და მის საფუძველზე სინთეზირებული კოორდინაციული ნაერთების შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრები შესწავლილია კომპლექსწარმომქმნელთან (ლითონებთან) კოორდინირების წესის დადგენის მიზნით. შთანთქმის იწ სპექტრების ჩაწერა ხდებოდა 400 - 4000 სმ⁻¹ უბანში. ვიყენებდით ვაზელინის ზეთში პოლიკრისტალური ნიმუშების გასრესით სუსპენზიების მომზადების მეთოდს.

მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის და სინთეზირებული კოორდინაციული ნაერთების შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრების ზოგიერთი მახასიათებელი მოყვანილია ცხრილი 9 - ში, თავად შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრები კი მოცემულია ნახაზი 12 - 22 ში.

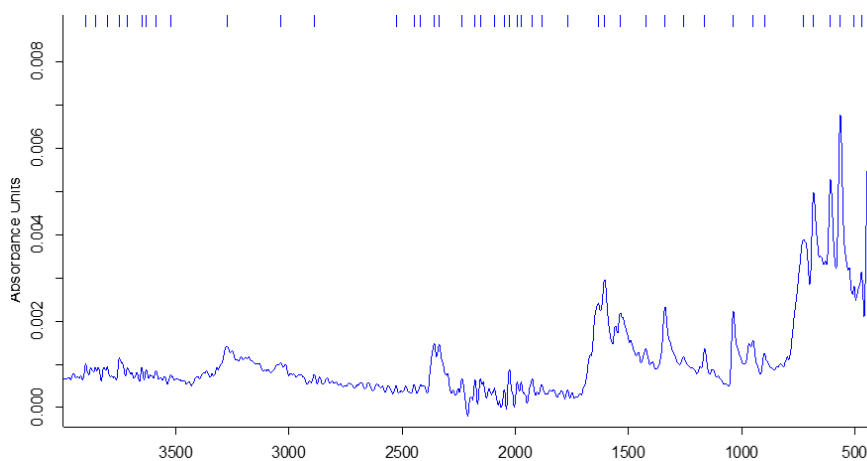
3.4.1. მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრების განხილვა

მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის მოლეკულის შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრი მოცემულია ნახაზი 19 - ში, ხოლო ზოგიერთი მახასიათებელი რხევის სიხშირეები მოყვანილია ცხრ. 13 - ში.

ცხრილი 13 მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის შთანთქმის იწ სპექტრში ნაპოვნი რხევითი სიხშირეების მინიმუმები (სმ⁻¹)

მალონმჟავას დიჰიდრაზიდი -L	421,73	471,30	503,57	564,58	607,96	683,00	726,65
	899,21	950,07	1037,27	1163,53	1267,13	1338,93	1423,59
	1536,46	1605,86	1633,19	1769,27	1883,09	1925,88	1974,68
	1992,23	2026,14	2049,22	2092,56	2154,50	2177,77	2235,88
	2336,70	2358,54	2418,35	2447,65	2526,94	2889,29	3036,21
	3272,16	3522,77	3587,80	3630,95	3650,49	3703,97	3760,98
	3803,15	3885,47	3998,37				

ტექსტი



ნახ. 19 მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის შთანთქმის იწ სპექტრი ვაზელინის ზეთში (400-4000 სმ⁻¹)

ლიტერატურული მონაცემების მიხედვით მყარ მდგომარეობაში მიღებული გარდამავალი ლითონების კომპლექსური ნაერთების მალონმჟავას დიჰიდრაზიდთან იწ სპექტრების შესწავლილისას ვარაუდობენ, რომ მალონმჟავას დიჰიდრაზიდი იმყოფება ბიდენტატური ლიგანდის როლში, მაგრამ M კომპლექსებისთვის მაგნიტური კრიტერიუმი არ შეიძლება იყოს გამოყენებული მათი სტერეოქიმიური თვისებების განხილვის დროს [18,19].

DM-ის მოლეკულა ასრულებს ხიდური ლიგანდის როლს და წარმოქმნის დიმერული და პოლიმერული ტიპის ნაერთებს. კომპლექსნაერთებში პოლიმერული სტრუქტურა უფრო ძლიერია, ვიდრე დიმერული სტრუქტურა [25,26].

3.4.2. კობალტ(II)-ის, ნიკელ(II)-ის, მანგანუმ(II)-ის და სპილენძ(II)-ის მალონმჟავას დიჰიდრაზიდთან ჰეტერომეტალური ქლორიდული კოორდინაციული ნაერთების ინფრაწითელი სპექტრების ანალიზი

შესწავლილია კობალტ(II)-ის, მანგანუმ(II)-ის, სპილენძ(II)-ის და ნიკელ(II)-ის ქლორიდული კომპლექსნაერთების შთანთქმის იწ სპექტრები.

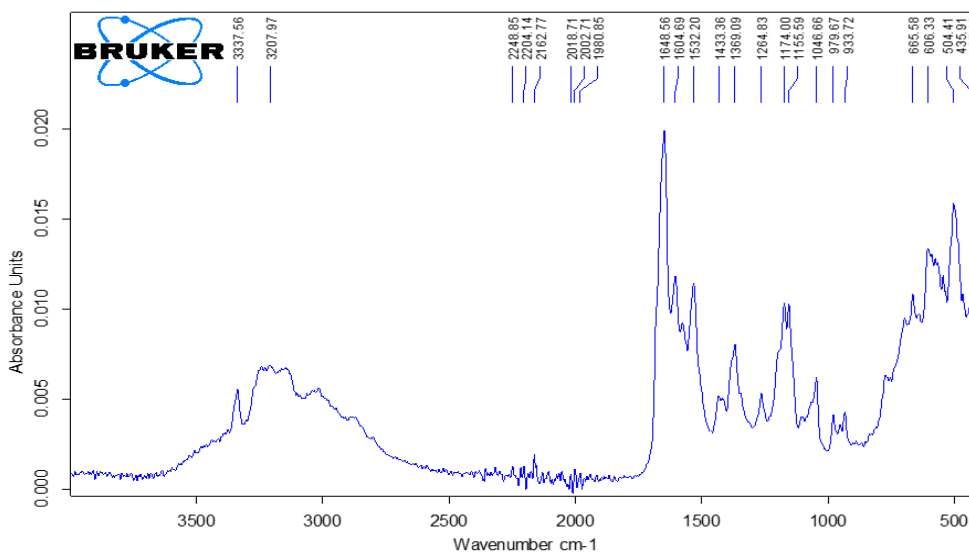
სპექტრებში მონახულია ის უბნები, რომლებიც შეესაბამება თავისუფალ ლიგანდს - მალონმჟავას დიჰიდრაზიდს და ასევე აციდოლიგანდს - ქლორიდ-იონებს.

არაკოორდინირებული ლიგანდის - მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის და ქლორიდული კომპლექსნაერთების იწ სპექტრების (ცხრილი 10, ნახ. 13, 25, 27, 19) შედარებისას აღმოჩნდა, რომ ამ ლიგანდის მოლეკულები ციკლურ-ტეტრადენტატურ ფუნქციას ასრულებენ და ცენტრალურ ატომთან დაკავშირებული არიან კარბონილის ჯგუფის ჟანგბადის ატომის და NH₂ აზოტის ატომის საშუალებით. ამ ფაქტს ადასტურებს სინთეზირებული კომპლექსნაერთების სპექტრებში ν(CO) სავალენტო რხევის სიხშირის შემცირება ~10-15 სმ⁻¹-ით.

ცხრილი 14 კობალტ(II)-ის, ნიკელ(II)-ის, მანგანუმ(II)-ის და სპილენძ(II)-ის მალონმჟავას დიჰიდრაზიდთან ჰეტერომეტალური ქლორიდული კოორდინაციული ნაერთების შთანთქმის იწ სპექტრში ნაპოვნი რხევითი სიხშირეების მინიმუმები (სმ⁻¹)

CoNiCl₄L₂	407,60	435,91	504,41	608,33	665,58	933,72	979,67
	1046,66	1155,59	1174,00	1264,83	1369,09	1433,38	1532,2
	1604,69	1648,56	1980,85	2002,71	2018,71	2162,77	2204,14
	2248,85	3207,97	3337,56				
CoMnCl₄L₂	475,62	547,05	650,57	726,77	742,37	804,49	902,71
	1117,80	1192,08	1331,40	1471,76	1523,47	1558,64	1581,39
	1634,06	1968,23	2016,04	2157,68	2177,32	2323,64	2360,46
	3164,79	5395,29	5628,66	5764,15			
CuNiCl₄L₂	433,09	512,16	594,71	645,66	832,08	872,20	947,23
	1054,31	1148,66	1352,62	1476,15	1628, 48	1667,34	2674,60
	3138,67						
MnNiCl₄L₂	404,98	417,77	462,95	466,44	673,08	708,02	1069,78
	1156,88	1333,91	1532,81	1600,76	1647,71	1934,04	1962,47
	2021,91	2043,61	2073,50	2159,75	2200,42	2357,65	3162,79
	4732,60						

თუ განვიხილავთ ქლორიდული კოორდინაციული ნაერთების შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრების მონაცემებს, ყველა მათგანში $\nu(\text{CO})$ თავისუფალ ლიგანდთან შედარებით გადანაცვლებულია $20\text{-}25\text{ cm}^{-1}$ -ით, რაც მიუთითებს იმ გარემოებაზე, ჩანს, რომ წარმოქმნილია ლითონოციკლი - NH_2 ჯგუფების მონაწილეობით.



ნახ. 20 $\text{CoNiCl}_4\text{L}_2$ შთანთქმის იწ სპექტრი ვაზელინის ზეთში ($400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$)

ამ უკანასკნელის კოორდინაციაზე ასევე სპექტრებში არსებული მონაცემები ($\nu(\text{NH})$ სიხშირეების ცვლილება) გვიჩვენებს, ე.ი. მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის მოლეკულა, ტეტრადენტატურ ფუნქციას ავლენს და ორ სხვადასხვა ლითონთან ორბიტოვთან კომპლექსნაერთს წარმოქმნის - ორივე ლითონი კომპლექსწარმომქმნელს წარმოადგენს და შიდა სფეროში იმყოფება.

ქლორიდულ კომპლექსნაერთებში სხვადასხვა სურათი გვაქვს ქლორიდ-იონების და წყლის მოლეკულების კოორდინაციის თვალსაზრისით.

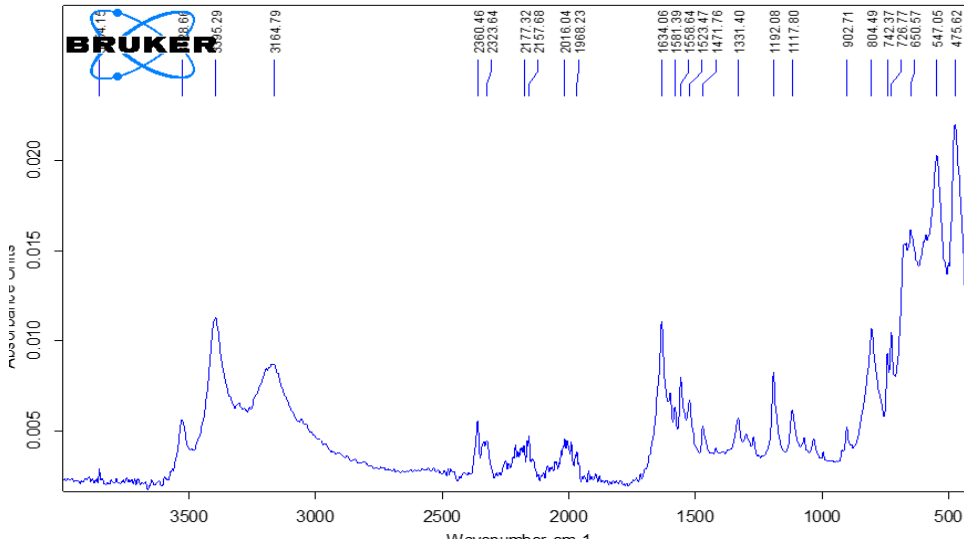
ასე მაგ., $\text{CoNiCl}_4\text{L}_2$ ნაერთში ლიგანდი ტეტრადენტატური სახითაა წარმოდგენილი და კობალტთან და ნიკელთან შეკრულია ხუთწევრიანი

ლითონოციკლები. სპექტრში მონახულია ზოლები 3307-3037 cm^{-1} უბანში, რაც შეესაბამება შიდასფერულ კოორდინირებულ წყლის მოლეკულებს.

ქლორიდ-იონების შთანთქმის ზოლების მონახვა გაძნელებულია ლიგანდის ინეტნსიური ზოლების გამო. თუმცა შეგვიძლია დავუშვათ, რომ ქლორიდ-იონები გარესფერულებია და ვივარაუდოთ კატიონური კომპლექსნაერთის წარმოქმნა. ამ კომპლექსის სავარაუდო აღნაგობა შეიძლება წარმოვიდგინოთ ასეთი სახის:

ნახ. 21 $\text{CoNiCl}_4\text{L}_2$ ჰეტერომეტალური კომპლექსის სავარაუდო აღნაგობა

რაც შეეხება, $\text{CoMnCl}_4\text{L}_2$ კომპლექსნაერთში ზუსტად იგივე სურათი გვაქვს (ნახაზი 15). DM მოლეკულა ლითონის ატომებთან დაკავშირებულია ამინოჯგუფის აზოტის ატომით და კარბონილის ჯგუფის ჟანგბადის ატომით. ეს ფაქტი დასტურდება (NH_2) -ის და (CO) -ის სიხშირეების გადახრით გრძელტალღიან უბნებში თავისუფალი ლიგანდის სპექტრთან შედარებით.



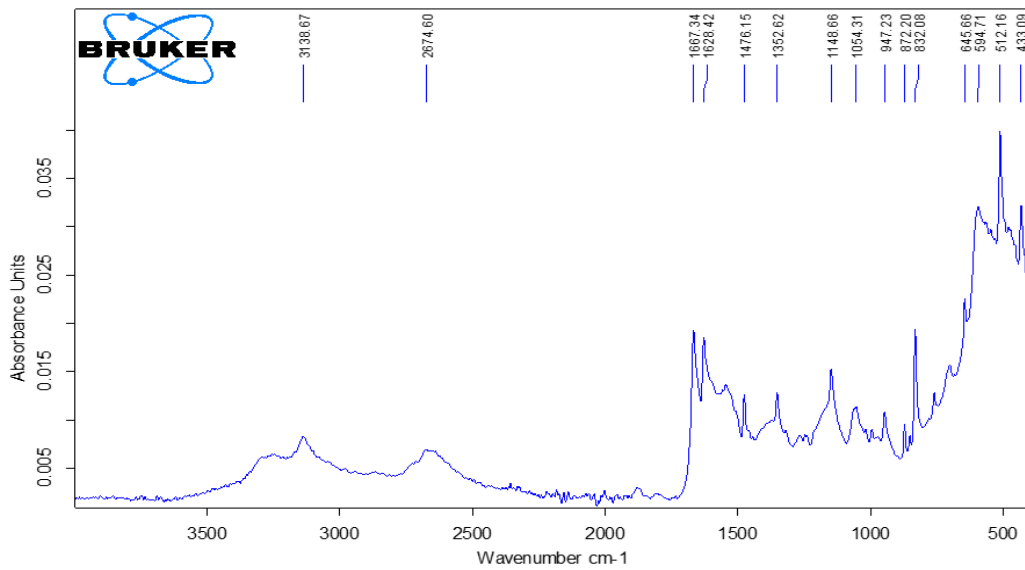
ნახ. 22 CoMnCl₄L₂ შთანთქმის იწ სპექტრი ვაზელინის ზეთში (400-4000 სმ⁻¹)

აქ მანგანუმიც და ნიკელიც გვევლინებიან საკოორდინაციო რიცხვით 6 და ანალოგიურია როგორც მალონმჟავას მოლეკულების კოორდინირების წესი, ასევე ქლორიდ-იონების გარესფერულობა და წყლის მოლეკულების კოორდინაცია. ამიტომ, ამ შემთხვევაშიც ვვარაუდობთ ოთხმუხტიანი კატიონის წარმოქმნას - კოორდინაციული ნაერთი კატიონურ კომპლექსს წარმოადგენს.

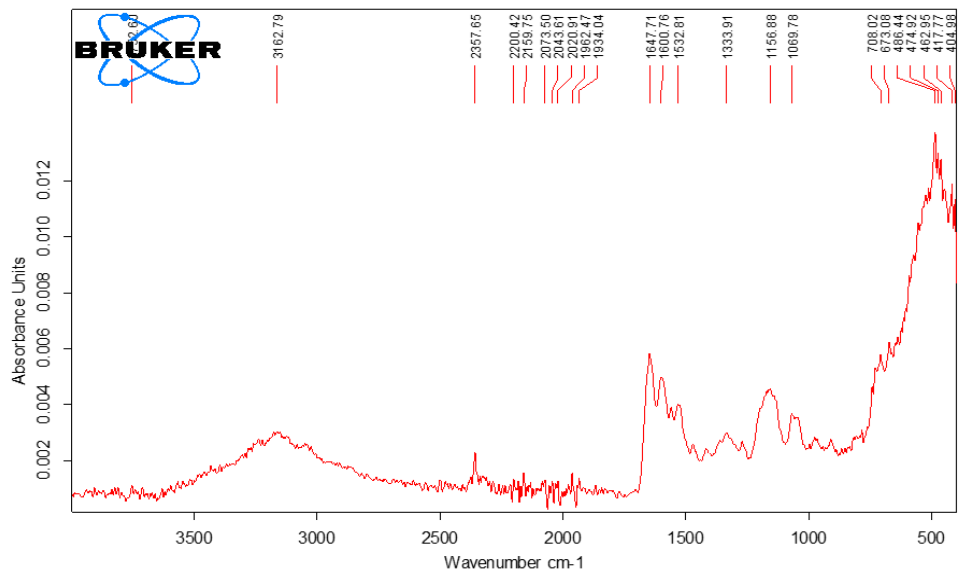
კობალტ-მანგანუმის კოორდინაციული ნაერთი შემდეგი სახის აღნაგობითაა ნავარაუდები:

ნახ. 23 CoMnCl₄L₂ ჰეტერომეტალური კომპლექსის სავარაუდო აღნაგობა

კომპლექსნაერთებში $\text{CuNiCl}_4\text{L}_2$ და $\text{MnNiCl}_4\text{L}_2$ იწ სპექტრების მონაცემთა განხილვა აჩვენებს იგივე სურათს ორგანული ლიგანდის კოორდინირების თვალსაზრისით. თუმცა, აქ უკვე ჩანს, რომ წყლის მოლეკულებისთვის დამახასიათებელი რხევის სიხშირეები სპექტრში არ იძებნება. ეს კი საშუალებას გვაძლევს დავასკვნათ, რომ წყლის მოლეკულები შიდა სფეროში არ გვაქვს.



ნახ. 24 $\text{CuNiCl}_4\text{L}_2$ შთანთქმის იწ სპექტრი ვაზელინის ზეთში (400-4000 სმ^{-1})



ნახ. 25 $\text{MnNiCl}_4\text{L}_2$ შთანთქმის იწ სპექტრი ვაზელინის ზეთში (400-4000 სმ^{-1})

თუ გავითვალისწინებთ კომპლექსნაერთის შეფერილობასაც და ზოგიერთ სხვა ფიზიკურ-ქიმიურ თვისებას, აღნაგობის შესახებ დასკვნის გაკეთებისას დავუშვით, რომ პირველ $\text{CuNiCl}_4\text{L}_2$ - კომპლექსნაერთში როგორც სპილენძის, ასევე ნიკელის საკოორდინაციო რიცხვია 4, შესაბამისად, რადგან შიდა სფეროში წყლის მოლეკულები არ გვაქვს, კომპლექსი კატიონურია და ქლორიდ-იონები კოორდინაციული ნაერთის გარე სფეროში იმყოფებიან. აღნიშნული კოორდინაციული ნაერთის აღნაგობა შეიძლება წარმოვიდგინოთ ასეთი სახით:

ნახ. 26 $\text{CuNiCl}_4\text{L}_2$ ჰეტერომეტალური კომპლექსის სავარაუდო აღნაგობა

მეორე $\text{MnNiCl}_4\text{L}_2$ - კომპლექსნაერთში $\text{MnNiCl}_4\text{L}_2$ სხვადასხვა თვისებების შესწავლიდან გამომდინარე, ვუშვებთ, რომ ქლორიდ-იონები შიდა სფეროში იმყოფებიან. ამ შემთხვევაში ნეიტრალური კომპლექსნაერთი წარმოიქმნება. შესაბამისად ამ კოორდინაციული ნაერთის აღნაგობა შესაძლებელია წარმოვიდგინოთ ასეთი სახით:

ნახ. 27 $MnNiCl_4L_2$ ჰეტერომეტალური კომპლექსის სავარაუდო აღნაგობა

არაკოორდინირებული ლიგანდის - მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის და სინთეზირებული ჰეტერომეტალური $CoNiCl_4L_2$, $CoMnCl_4L_2$, $CuNiCl_4L_2$ და $MnNiCl_4L$ ქლორიდული კოორდინაციული ნაერთების 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.

$CoNiCl_4L_2$ ნაერთში ლიგანდი ტეტრადენტატური სახითაა წარმოდგენილი და კობალტთან და ნიკელთან შეკრულია ხუთწევრიანი ლითონოციკლებით, წყლის მოლეკულები შიდასფერულა, ხოლო ქლორიდ-იონები გარესფერული. სავარაუდევია კატიონური კომპლექსნაერთის წარმოქმნა.

$CoMnCl_4L_2$ კომპლექსნაერთში ზუსტად იგივე სურათი გვაქვს, აქ მანგანუმიც და ნიკელიც გვევლინებიან საკოორდინაციო რიცხვით 6, ასევე ქლორიდ-იონები და წყლის მოლეკულების გარესფერულა. სავარაუდოა ოთხმუხტიანი კატიონის წარმოქმნა, კოორდინაციული ნაერთი კატიონურ კომპლექსია.

კომპლექსნაერთებში $CuNiCl_4L_2$ და $MnNiCl_4L_2$ იწ სპექტრების მონაცემთა განხილვა აჩვენებს იგივე სურათს ორგანული ლიგანდის კოორდინირების თვალსაზრისით. პირველ $CuNiCl_4L_2$ - კომპლექსნაერთში როგორც სპილენძის,

ასევე ნიკელის საკოორდინაციო რიცხვია 4, შიდა სფეროში წყლის მოლეკულები არ გვაქვს, კომპლექსი კატიონურია და ქლორიდ-იონები გარე სფეროში იმყოფებიან. მეორე $MnNiCl_4L_2$ - კომპლექსნაერთში $MnNiCl_4L_2$ ვუშვებთ, რომ ქლორიდ-იონები შიდა სფეროში იმყოფებიან და ნეიტრალური კომპლექსნაერთი წარმოიქმნება.

3.4.3. კობალტ(II)-ის, სპილენძ(II)-ის, რკინა(II)-ის და ნიკელ(II)-ის მალონმჟავას დიჰიდრაზიდთან ჰეტერომეტალური სულფატური კოორდინაციული ნაერთების იწ სპექტრების ანალიზი

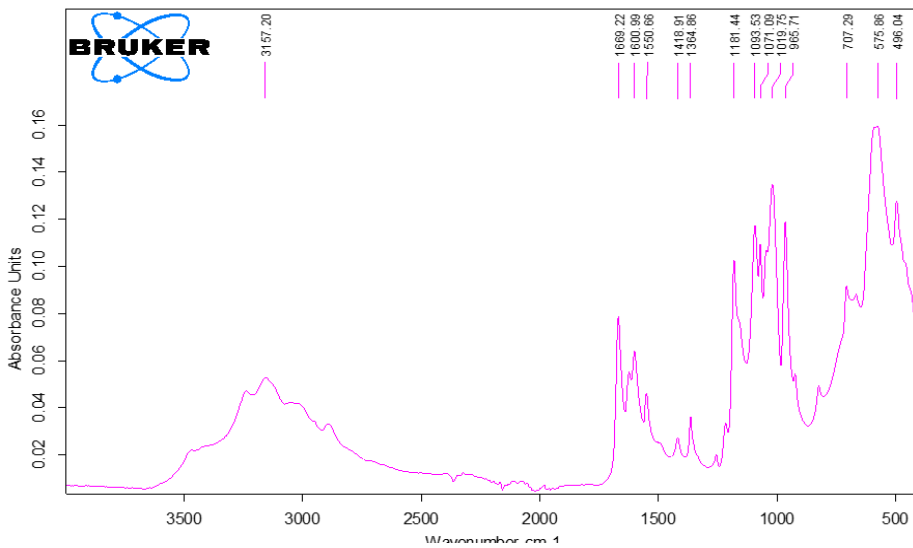
რკინა-სპილენძის, რკინა-ნიკელის და რკინა-კობალტის სულფატური კომპლექსნაერთების შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრების ანალიზისას მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის მოლეკულის კოორდინირების წესის თვალსაზრისით წინა განხილულ კომპლექსნაერთებისგან განსხვავებული სურათი არ გვაქვს. აქაც, ამ შემთხვევაშიც მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის მოლეკულა ტეტრადენტურ ფუნქციას ავლენს და ხუთწევრიანი ლითონოციკლებს წარმოქმნის ჰიდრაზიდული ჯგუფის აზოტის და კარბონილის ჯგუფის ჟანგბადის ატომებით.

ცხრილი 15 კობალტ(II)-ის, ნიკელ(II)-ის და რკინა(II)-ის მალონმჟავას დიჰიდრაზიდთან ჰეტერომეტალური სულფატური კოორდინაციული ნაერთების შთანთქმის იწ სპექტრში ნაპოვნი რხევითი სიხშირეების მინიმუმები (cm^{-1})

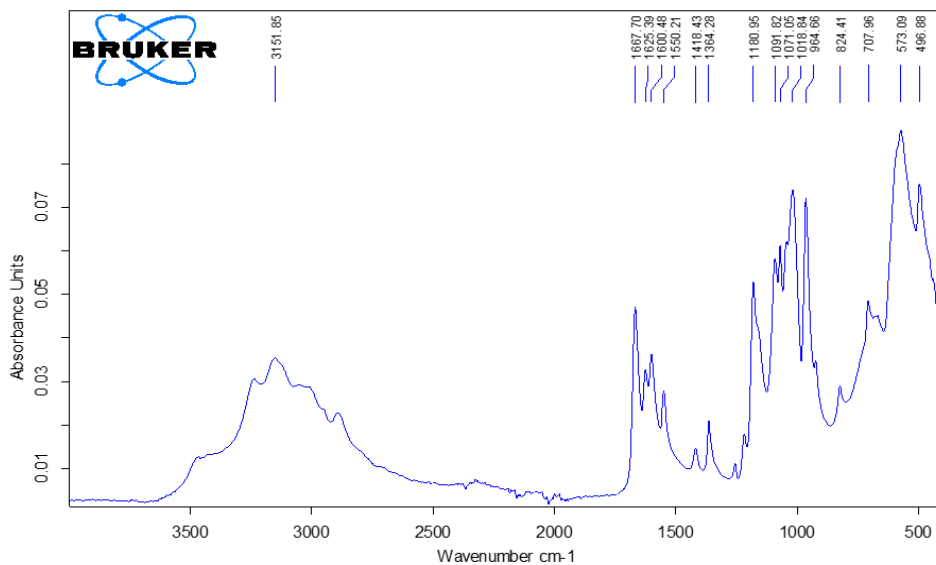
$FeCo(SO_4)_2 L_2$	496,04	575,06	707,29	965,71	1019,75	1071,09	1093,53
	1181,4	1364,86	1418,91	550,66	1600,99	1669,22	3157,20
$FeNi(SO_4)_2 L_2$	496,04	575,06	707,29	965,71	1019,75	1071,09	1093,53
	1181,44	496,04	575,06	707,29	965,71	1019,75	1071,09
$FeCu(SO_4)_2 L_2$	496,08	573,09	707,96	824,41	964,66	1018,84	1071,05
	1091,82	1180,95	1364,28	1418,43	1550,21	1600,48	1625,39
	1667,70	3151,85					

აღსანიშნავია, რომ არც ერთ ჰეტერომეტალურ სულფატურ $\text{FeCo}(\text{SO}_4)_2$ L₂; $\text{FeNi}(\text{SO}_4)_2$ L₂; $\text{FeCu}(\text{SO}_4)_2$ L₂ სინთეზირებულ კომპლექსნაერთში, როგორც იწ სპექტრების მონაცემები აჩვენებს, შიდასფერული, კოორდინირებული წყლის მოლეკულების გამოვლენა არ ხდება. სპექტრის ანალიზის მიხედვით ვერ ვიმსჯელებთ ვერც გარე სფეროში წყლის მოლეკულების არსებობაზე.

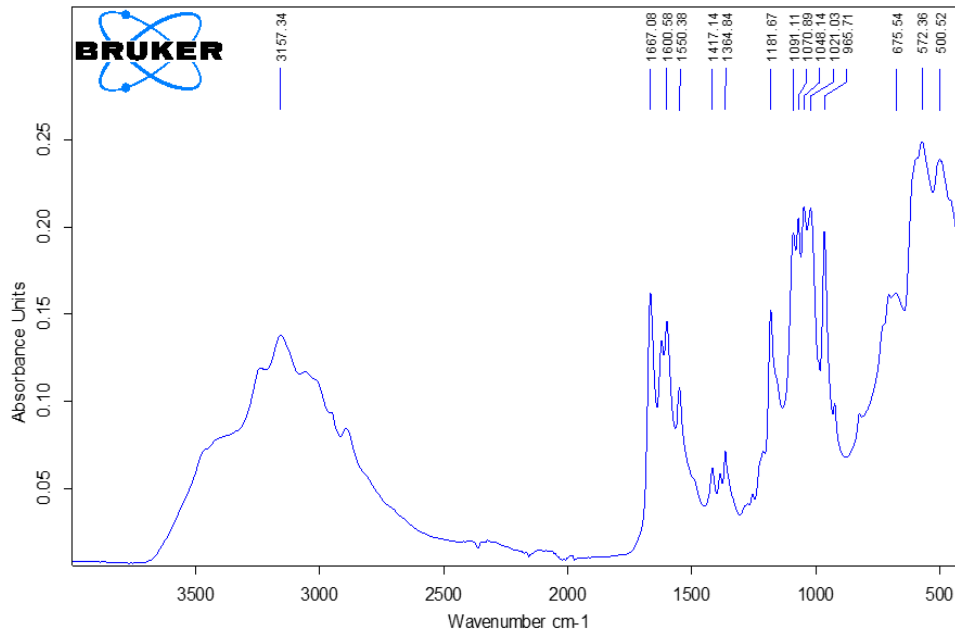
ამ ტიპის კომპლექსნაერთებისთვის ცალკე განვიხილოთ სულფატ-იონების კოორდინირების მონაცემები იწ სპექტრის მიხედვით, რადგან მათ სამი ტიპის კოორდინაცია ახასიათებთ: მონოდენტატური, ბიდენტატური და ბიდენტატურ-ციკლური.



ნახ. 28 $\text{FeCo}(\text{SO}_4)_2$ L₂ შთანთქმის იწ სპექტრი ვაზელინის ზეთში (400-4000 სმ⁻¹)



ნახ. 29 $\text{FeCu}(\text{SO}_4)_2$ L₂ შთანთქმის იწ სპექტრი ვაზელინის ზეთში (400-4000 სმ⁻¹)



ნახ. 30 FeNi(SO₄)₂ L₂ შთანთქმის იწ სპექტრი ვაზელინის ზეთში (400-4000 სმ⁻¹)

სულფატ-იონების ბიდენტატურ ფუნქციას შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრების შესწავლისას გამოავლენს ~1100-1130 სმ⁻¹ ფარგლებში მდებარე უბანი.

ჩვენს მიერ სინთეზირებული სულფატური კოორდინაციული ნაერთების შთანთქმის იწ სპექტრების შესწავლა აჩვენებს რომ, სამივე ნაერთის სპექტრში ჩანს მკვეთრად გამოხატული ინტენსიური რხეები მიახლოებით 1098-1180 სმ⁻¹ უბანში, რაც ცალსახად შეგვიძლია სულფატ-იონების რხევათა სხიშირეებს მივაკუთვნოთ. ამასთან, ეს მონაცემები ადასტურებენ, რომ სინთეზირებულ სულფატურ ნაერთებში სულფატ-იონები ბიდენტატურ ფუნქციას ასრულებენ.

რადგან დასაწყისშივე აღვნიშნეთ, რომ სპექტრებში არ მოიძებნა წყლის მოლეკულებისთვის დამახასიათებელი რხევის სიხშირეები, შეგვიძლია დავასკვნათ, რომ კომპლექსნაერთების შიდა სფეროში მხოლოდ მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის მოლეკულები და ბიდენტატური ფუნქციის მქონე სულფატ-იონები იმყოფებიან.

ზემოთგანხილული დასკვნების შეჯამებით შეგვიძლია წარმოვადგინოთ სულფატური კომპლექსნაერთების აღნაგობა შემდეგი სახით:

ნახ. 31 $\text{FeCo}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{L}_2$ ჰეტერომეტალური კომპლექსის სავარაუდო აღნაგობა

ნახ. 32 $\text{FeCu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{L}_2$ ჰეტერომეტალური კომპლექსის სავარაუდო აღნაგობა

ნახ. 33 $\text{FeNi}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{L}_2$ ჰეტერომეტალური კომპლექსის სავარაუდო აღნაგობა

სინთეზირებული სულფატური ნაერთები ნეიტრალურ კომპლექსებს წარმოადგენენ.

რადგან სპექტრებში არ მოიძებნა წყლის მოლეკულებისთვის დამახასიათებელი რხევის სიხშირეები, შეგვიძლია დავასკვნათ, რომ კომპლექსნაერთების შიდა სფეროში მხოლოდ მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის მოლეკულები და ბიდენტატური ფუნქციის მქონე სულფატ-იონები იმყოფებიან, სინთეზირებული სულფატური ნაერთები კი ეიტრალურ კომპლექსებს წარმოადგენენ.

3.4.4. კობალტ(II)-ის და სპილენძ(II)-ის მალონმჟავას დიჰიდრაზიდთან ჰეტერომეტალური თიოციანატური კოორდინაციული ნაერთების ინფრაწითელი სპექტრების ანალიზი

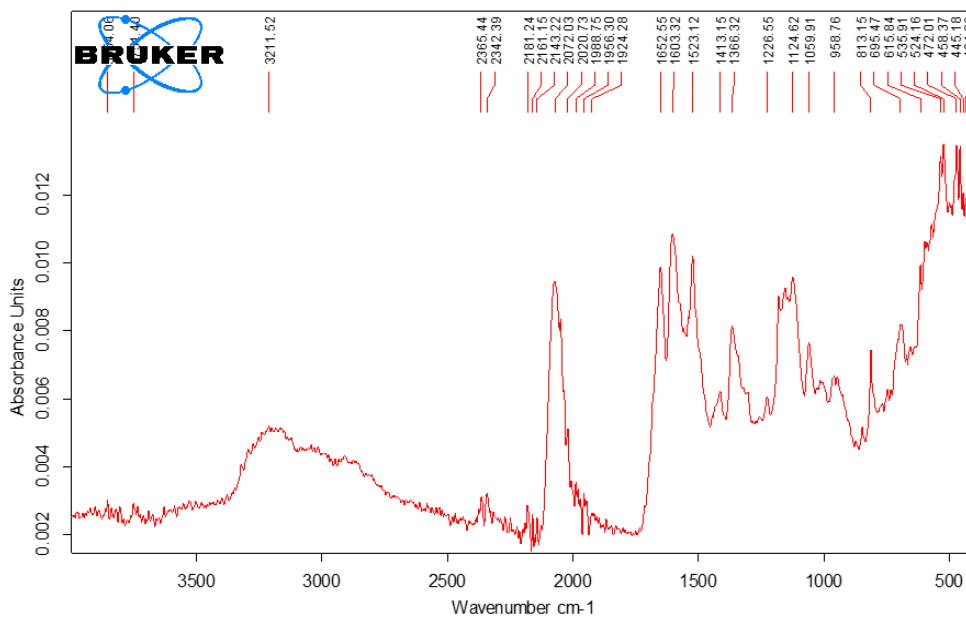
შესწავლილია კობალტის და სპილენძის ბიბირთვული/ჰეტერომეტალური თიოციანატური კომპლექსნაერთის $\text{CoCu}(\text{NCS})_4 \cdot \text{L}_2$ შთანთქმის ინფრაწითელი სექტრი. ნაერთის სპექტრში მონახულია ყველა ის უბანი, რომლებიც შეესაბამება თავისუფალ ლიგანდს და თიოციანტ-იონებს.

არაკოორდინირებული ლიგანდის და თიოციანატური კომპლექს-ნაერთის იწ სპექტრების (ცხრილი 12, ნახაზი 27) შედარებისას აღმოჩნდა, რომ მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის მოლეკულები ციკლურ-ტეტრადენტატურ ფუნქციას ასრულებენ და ცენტრალურ ატომთან დაკავშირებული არიან კარბონილის ჯგუფის ჟანგბადის ატომის და NH_2 აზოტის ატომის საშუალებით. ეს ფაქტი კარგად ჩანს სინთეზირებული კომპლექს-ნაერთების სპექტრებში $\nu(\text{CO})$ სავალენტო რხევის სიხშირის მნიშვნელოვანი შემცირება.

ცხრილი 16 კობალტ(II)-ის და სპილენძ(II)-ის თიოციანატური კოორდინაციული ნაერთების შთანთქმის იწ სპექტრში ნაპოვნი რხევითი სიხშირეების მინიმუმები (სმ⁻¹)

CoCu(NCS) ₄ ·L ₂	434,89	445,18	458,37	472,01	524,16	535,91	615,84
	695,47	813,15	958,76	1059,91	1124,62	1226,55	1366,32
	1413,15	1523,12	1603,32	1652,55	1924,28	1955,30	1988,75
	2020,73	2072,03	2143,22	2161,15	2181,24	2342,39	2365,44
	3211,52	4751,40	5164,06				

$\nu(\text{CO})$ თავისუფალი დიჰიდრაზიდის მოლეკულისთვის მონახულია $\sim 1680\text{სმ}^{-1}$ უბანში, მაშინ, როდესაც კომპლექსნაერთის ინფრაწითელ სპექტრში აღნიშნული რხევის სიხშირე $10\text{-}15\text{ სმ}^{-1}$ -ითაა გადანაცვლებული, რაც აჩვენებს კარბონილის ჯგუფის ჟანგბად-ატომით კოორდინაციას. ასევე, $\nu(\text{NH})$ რხევის სიხშირეები გადანაცვლებულია დაბალი სიხშირის უბანში თავისუფალი დიჰიდრაზიდის სიხშირეებთან შედარებით, რაც მიუთითებს ამინო-ჯგუფის აზოტის ატომების მეშვეობით წარმოქმნილი კოორდინაციული ბმის არსებობაზე.



ნახ. 34 CoCu(NCS)₄·L₂ შთანთქმის იწ სპექტრი ვაზელინის ზეთში (400-4000 სმ⁻¹)

შიდასფერული წყლის მოლეკულებისთვის დამახასიათებელი რხევის სიხშირეები სპექტრის მონაცემების მიხედვით არ გვაქვს მონახული.

რაც შეეხება თიოციანატ-იონებს, მაღალსიხშირული პიკი (2163 სმ^{-1}) მიუთითებს იზოთიოციანატურ კოორდინაციაზე კომპლექსწარმომქმნელ ლითონებთან. სავარაუდო აღნაგობა კომპლექსნაერთისა შეიძლება წარმოვადგინოთ შემდეგი სახით:

ნახ. 35 $\text{CoCu}(\text{NCS})_4 \cdot \text{L}_2$ ჰეტერომეტალური კომპლექსის სავარაუდო აღნაგობა

დასკვნა

1. მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის მოლეკულა შეიცავს ორ ჰიდრაზიდულ ნაშთს, რაც ერთფუძიანი მჟავების ჰიდრაზიდებთან შედარებით, ზრდის მის კოორდინაციულ შესაძლებლობებს, ანუ შეგვიძლია ვივარაუდოთ, რომ რეაქციებში სხვადასხვა ლითონების მარილებთან კომპლექსწარმოქმნაში მონაწილეობას იღებს მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის ორივე ჰიდრაზიდული ჯგუფი.
2. ნახევრადემპირიული ქვანტურ-ქიმიური მეთოდით AM1 გამოთვლილია მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის მოლეკულის ენერგეტიკული, გეომეტრული და სტრუქტურული მახასიათებლები. ელექტრონული სტრუქტურის მიხედვით დადაგენილია გამხსნელის გავლენა ლითონებთან მისი კომპლექსწარმოქმნის უნარზე.
3. კარბონლის ჯგუფის ჟანგბადის O(7) და O(3), ატომებისთვის ელექტრონული წყვილი განლაგებულია sp ჰიბრიდულ ორბიტალებზე და მკვეთრად გამოხატული s-ბუნება აქვს. შესაბამისად, შესაძლებელია ისინი დონორულ ატომად მოგვევლინოს და მეტალ-კომპლექსწარმოქმნელს დაუკავშირდეს კოორდინაციული ბმით.
4. სავარაუდოდ, კოორდინაციული ბმის წარმოქმნა მეტალ-კომპლექსწარმოქმნელთან უფრო მეტად NH₂ - ის აზოტის ატომითაა შესაძლებელი, რადგან, თუ გავითვალისწინებთ ჟანგბადის ატომების კოორდინაციის უნარსაც, ასეთ შემთხვევაში შესაძლებელია ხუთწევრიანი მეტალოციკლების წარმოქმნა, სადაც მალონმჟავას დიჰიდრაზიდი კეტონური ან ენოლური ფორმით კოორდინირებს.
5. გათვლების შედეგებს, შეგვიძლია დავასკვნათ, რომ მალონმჟავას დიჰიდრაზიდი შეიძლება მოგვევლინოს როგორც ბიდენტატური, ასევე ტეტრადენტატური ლიგანდის სახით. ამ თვალსაზრისით ეს მოლეკულა საინტერესოა, როგორც ჰომოლითონური, ასევე ჰეტეროლითონური კომპლექსწარმოქმნის მისაღებად.

6. კვანტური-ქიმიური გათვლების შედეგების მიხედვით, თეორიულად, საუკეთესო გარემო სინთეზის ჩასატარებლად არის დიმეთილფორმამიდი.
7. სინთეზირებულია 13 ახალი კობალტ(II)-ის, ნიკელ(II)-ის, მანგანუმ(II)-ის სპილენძ(II)-ის და რკინა(II)-ის ჰეტერომეტალური/ბიბირთვული კოორდინაციული ნაერთი მალონმჟავას დიჰიდრაზიდთან, რომლებიც მდგრადია ჰაერზე, დახურულ ჭურჭელში ინახება დიდხანს. შემუშავებულია სინთეზის საერთო მეთოდიკა სხვადასხვა გამხსნელებში (წყალი, ეთანოლი, დიმეთილფორმამიდი). სინთეზირებული ნაერთების ინდივიდუალობის და შედგენილობის დადგენის მიზნით განსაზღვრულ იქნა სინთეზირებული კოორდინაციული ნაერთების ლღობის ტემპერატურა და ხსნადობა წყალში და ორგანულ გამხსნელებში.
8. სინთეზირებული კოორდინაციული ნაერთების შესწავლილ იქნა თერმული ანალიზის ძირითადი მეთოდები: დინამიური თერმოგრაფიმეტრია (TG) და დიფერენციალური თერმული ანალიზი (DTA). დადგენილ იქნა, რომ ველა შემთხვევაში პირველად ქრება წყლის მოლეკულა, შემდეგ ორგანული ლგანდი და ბოლოს მჟავას ნაშთი. საბოლოო პროდუქტი კი შესაბამისი ოქსიდები.
9. მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის (Dmal) მოლეკულის და მის საფუძველზე სინთეზირებული კოორდინაციული ნაერთების შანთქმის ინფრაწითელი სპექტრები შესწავლილია კომპლექსწარმომქმნელთან (ლითონებთან) კოორდინირების წესის დადგენის მიზნით.
10. არაკოორდინირებული ლიგანდის - მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის და სინთეზირებული ჰეტერომეტალური $\text{CoNiCl}_4\text{L}_2$, $\text{CoMnCl}_4\text{L}_2$, $\text{CuNiCl}_4\text{L}_2$ და MnNiCl_4L ქლორიდული კოორდინაციული ნაერთების 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.

11. $\text{CoNiCl}_4\text{L}_2$ ნაერთში ლიგანდი ტეტრადენტატური სახითაა წარმოდგენილი და კობალტთან და ნიკელთან შეკრულია ხუთწევრიანი ლითონოციკლებით, წყლის მოლეკულები შიდასფერულა, ხოლო ქლორიდ-იონები გარესფერული. ნავარაუდევია კატიონური კომპლექსნაერთის წარმოქმნა.

12. $\text{CoMnCl}_4\text{L}_2$ კომპლექსნაერთში ზუსტად იგივე სურათი გვაქვს, აქ მანგანუმიც და ნიკელიც გვევლინებიან საკოორდინაციო რიცხვით 6, ასევე ქლორიდ-იონები და წყლის მოლეკულების გარესფერულა. სავარაუდოა ოთხმუხტიანი კატიონის წარმოქმნა, კოორდინაციული ნაერთი კატიონურ კომპლექსია.

13. კომპლექსნაერთებში $\text{CuNiCl}_4\text{L}_2$ და $\text{MnNiCl}_4\text{L}_2$ იწ სპექტრების მონაცემთა განხილვა აჩვენებს იგივე სურათს ორგანული ლიგანდის კოორდინირების თვალსაზრისით. პირველ $\text{CuNiCl}_4\text{L}_2$ - კომპლექსნაერთში როგორც სპილენძის, ასევე ნიკელის საკოორდინაციო რიცხვია 4, შიდა სფეროში წყლის მოლეკულები არ გვაქვს, კომპლექსი კატიონურია და ქლორიდ-იონები გარე სფეროში იმყოფებიან. მეორე $\text{MnNiCl}_4\text{L}_2$ - კომპლექსნაერთში $\text{MnNiCl}_4\text{L}_2$ ვუშვებთ, რომ ქლორიდ-იონები შიდა სფეროში იმყოფებიან და ნეიტრალური კომპლექსნაერთი წარმოიქმნება.

გამოყენებული ლიტერატურა

1. Харитонов Ю.Я., Мачхошвили Р.И. Ж. Неорг. химии, 16, 924, 1971
2. Мачховили Р.И., Харитонов Ю.Я., Гогоришвили П.В. Статья в сб. "Исследования в области химии комплексных и простых соединений некоторых переходных и редких металлов". Мецниереба, Тбилиси, 1970, с.37
3. Харитонов Ю.Я., Мачхошвили Р.И., Метревели Д.П. Ж. Коорд.химия, 2, 131, 1976
4. Харитонов Ю.Я., Мачхошвили Р.И., Метровели Д.П., Пирцхალავა Н.И. Ж. Коорд. Химия. 3, 897, 1977
5. Харитонов Ю.Я., Мачхошвили Р.И., Метревели Д.П., Пирцхალავა Н.И. Ж. Коорд. Химия. 3, 1069, 1977
6. Харитонов, Ю.Я., Р.И.Мачхошвили., Метревели Д.П., Пирцхალავა Н.И. Ж. Коорд. химия, 2,1368, 1977
7. Харитонов Ю.Я., Мачхошвили Р.И., И.Б.Генералова, Щелоков Р.Н.Ж. неорг. химии. 19, 1124, 1974
8. Харитонов Ю.Я., Мачхошвили Р.И., Генералова И.И., Абашидзе М.Ш. Ж. неорг. Химии. 23, 394, 1978
9. Харитонов Ю.Я., Мачхошвили Р.И., Метревели Д.П., Р.И. Пирцхალავა Н.И. Ж. Неорг. Химии. 22, 2768, 1977
10. Харитонов Ю.Я., Киреева И.К., Метровели Д.П., Мачхошвили. Р.И. Ж. Коорд, химия, 2, 1542, 1977
11. Харитонов Ю.Я., Мачхошвили. Р.И., Метровели Д.П., Пирцхალავა Н.И. Ж. Коорд. Химия. 3, 1534, 1977
12. Метровели Д. П.. Автореферат канд. дис. Тбилиси, 1978
13. Гринберт А.А. Введение в химию комплексных соединений. Химия, М., 1966, с. 563.
14. Перрин Д. Органические аналитические реагенты. "Мир", М., 1967, с. 58.

15. Балабуха В.С., Разбитая Л.М., Разуновский Н.О., Тихонова Л.И. Проблема выведения из органиана долгоживущих радиоактивных изотопов. Госатомиздат, М, Мир., 1962, с. 167
16. Dutta Ahmed A., Mandal P.K. Ray Chaudhuri N., Metal complexes of Malondihydrazide. J.Inorg.Nucl. Chemistry, 1966, vol. 28, p. 2951-2959
17. Dutta Ahmed, N. Ray Chaudhuri Acid hydrazides as ligands II metal complexes of dicarboxylic acid dihydrazides. J. Inorg. Nucl. Chem., 1969, vol. 31, N 8, p. 2545-2556
18. Dutta A.A., R.Ray Chaudhuri, V. Saba N – phenyltricarboxyl- N1 - guanylhydrazine and its metal complexes. Indian J.Chem., 1978, 11, N1, p. 59-61
19. Фридман Я.Д., Сванидзе О.П., Долгашева Н.В., Гогоришвили П.В. Смешанные соединения кобальта, никеля и цинка с аминокислотами и гидразидами карбоновых кислот. Ж. Неорг. химии, 1974, т. 19, вып.12, с. 3304-3310
20. Фридман Я.Д., Сванидзе О.П., Гогоришвили П.В., Левина М.Г. – Образование комплексных соединений никеля с гидразидами карбоновых кислот в водном растворе. Сб. Исследования в области химии комплексных и простых соединений некоторых переходных и редких металлов. Мецниереба. Тбилиси. 1974. с. 181-189
21. Сванидзе О.П., Швелашвили А.Е., Цуцунава Т.И., Цицишвили Л.Д. Комплексообразование кобальта(II) и никеля(II) в водном растворе с некоторыми циклообразующими аминами. Сообщения АН ГОСР, 1980, т. 97, №1, с. 89-92
22. Гогоришвили П.В., Мачхошвили Р.И., Цицишвили Л.Д., Швелашвили А.Е., Харитонов Ю.Я., Цуцунава Т.И. Комплексные соединения тиоцианата кобальта с некоторыми дигидразидами кислот. Ж. Коорд. Химии, 1976, т. 2. вып. 7, с. 958-964
23. Гогоришвили П.В., Мачхошвили Р.И., Цицишвили Л.Д., Харитонов Ю.Я., Швелашвили А.Е., Цуцунава Т.И. Комплексные соединения тиоцианата никеля с некоторыми дигидразидами кислот. Ж. Коорд. Химии, 1977, т. 3. вып. 4, с. 537-544
24. Мачхошвили Р.И., Векуа Н.Н., Гогоришвили П.В., Харитонов Ю.Я., Швелашвили А.Е. Комплексные соединения элементов II группы с дигидразидами малоновой и янтарной кислот. Ж. Коорд. Химии, 1977, т. 3. вып. 3, с. 332-341

25. Мачхошвили Р.И., Харитонов Ю.Я., Векуа Н.Н. ИК спектры поглощения комплексов цинка, кадмия и стронция с дигидразидами малоновой и янтарной кислот. Сб. Исследования в области химии комплексных и простых соединений некоторых переходных и редких металлов. Мецниереба. Тбилиси. 1978. с. 63-67
26. Цицишвили Л.Д., Цуцунава Т.И., Харитонов Ю.Я. Комплексные соединения кобальта с депротонированными дигидразидами. Ж. Коорд. химия, 1982, т. 8, вып. 5, с. 674-679
27. Юсупов В.Г., Насриданов С.Д. Координационные соединения Ni(II) и Mn(II) на основе продуктов конденсации дигидразида малоновой кислоты с моно-, α и β - дикарбонильными соединениями. Тезисы докладов IV Всесоюзного совещания по химии координационных соединений марганца, кобальта и никеля. Тбилиси, 1983, с. 174
28. Chandra R., Sohni S.K., Kapoor R.N. Synthesis and characterization of chromium(III), manganese(III), iron(III) and cobalt(III) complexes of dehydrazones derived from salicylaldehyde and aliphatic dicarboxylic acid dihydrazides. Acta chem. hung., 1983, 112, №4, p. 385-400
29. Швелашвили А.Е., Миминошвили Э.Б., Гогоришвили П.В., Мачхошвили Р.И., Векуа Н.Н., Квиташвили А.И., Щедрин Б.М. О строении комплекса $ZnLSO_4 \cdot 3H_2O$. Ж. Неорг. химия, 1976, т. 21, вып. 1, с. 292
30. Швелашвили А.Е., Мачхошвили Р.И., Миминошвили Э.Б., Щедрин Б.М., Векуа Н.Н., Квиташвили А.И., Микеладзе Э.А. Исследование строения соединения сульфата цинка с дигидразидом малоновой кислоты. Ж. Неорг. химия, 1980, т. 25, вып. 7, с. 1779-1783
31. Вардосанидзе Т.О., Шведашвили А.В., Соболев А.Н., Порай-Кожич М.А. Кристаллическая и молекулярная структура комплексного соединения сульфата марганца (II) с дигидразидами малоновой кислотой состава $[Mn]CH_2(C(O)NHNH_2)_2[2SO_4] \cdot 4H_2O$. Ж. Неорг. химия, 1985, т. 30, вып. 2, с. 364-367
32. Шведашвили А.В., Вардосанидзе Т.О., Соболев А.Н., Сокол В.И., Цуцунава Т.И. Синтез и строение некоторых соединений марганца типа $Mn(DM)_2X_n \cdot mH_2O$. Тезисы докладов IV Всесоюзного совещания по химии координационных соединений марганца, кобальта и никеля. Тбилиси. 1983, с. 157
33. Вардосанидзе Т., Жоржوليани Н.Б. Синтез, кристаллическая и молекулярная структура соединений состава $Mn(DM)_2(ClO_4)_2$ и

- Mn(DM)₂I₂. Тезисы докладов республиканской конференции молодых химиков, Тбилиси, 1985, с. 5
34. Вардосанидзе Т.О., Соболев А.Н., Швелашвили А.Е., Чарелишвили Л.Ш. Синтез и строение комплекса типа M(DM)SO₄ · 3H₂O (M = Co(II), Mn(II), Fe(II), Ni(II)). Сообщ. АН ГССР, 1985, т. 119, №2, с. 305-308
 35. Швелашвили А.Е., Чарелишвили Л.Ш., Вардосанидзе Т.О., Соболев А.Н. Синтез и строение комплексов типа M(DM)(NO₃)₂ · 3H₂O. где M = Co(II) и Zn(II). Сообщ. АН ГССР, 1985, т. 119, №3, с. 529-532
 36. Вардосанидзе Т.О. Канд. дис. Рентгеноструктурное исследование координационных соединений Mn(II) с дигидразидом малоновой кислоты. Тбилиси, 1986. с.159
 37. Бабко А.К. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворе. Оптический метод. Киев, изд.АН УССР, 1955, с. 360
 38. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура. М., Химия, 1968, с. 387
 39. Швелашвили А.Е., Зеленцов В.В., Подалко В.М., Богданов А.П., Чантурия Л.М., Пирцхалава Н.И. Сравнительное изучение оксалатных комплексов Ni(II) с диаминами. Сб. Исследование в области химии комплексных и простых соединений некоторых переходных и редких металлов. Мецниереба. Тбилиси, 1978, с. 78-88
 40. Тавберидзе М.Г. Канд. диссер. Исследование моноэтаноламиновых комплексов Ni(II) и Cu(II) с разноименными лигандами. Тбилиси, 1973. с.155
 41. Switzer Jey A., Endicott John F., Khelifa Mohamed A., Potringer Fracoiz P., KumazKrishan. Oxidation-reduction reactions of complexes with macrocyclic ligands. Kinetik and electrochemical studies of metal-ligands synergism. J. Amer. Chem. Soc., 1983, 105, №1, p. 56-61
 42. Hay Robert W., Pujari Mahesh P., Hideg Kalman, Hankovsky Olga H. Macrocyclic ligands with potential axial interactions. The preparation of copper(II) nickel(II) and cobalt (III) complexes of 7,14 - O - hydroxyphenyl -5,12 - dimethyl - 1,4,8,11 - tetraazacyclotetradeca - 4,11 diane. Transit Metal Chem. 1985, 10, №5, p. 188-191
 43. Kinoshita I., Yokota Y., Matsumoto K., Ooi S., Kashiwabera K. Pujita J. Preparation and circular dichroism spectra of transdichlorocobalt (III) complexes with (2-aminoethyl)diphenylphosphine and related ligands. J. Bull. Chem. Soc., Jap. 1983, 56, №4, p. 1067-1073

44. Khan M.M., Taqui, Satyanarayana S., Jyoti M.S., Linkoln Ch. Thermodynamic quantities associated with interaction of thymine, uracil, cytosine, adanine hypoxanthine with metal ions. *Indian J. Chem.* 1983, A22 №5, p. 357-367
45. Putil K.C., Fittal J.P., Patel C.C. Preparation, characterization and thermal properties of di-N-iscthiocyanatodi hydrazine metal(II). *Proc. Indian Acad. Sci., Chem. Sci.*, 1983, 92, №1, p. 83-89
46. Cini Renzo, Burla Maria C., Nunzi Antonio, Polidori Gian P., Xanazzi, Pier F. Preparation and physico-chemical properties of the ternary complexes formed between adenosine 5-triphosphoric acid, bis (2 pyridyl) amine and divalent metal ions. Crystal and molecular structures of the compounds containing Mg(II) and Ca(II). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, №11, p. 2467-2476
47. Caminity R., Cueva P., Monduzzi M. Saba G., Grisponi G. Divalent metal-acetate complexes in concentrated aqueous solutions. An x-ray diffraction and NMR spectroscopy study. *J. chem. Phys.* 1984, 81, №1, p. 543-551
48. Jeffreyz Brain, Gill J. Bercard, Codall David C. Reactions in mixed non-aqueous systems containing superoxide. The reaction of metal oxides with dimethylsulphoxide - sulphur dioxide. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1985, №1B, p. 99-100
49. Давиденко Н.К. Разнолигандные комплексы биометаллов с аминокислотами и нуклеотидами как модели активных центров некоторых металлоферментов. XII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 1981, с. 394-395
50. Яцимирский К.Б. Природа координационных групп и устойчивость металлокомплексов. *Ж. Неорг. химии.* 1986, 31, №1, с. 3-9
51. Мусаев Ф.Н., Ниджафов Г.Н., Мамедов Х.С. Исследование термического разложения п-оксибензоатов металлов. *Ж. Коорд. химии*, 1986, 12, №1, с. 37-46
52. A. Ahmed Dutts, E. Ray Chaudhuri. *Inorg. Nucl. Chem.*, 35, 189, 1971
53. Цинцадзе Г.В., Гогоришвили П.В., Л.К.Нагорная Л.К., Цивцивадзе Е.И., Мачхошвили Р.И. Статья в сб. "Исследования Комплексных и простых соединений некоторых переходных металлов и редких металлов". Моцниереба, Тбилиси, 1974, с. 194
54. Харитонов Ю.Я., Мачхошвили Р.И., Генералова Н.Б., Щелоков Р.Н. *Ж. неорг. химии.* 19, 965, 1974

55. Issa R.M., El-Shazly M.E., Iskander H.F. Z. anorg. Chem. 354, 90, 1976
56. Agarval R.C., Bahadur A.. Indian J. Chem., 7, 1038, 1969
57. Agarval R.C., Singh S.K. Bull.Chem. Soc. Japan. 42, 3363, 1969
58. Харитонов Ю.Я., Мачхошвили Р. И. Ж. Неорг. Химии. 16, 1139,1971.
59. Цинцадзе Г.В., Майсурадзе Н.А. Сообщ. АН ГССР, 73, 349, 1974.
60. Цинцадзе Г.В., Цивцивадзе Т.И., Нагорная Л.К. Труды ГПИ им. В.И.Ленина, 153, 34, 1972
61. Бычкова Т.И., Тюфтин И.А. Комплексообразование никеля(II) с дигидразидами адипиновой и малоновой кислот в водно-диоксановых средах. Ученые записи Казанского университета. Том 153, кв.1, 2011, с. 39-50
62. Смит П.А.С. Реакция Курциуса // Органические реакции. Сб.3 // Под ред. Адамса Р., В. Бахмана В., Джонсона Дж., Снайдера Г., Физера Л. М. Иностран. лит. 1951, с. 322-426
63. Сальников Ю.И., Глебов А.Н., Девятков Ф.В. Полимерные комплексы в растворах. Казань. Изд. Казан. ун-та. 1989, с. 288
64. Бычкова Л.Н., Новиков А.В. Ионное произведение некоторых апротонных диполярных растворителей. Журн. Аналит. Химии. 1983. Т. 38 , №7, с. 1191-1196
65. Боос Г.А., Бычкова Т.И., Закирова Э.Р. Кислотно-основные свойства гидразида п-хлорбензойной кислоты в некоторых водно-органических средах. Изд. Вузов. Химия и хим. Технология. 1987. Т. 30. №9. с. 116-118
66. Бычкова Т.И., Боос Г.А., Мусина Г.А. Влияние сольватационных и электронных эффектов на протолитические и комплексообразующие свойства некоторых гидразидов кислот в водно-органических средах. Изд. Вузов. Химия и хим. Технология.1987. Т. 30. №2.с. 30-34
67. Бычкова Т.И., Боос Г.А., Аксенова Л.Ф. Протолитические равновесия в водно-органических растворах гидразидов бензойной и изоникотиновой кислот. Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. №9. с. 2412-2417
68. Бычкова Т.И., Боос Г.А., Дмитрук И.Ю. Кислотно-основные равновесия гидразида бензойной кислоты и его производных в водно-

органических средах. Черкассы. 1994. 11 с. Деп. в ИНИИТЗХим г. Черкассы 20.09.94. №114 хп - 94.

69. Афанасьева Г.В. Комплексообразование и химический обмен в водных и в водно-органических растворах меди(II), никеля(II), кобальта(II) с гидразидами некоторых кислот. Дис. канд. хим. наук. Казань. 2008. 240с
70. Wells C.F. Ionic Solvation in methanol+water mixtures, free energies of transfer from water. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1973. V.69 №5. p. 984-992
71. De A.Z., Alta A.K. Studies of the dissociation of 2,4,6 - trinitrophenol in aqueous mixtures of methanol and ethanol at 25°C. Can. J. Chem. 1985. V.63, №11. p. 3129-3132
72. Wells C.F. Ionic Solvation in water+co-solvent mixtures // J.Chem.Soc. Faraday Trans. 1978.-V.74, №6. p. 1569-1582
73. Садыкова Е.Р. Комплексообразование никеля(II) с гидразидами ряда ароматических кислот в водно-органических средах. Дис. канд. хим. наук. Казань. 1998. 234 с
74. Бек М., Надьпал И. Исследование комплексообразования новейшими методами. М., Мир. 1989. 413 с
75. Карапетян Ю.А., Эйчис В.Н. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. М.: Химия. 1989. 256 с
76. Tecuzi K., Minoru S. Synthesis of Derivatives 4-Methylpyridine. Japan. J. Pharmacy and Chemistry. 1962. V.34. N.2. p. 117-124
77. Biniecki S., Modrzejewska W. Synteza Methylo-2-piridiloamiow Kwasu Pirydyno-3-karloksylowego. Acta Pol. Pharm. 1975. V.32. N.3. p. 269-272
78. Берлин А.Я. Техника лабораторной работы в органической химии. М.: Химия. 1973. 368 с
79. Юрев Ю.К. Практические работы по органической химии. М.: Из-во МГУ. 1961. 705 с
80. Справочник химика. Т.2.Л.: М.: 1964. 1168 с
81. Гринберг И.И. Практические работы и семинарские занятия по органической химии. М.: Высшая школа. 1987. 272 с

82. Захаров Л.Н. Техника безопасности в химических лабораториях. Л.: Химия.1985. 184 с
83. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Подловченко Б.И. Практикум по электрохимии. М.: Высшая школа.1991. 281 с
84. Вайсенберг А., Прокауэр Э., Риддик Дж., Тупе Э. Органические растворители. М.: 1958. 516 с
85. Пилипенко А.Е., Заец В.А., Фелендыш У.Р., Горлов Ю.Н. Теоретическая и экспериментальная химия. 1988. Т.24. N.6. 713 с.
86. Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе. М.: Из-во Иностранной литературы. 1965. 975 с
87. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.: Химия. 1967
88. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. химии. М.: Химия. 1975. 223 с
89. Гельман Н.Э. Методы количественного органического элементного микроанализа. М.: Химия. 1987. 294 с
90. Климова В.А., Антипова Т.А. Сжжение со вспышкой при микроопределении углерода и водорода в бистром токе кислорода. Ж. Аналит.химии. 1961. Т.16. N.4. с. 465-468
91. Климова В.А., Дубинина И.Ф. Новый вариант метода определения азота по Дюма. Известия АН. Отделение хим. науки. 1958. N.2. с. 129-132
92. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений Часть вторая. М.: Химия. 1969. 271 с
93. თ.მაჩალაძე. თერმული ანალიზი. თბილისი. გამ-ბა. „ტექნიკური უნივერსიტეტი“. 2006. 91 გვ
94. Spectroscopy. Wiley; 2 edition. 1996. 200 pg
95. Dewart M.S., Zoebish E.G., Rcoly E.F., Stewart I.I.// AM1: A New Purpose quantum Mechanical Molekular Model. A.Amer. chem. Soc. 1985. V. 107. p. 3902-3909
96. N.L. Allinger Conformational analysis. 130. MM2. A hydrocarbon force field utilizing V1 and V2 torsional terms. J. Am. Chem. Soc. 1977, 99

97. A.B. Sadim, A.A. Lagunin, D.A. Filiminov, V.V. Poroikov. Internet-System of Prognose of the Spectrum of Bioactivity of Chemical Compounds. *Chem.-Farm. J.* 2002, 36, 10, 21-26
98. Pople I.A., Santry D.P., Segal G.A. Apporoximate self-consistent molecular orbital reory. I. *Chem. Prys.* 1963., V.43., N.10, p. 129-130
99. Fletcher R. H.K. *Stom. Energy Anth Res. Croup. NAERER* 7125. 1972, 29 p
100. Clark K. *Computer Chemistry. World.* 1990. 88 p
101. დანელია ნ., კილასონია ნ., გეგეშიძე ნ., ცინცაძე მ., ლოჩოშვილი დ. მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის მოლეკულის კვანტურ-ქიმიური კვლევა სხვადასხვა გამხსნელებში. მეცნიერება და ტექნოლოგიები. 3(740). 2022. გვ. 64-74
102. Danelia N., Tsintsadze M., Kilasonia N., Lochoshvili D. Study of the effect of solvents on the complexing ability of Malonic Acid Dihydrazide molecules by semiempirical quantum chemical method AM1. *Kyiv Conference on Analytical Chemistry Modern Trends. Book of Abstracts. Baku. 2022, p.50-51*
103. Жоржوليани Н.Б., Вардосанидзе Т.О., Соболев А.Н. –Синтез и строение некоторых простых и смешанных соединений Mgi Mn(II) с дигидразидом янтарной кислоты. Тезисы докладов 4-го всесоюзного совещани по химии координационных соединений. Тбилиси. 1983, с.66
104. Гобеджишвили К.М., Нагешашვილი С.Ш., Долидзе Ц.Г. – Синтез и термографическое исследование смешанных координационных соединений некоторых переходных металлов с дигидразидами и псевдогалогенидогруппами. *Научн. Труды Груз. Политехн. Института.* 1982, №12, с.20-23
105. დანელია ნ. მეტალთა კოორდინაციული ნაერთები კარბონმჟავათა დიჰიდრაზიდებთან. საქართველოს საინჟინრო სიახლენი. #2. 2022. გვ. 101-104
106. დანელია ნ., ცინცაძე მ., გელიაშვილი ზ., ჟორჟოლიანი ნ. ჰეტერობირთვული კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი მალონმჟავას დიჰიდრაზიდთან სტატია, 2023
107. დანელია ნ., ცინცაძე მ., გელიაშვილი ზ., ჟორჟოლიანი ნ. ბიმეტალური ჰეტერობირთვული კოორდინაციული ნაერთები მალონმჟავას დიჰიდრაზიდთან (სინთეზი და კვლევა) კონფ. 2023