

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

ხელნაწერის უფლებით

ნინო დანელია

ჰეტერობირთვული კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი და
კვლევა

სადოქტორო პროგრამა „ქიმია“

შიფრი 0531

დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად

წარდგენილი დისერტაციის

ავტორეფერატი

თბილისი

2023

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

ხელმძღვანელები: პროფესორი მაია ცინცაძე

პროფესორი ზურაბ გელიაშვილი

რეცენზენტები: _____

დაცვა შედგება 2023 წლის _____ საათზე საქართველოს ტექნიკური
უნივერსიტეტის ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის ფაკულტეტის
სადისერტაციო ნაშრომის დაცვის კოლეგიის სხდომაზე.

კორპუსი -----, აუდიტორია -----

მისამართი: 0160, თბილისი, კოსტავას 77

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

ფაკულტეტის სწავლული მდივანი -----

ნაშრომის ზოგადი დახასიათება

თემის აქტუალობა.

მოცემულ სადოქტორო ნაშრომში ნათლადაა წარმოდგენილი რიგი საკითხები კოორდინაციული ნაერთების შესახებ. ვერნერის კოორდინაციული თეორიის შექმნის შემდეგ მრავალი კონცეფცია და თეორია განვითარდა, სინთეზირებული იქნა მრავალი ახალი კოორდინაციული ნაერთი, რომლებსაც დღესაც დიდი პარქტიკული თუ თეორიული ღირებულება აქვთ. კოორდინაციული ქიმიის განვითარების ერთ-ერთი მთვარი მიმართულება არის ახალი, განსაკუთრებული თვისებების მქონე კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი. 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 ნაერთებს, განსხვავებული და საინტერესო ქიმიური თვისებები, აღნაგობა, კოორდინაციის თავისებური უნარი ახასიათებთ და რაც მთავარია მათ აქტუალობას განაპირობებს მათი გამოყენების პერსპექტიულობა.

აზოტშემცველმა ლიგანდებმა ყურადღება მიიქციეს სხვადასხვა მეტალშემცველი 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 აზოტშემცველი დიფუნქციური ნაერთების სინთეზი, კვლევა და კოორდინაციულ ქიმიაში და სხვა დარგებში მათი გამოყენების შესაძლებლობები.

ბიომეტალების ზოგიერთი ბიოლოგიური და ფიზიკურ-ქიმიური ფუნქციის გარკვევაში მიღწეული წარმატებების გათვალისწინებით გამოყოფილია ნაერთები იმ სახით, როგორითაც 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.

ჰიდრაზიდები პერსპექტიულ ლიგანდებს წარმოადგენენ ისეთი ახალი კომპლექსნაერთების სინთეზისთვის, რომლებსაც წინასწარ განსაზღვრული 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, მჟაუნმჟავას, მალონმჟავას დიჰიდრაზიდები, რომლებიც მაღალი ბიოლოგიური აქტივობით ხასიათდებიან.

ცნობილია, 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 კომპლექს-წარმოქმნისას ჰიდრაზიდების ფიზიოლოგიური აქტივობა მნიშვნელოვნად იზრდება.

ორფუმიანი კარბონმჟავების დიჰიდრაზიდები შეიცავენ სიმეტრიულად განლაგებულ ორ ჰიდრაზიდულ ჯგუფს, ჰიდრაზიდული ჯგუფები კი, თავის მხრივ, შეიცავენ რამდენიმე პოტენციურ დონორულ ცენტრს (აზოტის ორი ატომი და ჟანგბადის ერთი ატომი), რომლებსაც შეუძლიათ მეტალ-კომპლექს-წარმოქმნელთან კოორდინაციული ბმის წარმოქმნა. გარდა ამისა, დიჰიდრაზიდებს მონოჰიდრაზიდების მსგავსად ტაუტომერული გარდაქმნების უნარი აქვთ, რაც დამოკიდებულია რეაქციის ჩატარების პირობებზე.

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

ახალი კოორდინაციული ნაერთების სინთეზისა და კვლევის მიმართულებით ფართოდ შეისწავლება და გამოიყენება გარდამავალი ტიპის ლითონები, რომლებიც მკვეთრად გამოხატულ კომპლექსწარმოქმნელ უნარს ამჟღავნებენ. ტუტემიწათა

მეტალები კომპლექსური ნაერთების წარმოქმნისადმი დაბალ მიდრეკილებას ამჟღავნებენ სხვა კომპლექსწარმომქმნელ მეტალებთან შედარებით და უპირატესად ურთიერთქმედებენ ჟანგბადშემცველ ლიგანდებთან და ეს ბმა უფრო მტკიცეა, ვიდრე აზოტთან; მაშინ, როცა d - ელემენტების კავშირი ჟანგბადთან უფრო სუსტია, ვიდრე აზოტთან; რაც აიხსნება აზოტის ატომის გაუზიარებელი ელექტრონული წყვილის მაღალი პოლარიზებადობით ჟანგბადთან შედარებით.

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.

კვლევის მიზანი და ძირითადი ამოცანები.

ჩვენი კვლევის მიზანს წარმოადგენდა მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის აღნაგობის, სტრუქტურისა და ელექტრონული მახასიათებლების დადგენა, მიღებული შედეგების საფუძველზე ზოგიერთი 3d-მეტალთან ჰეტერომეტალური კომპლექსწარმოქმნის უნარის და კოორდინაციული ნაერთების ხელსაყრელი სინთეზის პირობების და აგრეთვე სინთეზირებული კომპლექსების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების შესწავლა.

ლიტერატურაში მრავლადაა აღწერილია მეტალთა კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი მალონმჟავას დიჰიდრაზიდთან. თუმცა, მწირია ცნობები მალონმჟავას დიჰიდრაზიდთან ჰეტერომეტალური და შერეულ ლიგანდიანი კომპლექს-ნაერთების შესახებ.

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 აუცილებელნი არიან ორგანიზმის

ცხოველქმედებისთვის და ნორმალური ფუნქციონირებისთვის.

ექსპერიმენტით დასახულ იქნა მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის მოლეკულის შესწავლა კვანტურ-ქიმიური მეთოდით. ამ კვლევის მიზანი იყო გამოგვევლინა მოლეკულის დონორული შესაძლებლობები კომპლექსწარმოქმნის თვალსაზრისით. გარდა ამისა, აღნიშნული კვლევა - კვანტურ-ქიმიური ნახევრადემპირიული AM1 მეთოდით, როგორც აირად ასევე სხვადასხვა გამხსნელებში (წყალი, ეთანოლი, მეთანოლი, აცეტონი, დიმეთილფორმამიდი, ჰექსანი და ა.შ.), ითვალისწინებდა სხვადასხვა გამხსნელების გამოყენების თეორიულ შესაძლებლობებსაც, რამაც საშუალება მოგვცა შეგვეჩია სინთეზის ჩატარების ოპტიმალური პირობები.

კვლევის ობიექტი.

კვლევის ობიექტს წარმოადგენს ორფუძიანი კარბონმჟავის-მალონის მჟავას დიჰიდრაზიდის აღნაგობის, სტრუქტურისა და ელექტრონული მახასიათებლების დადგენა კვანტურ-ქიმიური მეთოდით. ასევე მალონის მჟავას დიჰიდრაზიდთან ზოგიერთი გარდამავალი ლითონის, ე.წ. „სიცოცხლის ლითონების“ - რკინა, კობალტი, ნიკელი, მანგანუმი, თუთია და სხვ. წინასწარ განსაზღვრული თვისებების მქონე ჰეტერომეტალური ბიბირთვული კოორდინაციული ნაერთის სინთეზის მეთოდის შემუშავება და მიღებული კომპლექსნაერთების კვლევა სხვადასხვა ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით.

კვლევის საგანი.

დასახული მიზნის მისაღწევად და დასმული ამოცანების გადასაწყვეტად დამუშავებულია სხვადასხვა დროს ჩატარებული კვლევების საფუძველზე შემუშავებული თეორიული და ექსპერიმენტული მასალები. ჩატარებულია კვლევითი და ექსპერიმენტული სამუშაოები საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ქიმიური ტექნოლოგიის და მეტალურგიის ფაკულტეტის ქიმიის დეპარტამენტში და ივ.ჯავახიშვილის სახელმწიფო უნივერსიტეტის რ.აგლაძის სახელობის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტის არაორგანული ნაერთების ფიზიკა-ქიმიის ლაბორატორიაში.

სამეცნიერო სიახლე.

აღნიშნული სადისერტაციო ნაშრომის ყველა ძირითადი შედეგი წარმოადგენს სამეცნიერო სიახლეს, კერძოდ:

მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის სტრუქტურისა და ელექტრონული მახასიათებლების დადგენის მიზნით ჩატარებულ იქნა კვანტურ-ქიმიური კვლევა ნახევრადემპირიული AM1 მეთოდებით. 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.

კომპლექსნაერთების სინთეზის წინასწარ დაგეგმვის მიზნით კვანტურ-ქიმიური AM1 მეთოდით გამოთვლილ იქნა მალონ მჟავას დიჰიდრაზიდის მოლეკულა როგორც აირად, ასევე სხვადასხვა გამხსნელებისთვის. გათვლების შედეგების 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 შემდგომმა კვლევამაც დაადასტურა.

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.

სინთეზირებული ნაერთების თერმული მდგრადობის დასადგენად ჩავატარებულ იქნა თერმოგრაჰიმეტრული და კალორიმეტრული კვლევა.

მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის კომპლექსწარმოქმნელთან (ლითონებთან) კოორდინირების წესის დადგენის მიზნით შესწავლილია სინთეზირებული კოორდინაციული ნაერთების შანთქმის ინფრაწითელი სპექტრები. მიღებული მონაცემების შესწავლის საფუძველზე შემოთავაზებულია სინთეზირებული ნაერთების სავარაუდო სტრუქტურები.

დებულებების, დასკვნებისა და პრაქტიკული რეკომენდაციების სარწმუნოობა.

მიღებული შედეგების, დებულებებისა და დასკვნების სარწმუნოობა დასტურდება მათი დასაბუთებით ცხრილებში მოცემული შედეგებით.

თეორიული და პრაქტიკული ღირებულება.

სადისერტაციო ნაშრომს აქვს თეორიული და პრაქტიკული მნიშვნელობა, რადგან აზოტმემცველმა ლიგანდებმა ყურადღება მიიქციეს როგორც პერსპექტიულმა ლიგანდებმა ისეთი ახალი კოორდინაციული ნაერთების სინთეზისთვის, რომლებსაც წინასწარ განსაზღვრული სპეციფიკური, უნიკალური თვისებები და ფართო პრაქტიკული გამოყენება ექნებათ. დასინთეზებულია როგორც კლასიკური ტიპის ხელატური, ისე კატიონ-ანიონური კოორდინაციული ნაერთები, რომელთაც საინტერესო სტრუქტურა და თვისებები აღმოაჩნდა. ამის გათვალისწინებით, პერსპექტიული და აქტუალურია გაფართოვდეს აზოტმემცველი დიფუნქციური ნაერთების სინთეზი, კვლევა და კოორდინაციულ ქიმიაში და სხვა დარგებში მათი გამოყენების შესაძლებლობები. გარდა ამისა, ერთ-ერთ მნიშვნელოვან მიმართულებად კოორდინაციული ქიმიის განვითარებაში წარმოადგენს ბიმეტალურ, შერეულმეტალთა, სხვადასხვასახელიან ბიომეტალბთან კომპლექსური ნაერთების სინთეზი და კვლევა. ასევე აღნიშნული ნაშრომი შესაძლებელია გამოყენებულ იქნას როგორც კოორდინაციულ ქიმიაში, ასევე არაორგანულ სინთეზში და სხვა დარგებში, ლაბორატორიულ პრაქტიკაში და სალექციო კურსებში.

ნაშრომის აპრობაცია

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

1. 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. 6th International Turkic World conference “Chemical Sciences and Technologies” Modern Trends. Book of Abstracts. Baku 2022, p.126-127
2. ნ.დანელია, მ.ცინცაძე, ზ.გელიაშვილი, ნ.ჟორჯოლიანი. ბიმეტალური ჰეტერობირთვული კოორდინაციული ნაერთები მალონმჟავას დიჰიდრაზიდთან (სინთეზი და კვლევა). საერთაშორისო სამეცნიერო-მეთოდური კონფერენცია მიძღვ. აკ. გ.ცინცაძის 90 წლისადმი „ქიმია- მიღწევები და პერსპექტივები“. თეზისების კრებული. თბილისი, 2023, გვ.79

პუბლიკაციები

სადისერტაციო კვლევის ძირითად შედეგებზე გამოქვეყნებულია 3 ბეჭდვითი ნაშრომი.

პირადი წვლილი

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

სადისერტაციო ნაშრომის სტრუქტურა და მოცულობა

სადისერტაციო ნაშრომი გაფორმების ინსტრუქციის მიხედვით მოიცავს 114 ნაბეჭდ გვერდს, მათ შორის სატიტულოს, ხელმოწერის, რეზიუმეს ორ ენაზე (ქართული და ინგლისური), შინაარსს, შესავალს, ლიტერატურის მიმოხილვას, ექსპერიმენტული კვლევის შედეგებს და მათ განსჯას და დასკვნით თავს (სულ სამი თავი). ნაშრომი ასევე მოიცავს ცხრილების ნუსხას - 16, ნახაზების ნუსხას - 35 და თან ერთვის გამოყენებული ლიტერატურის ნუსხა.

სადისერტაციო ნაშრომის შინაარსი.

სადისერტაციო ნაშრომის შესავალში წარმოდგენილია საკვლევი თემის აქტუალობა, ის ძირითადი ამოცანები, მიზნები და პრობლემები, რომლებიც წარმოიშვა კვლევის პროცესში. ჩამოყალიბებულია კვლევის საგანი, ობიექტი, კვლევის მეთოდები, მეცნიერული სიახლე და პრაქტიკული ღირებულება. მოცემულია ნაშრომის შინაარსის მოკლე ანოტაცია.

დისერტაციის პირველ თავში გადმოცემულია ლიტერატურული წყაროების ანალიზი, რომელიც შეეხება მეტალთა კოორდინაციულ ნაერთებს კარბონმჟავათა მონო- და დი- ჰიდრაზიდებთან.

ერთფუძიან მონოჰიდრაზიდთა კარბონმჟავებს 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.

კარბონმჟავათა ჰიდრაზიდები შეიცავენ ატომთა ერთ ან რამდენიმე დაჯგუფებას CONHNH_2 ან CONHNH . ორგანულ რადიკალში ძალზედ მნიშვნელოვანია პეპტიდური დაჯგუფების არსებობა, რომელიც კავშირშია ჰიდრაზიდთა მოლეკულებში ჰიდრაზიდულ დაჯგუფებასთან. ამ გარემოებიდან გამომდინარე შეგვიძლია ვივარაუდოთ მეტალოციკლების წარმოქმნის შესაძლებლობა ჰიდრაზიდის არა მხოლოდ ამიდურ ფორმასთან, ასევე იმიდოალკოჰოლურ

დეპროტონირებულ ფორმასთანაც, რაც კიდევ უფრო მრავალფეროვანს ხდის ამ ნაერთებს და აფართოვებს მათი, როგორც პოლიდენტატური ლიგანდების გამოყენების შესაძლებლობებს. ყოველივე საშუალებას იძლევა აიხსნას ჰიდრაზიდების ბიოლოგიური და ფიზიოლოგიური აქტივობა, მათი ფსიქოტროპული, სიმსივნის საწინააღმდეგო, ტუბერკულოზის საწინააღმდეგო და სხვა ბაქტერიციდული თვისებები.

შემუშავებულია ბიოლოგიური პროცესების მიმდინარეობისას სასიცოცხლოდ მნიშვნელოვანი ელემენტების- მაგნიუმი, კალციუმი, სტრონციუმი, ბარიუმი, თუთია, კოორდინაციული ნაერთების სინთეზის პირობები მჟაუნმჟავას, მალონმჟავას, ქარვამჟავას, გლუტარმჟავას, ადიპინის მჟავას და ოქსალილ-ჰიდრაზიდის დიჰიდრაზიდებთან. როგორც ცნობილია, ტუტემიწათა მეტალები კომპლექსური ნაერთების წარმოქმნისადმი დაბალ მიდრეკილებას ამჟღავნებენ სხვა კომპლექსწარმომქმნელ მეტალებთან შედარებით. მიუხედავად ამისა, შესწავლილი ტუტემიწათა მეტალების კოორდინაციული ნაერთებიდან, განსაკუთრებით საინტერესოა კალციუმი და სტრონციუმი, რაც დაკავშირებულია რადიაქტიური იზოტოპების გამოდევნასთან (განსაკუთრებით ტოქსიკურია ^{90}Sr) ადამიანის ორგანიზმიდან. ერთერთი ყველაზე პერსპექტიული და მაღალეფექტური ხერხი ადამიანის ორგანიზმიდან რადიაქტიური იზოტოპების გამოსაყვანად და გაუვნებელსაყოფად არის კომპლექსწარმომქმნელი ნივთიერებების გამოყენება. კომპლექსნაერთთა სინთეზი ჩატარებულია წყალხსნარებში, ეთანოლ-წყალხსნარებში და დიმეთილფორმამიდში. შესწავლილია მათი 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 ოქსალილდიჰიდრაზიდი ორი ტიპის ნაერთებს წარმოქმნის: სუსტ ტუტე არეში ორჯერ დეპროტონირებული იმიდოალკოჰოლური ფორმით კოორდინირებს, ხოლო სუსტ მჟავა არეში ნეიტრალური ლიგანდის სახით გვევლინება იმიდური ფორმით.

მონოჰიდრაზიდები ასრულებენ ბიდენტატური ციკლის წარმომქმნელი

ლიგანდის ფუნქციას; დიჰიდრაზიდები -- სიმეტრიული ან არასიმეტრიული ბის-ბიდენტატური ციკლის წარმომქმნელი ლიგანდის ფუნქციას. კარბონმჟავათა დიჰიდრაზიდები, როგორც ხიდური ტიპის ლიგანდები, გვამღევენ ორი ტიპის ნაერთებს: პირველი, სადაც ისინი წარმოადგენენ ერთმაგ ბის-ბიდენტატურ - ციკლურხიდს და მეორე, სადაც კარბონმჟავათა დიჰიდრაზიდები გამოდიან ორმაგი ბის-ბიდენტატურ - ციკლური ხიდის 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.

შესწავლილია თუთიის, კადმიუმის, ნიკელი, კობალტის, მანგანუმის და სხვ. მალონის მჟავის დიჰიდრაზიდთან კოორდინაციული ნაერთები. დადგენილია, რომ Dmal და ამინომჟავები კარგად შეესაბამებიან გარდამავალი მეტალების კოორდინაციულ სფეროებს და წარმოქმნიან მდგრად ნაერთებს, როგორც მყარ ფაზაში, ისე ხსნარებში. ნაჩვენებია, რომ კომპლექსნაერთებში მალონის მჟავის დიჰიდრაზიდი ასრულებს ხიდის (ციკლურ) ფუნქციას და მეტალის ატომებთან დაკავშირებულია ამინოჯგუფის აზოტის ატომით და კარბონილის ჯგუფის ჟანგბადის ატომით. გამოთქმულია მოსაზრება რომ ნაერთებს აქვთ დიმერული, ან პოლიმერული აღნაგობა, ან იმყოფება დეპროტონირებული ფორმით.

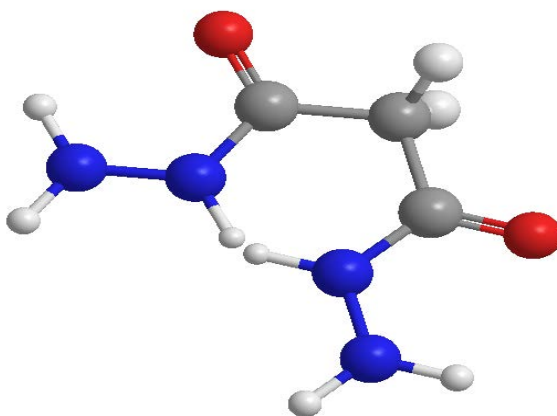
მეორე თავში - ექსპერიმენტულ ნაწილში წარმოდგენილია გამოსავალი ნივთიერებების და კვლევის მეთოდების ზოგადი დახასიათება. განხილულია გამოსავალი (საწყისი) ნივთიერებების გასუფთავების და მომზადების წესი სინთეზისთვის, თერმული ანალიზის, შთანთქმის იწ სპექტროსკოპიის, კვანტურ-ქიმიური გამოთვლების მეთოდების შინაარსი და არსი, ასევე კვლევის ჩატარების ტექნიკა და პირობები.

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. 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 გამხსნელებად გამოყენებული იქნა ეთანოლი, მეთანოლი, დიმეთილფორმამიდი - DMFA, დიმეთილსულფოქსიდი - DMSO, დიმეთილაცეტამიდი - DMAA, აცეტონი და ბენზოლი; გამხსნელებს ვასუფთავებდით ლიტერატურაში აღწერილი მეთოდიკის შესაბამისად.

მესამე თავი - კვლევის შედეგები და მათი განსჯა ეძღვნება შერჩეული ჰიდრაზიდის - მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის მოლეკულის და მის საფუძველზე სინთეზირებული ბიმეტალური კოორდინაციული ნაერთების კვლევას.

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

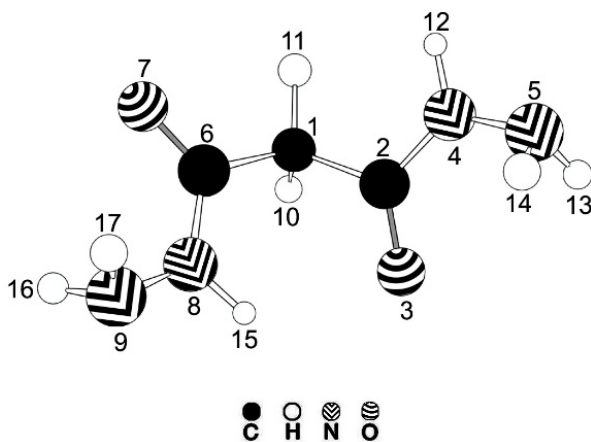


ნახაზი 1. მალონმჟავას დიჰიდრაზიდი

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

ქიმიური მეთოდით AM1 გამოთვლილ იქნა მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის მოლეკულის ენერგეტიკული, გეომეტრული 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. გარდა ამისა გათვლების შედეგები საშუალებას იძლევა სასურველი კოორდინაციული ნაერთების სინთეზის პროცესის პროგნოზირების/წინასწარ დაგეგმვის, ანუ შესაძლებელია შერჩეულ იქნას დამხსნელი აღებული ორგანული მოლეკულისთვის - ლიგანდისთვის.

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 მივყავართ 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.



ნახაზი 2. მალონმჟავას დიჰიდრაზიდი მოლეკულაში ატომების განაწილება და ნუმერაცია

სინთეზისთვის შერჩეულ იქნა „სიცოცხლის ლითონებად“ წოდებული, გარდამავალი ტიპის მეტალები: კობალტი, ნიკელი, სპილენძი, რკინა, მანგანომოქმნის სითბო (ΔH , კჯ/მოლი), როგორც აირში - 154.891კჯ/მოლი, ასევე ყველა გამხსნელში, უარყოფითია (-236.649 კჯ/მოლი \div -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 - წყალში, დიმეთილსულფოქსიდში, ეთანოლსა და მეთანოლში დაახლოებით ერთნაირი მონაცემებია დაფიქსირებული, რაც მიუთითებს დამატებითი ინდუცირებული მომენტის წარმოქმნაზე. აღსანიშნავია ისიც, რომ რაც უფრო მაღალია დიპოლური მომენტის მნიშვნელობა, ასე მაგ., (წყალი - $\mu=10.380$; მეთანოლი - $\mu=10.296$; DMSO - $\mu=10.187$), შესაბამისად მოლეკულის მდგრადობაც უფრო დიდია.

მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის მოლეკულის წრფივ და კუთხურ პარამეტრებზე გამხსნელების გავლენაზე მიუთითებს ატომთშორისი მანძილების და სავალენტო კუთხეების სხვადასხვაობა, 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 გამხსნელისათვის თითქმის ერთნაირია, განსხვავებები მათ შორის უმნიშვნელოა.

ნახევრადემპირიული ქვანტურ-ქიმიური მეთოდით AM1 მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის მოლეკულისთვის გამოთვლილია აგრეთვე ბმის სიგრძეები და ბმის რიგის სიდიდეები. როგორც ბმის სიგრძეთა ანალიზი აჩვენებს, C – C და C – N ატომთშორისი მანძილები ყველა გამხსნელში 1.398-1.400 Å-ის და 1.382-1.192 Å-ის ფარგლებშია. C – O ბმის სიგრძე ორივე შემთხვევაში ერთნაირია და ყველა გამხსნელისთვის 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 მიუთითებს მათ sp^2 ჰიბრიდულ

მდგომარეობაზე. ატომური ორბიტალების ელექტრონებით დასახლება და ელექტრონული სიმკვირვის განაწილება ატომებზე აჩვენებს, რომ ისეთ ატომებზე, როგორცაა მაგ. ორივე კარბონილის ჯგუფის ჟანგბადის ატომი $O(7)$ და $O(3)$, ნებისმიერი განხილული გამხსნელისთვის, ელექტრონული სიმკვირივე 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, 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 წარმოადგენენდა მეტალ-კომპლექსწარმომქმნელს შესაძლოა დაუკავშირდეს კოორდინაციული ბმით,

ატომებზე ფარდობითი მუხტების სიდიდეთა ანალიზი და 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 სიმკვირვის და ატომური ორბიტალების ელექტრონებით დასახლების მონაცემების შედარების მიხედვით გათვლის მონაცემები აჩვენებს, რომ 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 რამდენიმე პოტენციურად ელექტროდონორული ატომია, რის გამოც გვევლინება ბიდენტატური ლიგანდის

სახით და 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. 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 კომპლექს-ნაერთების 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.

მომდევნო ქვეთავში აღწერილია მალონმჟავას დიჰიდრაზიდთან ბიმეტალური ახალი კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი და მათი იდენტიფიკაცია.

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.

ანუმი; ხოლო აციდოლიგანდებად ქლორიდ-, სულფატ-, ნიტრატ- და თიოციანატ-იონები. აღნიშნულ მარილებს გადაკრისტალებით ვასუფთავებდით წყალხსნარებიდან და ეთანოლხსნარებიდან, რაც შეეხება შერჩეულ ორგანულ ლიგანდს - მალონმჟავას დიჰიდრაზიდს კი ეთანოლ-წყალხსნარიდან. სინთეზისა და კვლევის ჩასატარებლად შერჩეულ იქნა ეთანოლი, წყალი და ეთანოლ-წყალხსნარი.

კოორდინაციული ნაერთების სინთეზის საერთო მეთოდика. საწყისი ნივთიერებების თანაფარდობა იყო: $Me : Me^1 : L = 1:1:2$. 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 ერთმანეთს და მიღებულ ნარევს, ასევე სწრაფად, ვამატებდით იგივე ტემპერატურის ლიგანდის ხსნარს.

კომპლექსური ნაერთის გამოყოფის/წარმოქმნის სიჩქარე სხვადასხვა მეტალის შემთხვევაში სხვადასხვა დროს 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 $CoCl_2 - NiCl_2$; $Co(NO_3)_2 - Ni(NO_3)_2$ წყვილების შემთხვევაში ხსნარის შემღვრევა და ნალექის გამოყოფა მყისიერად ხდებოდა, იგივე შეიძლება ითქვას $FeSO_4 - CuSO_4$, $Co(NCS)_2 - Ni(NCS)_2$, $Cu(NCS)_2 - Ni(NCS)_2$ წყვილებზე.

ყველა სხვა დანარჩენ შემთხვევაში ხსნარის შემღვრევა 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.

სინთეზირებულია 13 ახალი ბიმეტალური კოორდინაციული ნაერთი, რომლებიც მდგრადია ჰაერზე, დახურულ ჭურჭელში ინახება დიდხანს. შემუშავებულია სინთეზის საერთო მეთოდика სხვადასხვა გამხსნელებში (წყალი, ეთანოლი, დიმეთილფორმამიდი). სინთეზირებული ნაერთების ინდივიდუალობის და შედგენილობის დადგენის მიზნით განსაზღვრულ იქნა სინთეზირებული კოორდინაციული ნაერთების ლღობის ტემპერატურა და ხსნადობა

წყალში და ორგანულ გამხსნელში.

ცხრილი 1. მალონმჟავას დიჰიდრაზიდთან ზოგიერთ მეთალთან ბიმეტალური კოორდინაციული ნაერთების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები

ნაერთი	გამხსნელობა	წყალში	ეთანოლში	მეთანოლში	აცეტონში	ბენზოლში	პეტსანში	დმფა	დმსი	პეტონოტრილი	ფერი
CoCl₂·NiCl₂·L₂	გაცხ	უხსნ	უხსნ	ხსნ	უხსნ	უხსნ	ხსნ	ხსნ	ხსნ	მც.ხ	ღია მოვარდისფრო
NiCl₂·MnCl₂·L₂	გაცხ	უხსნ	უხსნ	ხსნ.	უხსნ	უხსნ.	ხსნ	ხსნ	ხსნ	მც.ხ	მოცისფრო
NiCl₂·CuCl₂·L₂	გაცხ	უხსნ	უხსნ	ხსნ	უხსნ	უხსნ.	ხსნ	ხსნ	ხსნ	მც.ხ	მურა ფერის
CoCl₂·MnCl₂·L₂	გაცხ	უხსნ	უხსნ	ხსნ	უხსნ	უხსნ.	ხსნ	ხსნ	ხსნ	მც.ხ	მოვარდისფრო-მოიისფერო
CuCl₂·MnCl₂·L₂	გაცხ	უხსნ	უხსნ	ხსნ	უხსნ	უხსნ	ხსნ	ხსნ	ხსნ	მც.ხ	მუქი მოშავო
Co(NO₃)₂·Ni(NO₃)₂·L₂	გაცხ	უხსნ	უხსნ	ხსნ	უხსნ	უხსნ	ხსნ	ხსნ	ხსნ	მც.ხ	მოყავისფრო
CoSO₄·NiSO₄·L₂	გაცხ	უხსნ	უხსნ	ხსნ	უხსნ	უხსნ	ხსნ	ხსნ	ხსნ	მც.ხ	მუქი ალუბალი
FeSO₄·CoSO₄·L₂	გაცხ	უხსნ	უხსნ	ხსნ	უხსნ	უხსნ	ხსნ	ხსნ	ხსნ	მც.ხ	აგურისფერი
FeSO₄·NiSO₄·L₂	გაცხ	უხსნ	უხსნ	ხსნ	უხსნ	უხსნ	ხსნ	ხსნ	ხსნ	მც.ხ	მუქი მურა
FeSO₄·CuSO₄·L₂	გაცხ	უხსნ	უხსნ	ხსნ	უხსნ	უხსნ	ხსნ	ხსნ	ხსნ	მც.ხ	აგურისფერი
Co(NCS)₂·Ni(NCS)₂·L₂	გაცხ	უხსნ	უხსნ	ხსნ	უხსნ	უხსნ	ხსნ	ხსნ	ხსნ	მც.ხსნ	მუქი იისფერი
Co(NCS)₂·Cu(NCS)₂·L₂	გაცხ	უხსნ	უხსნ	ხსნ	უხსნ	უხსნ	ხსნ	ხსნ	ხსნ	მც.ხსნ	მუქი აგურისფერი
Cu(NCS)₂·Ni(NCS)₂·L₂	გაცხ	უხსნ	უხსნ	ხსნ	უხსნ	უხსნ	ხსნ	ხსნ	ხსნ	მც.ხსნ	ნარინჯისფერი

სინთეზირებული კოორდინაციული ნაერთები შესწავლილ იქნა თერმული ანალიზით, რომელიც 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. ჩატარებულ იქნა დინამიური თერმოგრაფიმეტრია - TG, როცა ტემპერატურის პროგრამული ზემოქმედებით გახურების ან გაცივებისას, ნივთიერების მასის ცვლილება რეგისტრირდება, როგორც ტემპერატურის ან დროის ფუნქცია და დიფერენციალური თერმული ანალიზი - DTA, როდესაც ნივთიერების და ეტალონის ტემპერატურათა სხვაობა რეგისტრირდება როგორც ტემპერატურის და დროის ფუნქცია; და ასევე თერმოგრაფიმეტრია წარმოებული - DTG, რაც საშუალებას იძლევა მიღებულ იქნას თერმოგრაფიმეტრული მრუდის

პირველი წარმოებული დროსთან ან ტემპერატურასთან. 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 ორდინატთა ღერძზე მასის ცვლილება %-ში, 10 % ინტერვალით. თერმოგრამა გვიჩვენებს საკვლევი ნივთიერების 500 °C-მდე გახურების დროს გამოვლენილ თერმულ ეფექტებს და ამავე ნივთიერების მასის დანაკარგის დროს. კვლევა ხდებოდა „Netzsch STA 2500 REQUILUS“ მარკის თერმულ ანალიზატორზე. ანალიზის პროცესი სრულად ავტომატიზირებულია და იმართება კომპიუტერის დახმარებით, მონაცემები კი კომპიუტერის დისპლეიზე ფიქსირდება ავტომატურად. რაც შეეხება ანალიზის შედეგებს, დამუშავებულია პროგრამით Proteus.

კვლევის მონაცემების შედეგად დადგენილ იქნა, რომ ყველა შემთხვევაში პირველად ქრება წყლის მოლეკულა, შემდეგ ორგანული ლიგანდი და ბოლოს მჟავას ნაშთი. საბოლოო პროდუქტი კი შესაბამისი ოქსიდებია, ანუ თერმოლიზი მიმდინარეობს საფეხურებრივად: ჯერ იშლება წყლის მოლეკულები, შემდეგ ორგანული ლიგანდი და ბოლოს მჟავური ნაშთები. თერმოლიზის საბოლოო პროდუქტია შესაბამის ლითონთა ოქსიდები.

მიმდევრო ქვეთავი ეძღვნება მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის (Dmal) მოლეკულის და მის საფუძველზე სინთეზირებული კოორდინაციული ნაერთების შანთქმის ინფრაწითელი სპექტრების შესწავლას კომპლექსწარმომქმნელთან (ლითონებთან) კოორდინირების წესის დადგენის მიზნით. შთანთქმის იწ სპექტრები ჩაწერილია FTIR ფურიე გარდაქმნის იწ სპექტრომეტრით „TENSOR II, გაზომვის სიზუსტე 0,5 სმ⁻¹, დიაპაზონი 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. DM-ის მოლეკულა ასრულებს ხიდური ლიგანდის როლს და წარმოქმნის დიმერული და პოლიმერული ტიპის ნაერთებს.

კომპლექსნაერთებში პოლიმერული სტრუქტურა უფრო ძლიერია, ვიდრე დიმერული სტრუქტურა.

შესწავლილია კობალტ(II)-ის, მანგანუმ(II)-ის, სპილენძ(II)-ის და ნიკელ(II)-ის ქლორიდული კომპლექსნაერთების შთანთქმის იწ სექტრები. სპექტრებში მონახულია ის უბნები, რომლებიც შეესაბამება თავისუფალ ლიგანდს - მალონმჟავას დიჰიდრაზიდს და ასევე აციდოლიგანდს - ქლორიდ-იონებს.

არაკოორდინირებული ლიგანდის - მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის და ქლორიდული კომპლექსნაერთების იწ სპექტრების შედარებისას აღმოჩნდა, რომ ამ ლიგანდის მოლეკულები ციკლურ-ტეტრადენტატურ ფუნქციას ასრულებენ და ცენტრალურ ატომთან დაკავშირებული არიან კარბონილის ჯგუფის ჟანგბადის ატომის და NH_2 აზოტის ატომის საშუალებით. ამ ფაქტს ადასტურებს სინთეზირებული კომპლექსნაერთების სპექტრებში $\nu(\text{CO})$ სავალენტო რხევის სიხშირის შემცირება $\sim 10\text{-}15 \text{ სმ}^{-1}$ -ით.

თუ განვიხილავთ ქლორიდული კოორდინაციული ნაერთების შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრების მონაცემებს, ყველა მათგანში $\nu(\text{CO})$ თავისუფალ ლიგანდთან შედარებით გადანაცვლებულია $20\text{-}25 \text{ სმ}^{-1}$ -ით, რაც მიუთითებს იმ გარემოებაზე, რომ წარმოქმნილია ლითონოციკლი - NH_2 ჯგუფების მონაწილეობით. 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 ორბირთვიან 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 $3307\text{-}3037 \text{ სმ}^{-1}$ უბანში, რაც შეესაბამება შიდასფერულ კოორდინირებულ წყლის მოლეკულებს.

ქლორიდ-იონების შთანთქმის ზოლების მონახვა გამწვანებულია ლიგანდის ინეტნსიური ზოლების გამო. თუმცა შეგვიძლია დავუშვათ, რომ ქლორიდ-იონები გარესფერულებია და ვივარაუდოთ კატიონური კომპლექსნაერთის წარმოქმნა. ამ

კომპლექსის სავარაუდო აღნაგობა შეიძლება წარმოვიდგინოთ ასეთი სახის:

ნახაზი 3. $\text{CoNiCl}_4\text{L}_2$ ბიმეტალური კომპლექსის სავარაუდო აღნაგობა

რაც შეეხება, $\text{CoMnCl}_4\text{L}_2$ კომპლექსნაერთში ზუსტად იგივე სურათი გვაქვს. 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.

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:

ნახაზი 4. $\text{CoMnCl}_4\text{L}_2$ ბიმეტალური 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.

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:

ნახაზი 5. $\text{CuNiCl}_4\text{L}_2$ ბიმეტალური 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:

ნახაზი 6. $\text{MnNiCl}_4\text{L}_2$ ბიმეტალური კომპლექსის სავარაუდო აღნაგობა

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 $\text{MnNiCl}_4\text{L}_2$ 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.

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

$\text{CoMnCl}_4\text{L}_2$ 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.

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.

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.

აღსანიშნავია, რომ არც ერთ ჰეტერომეტალურ სულფატურ $\text{FeCo}(\text{SO}_4)_2 \text{L}_2$; $\text{FeNi}(\text{SO}_4)_2 \text{L}_2$; $\text{FeCu}(\text{SO}_4)_2 \text{L}_2$ 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.

სულფატ-იონების ბიდენტატურ ფუნქციას შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრების შესწავლისას გამოავლენს $\sim 1100-1130 \text{ cm}^{-1}$ ფარგლებში მდებარე უბანი.

ჩვენს მიერ სინთეზირებული სულფატური კოორდინაციული ნაერთების შთანთქმის იწ სპექტრების შესწავლა აჩვენებს რომ, სამივე ნაერთის სპექტრში ჩანს მკვეთრად გამოხატული ინტენსიური რხევი მიახლოებით $1098-1180 \text{ cm}^{-1}$ 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:

ნახაზი 7. $\text{FeCo}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{L}_2$ ჰეტერომეტალური კომპლექსის სავარაუდო აღნაგობა

ნახაზი 8. $\text{FeCu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{L}_2$ ჰეტერომეტალური კომპლექსის სავარაუდო აღნაგობა

ნახაზი 9. $\text{FeNi}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{L}_2$ 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.

შესწავლილია კობალტის და სპილენძის ბიბირთვული/ ჰეტერომეტალური თიოციანტური 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 თიოციანტური კომპლექსნაერთის იწ სპექტრების 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 კომპლექსნაერთების სპექტრებში $\nu(\text{CO})$ სავალენტო რხევის სიხშირის მნიშვნელოვანი შემცირება.

$\nu(\text{CO})$ თავისუფალი დიჰიდრაზიდის მოლეკულისთვის მონახულია $\sim 1680 \text{ სმ}^{-1}$ უბანში, მაშინ, როდესაც კომპლექსნაერთის ინფრაწითელ სპექტრში აღნიშნული რხევის სიხშირე $10-15 \text{ სმ}^{-1}$ -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.

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

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

ნახაზი 10. $\text{CoCu}(\text{NCS})_4 \cdot \text{L}_2$ 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. კარბონილის 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-კომპლექს-წარმომქმნელთან უფრო მეტად NH_2 -ის აზოტის ატომითაა შესაძლებელი, რადგან, თუ გავითვალისწინებთ ჟანგბადის ატომების კოორდინაციის უნარსაც, ასეთ შემთხვევაში შესაძლებელია ხუთწევრიანი მეტალოციკლების წარმოქმნა, სადაც მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის კეტონური ან ენოლური ფორმით კოორდინირებს;
5. გათვლების შედეგებს, შეგვიძლია დავასკვნათ, რომ მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის შეიძლება მოგვევლინოს როგორც ბიდენტატური, ასევე ტეტრადენტატური ლიგანდის სახით. ამ თვალსაზრისით ეს მოლეკულა საინტერესოა, როგორც ჰომოლითონური, ასევე ჰეტეროლითონური კომპლექსნაერთების 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;

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

$\text{CoMnCl}_4\text{L}_2$ 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.

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.

სადისერტაციო ნაშრომის ძირითადი შედეგები წარმოდგენილია შემდეგ პუბლიკაციებში:

1. ნ.დანელია, ნ.კილასონია, ნ.გეგეშიძე, მ.ცინცაძე, დ.ლოჩოშვილი. მალონმჟავას დიჰიდრაზიდის მოლეკულის კვანტურ-ქიმიური კვლევა სხვადასხვა გამხსნელებში. მეცნიერება და ტექნოლოგიები. N3(740), 2022, გვ.64-74
2. ნ.დანელია. მეტალთა კოორდინაციული ნაერთები კარბონმჟავათა დიჰიდრაზიდებთან. საქართველოს საინჟინრო სიახლენი, N.2(96), 2022. გვ.101-104
3. ნ.დანელია, მ.ცინცაძე, ზ.გელიაშვილი, ნ.ჟორჟოლიანი. ჰეტერობირთვული კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი მალონმჟავას დიჰიდრაზიდთან. საერთაშორისო სამეცნიერო-მეთოდური კონფერენცია მიძღვ. აკ. გ.ცინცაძის 90 წლისადმი „ქიმია- მიღწევები და პერსპექტივები“, სტუ შრომების კრებული, თბილისი 2023, გვ.

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.