

ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

ოლიკო ლეკაშვილი

ზუსტ და საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა ფაკულტეტი
ქიმიის მიმართულება

*კლამანთანისა და შეროცენის რიგის ზოგიერთი ორბანული და
მეტალორბანული ნაერთის სინთეზი და კვლევა*

ს ა დ ო ქ ტ ო რ ო დ ი ს ე რ ტ ა ც ი ა

ხელმძღვანელები:

პროგრამის ხელმძღვანელი:
პროფესორი,
ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი

იოსებ ჩიკვაძე

სამეცნიერო ხელმძღვანელები:
ქიმიის აკადემიური დოქტორი

დავით ზურაბიშვილი

პროფესორი,
ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი

ავთანდილ ქორიძე



2013 წელი

შინაარსი

შესავალი - - - - -	5
თავი 1. ლიტერატურის მიმოხილვა - - - - -	9
1.1. ფეროცენის და ადამანტანის აგებულება - - - - -	9
1.2. ფეროცენის და ადამანტანის რიგის კარბონილური ნაერთები	12
1.3. ფეროცენის უჯერი რიგის ნაწარმების სინთეზი და თვისებები	15
1.4. ფეროცენშემცველი აცეტილენური რიგის სპირტები - - - - -	18
1.5. ადამანტანშემცველი აცეტილენური რიგის ნაერთები - - - - -	22
1.6. ფეროცენზე დაფუძნებული P,C,P პინსერული კომპლექსები -	27
1.7. ფეროცენილალკინურ ჯგუფების შემცველი ოქრო-რენიუმის კლასტერები - - - - -	29
1.7.1. აცეტონიტრილ ლიგანდის შემცველი რენიუმის კარბონილური კომპლექსები - - - - -	29
1.7.2. ელექტრონული კომუნიკაცია კლასტერებში ფეროცენილ ჯგუფებს შორის - - - - -	31
1.8. ადამანტანის აზოტშემცველი წარმოებულები - - - - -	32
1.8.1. ადამანტანის რიგის ამინები, ამიდები, ჰიდრაზიდები - - - - -	32
1.8.2. ოქსადაზოლები - - - - -	39
1.9. ჰიდრაზიდული და ბიჰიდრაზიდული კოორდინაციული ნაერთები, მათი ფიზიკურ-ქიმიური და ბიოაქტიური თვისებების დამოკიდებულება აღნაგობაზე - - - - -	46
თავი 2. ექსპერიმენტული მონაცემების განსჯა - - - - -	50
2.1. ფეროცენ- და ადამანტანშემცველი ჰიდროქსიაცეტილენები - -	50
2.1.1. ფეროცენ- და ადამანტანშემცველი ჰიდროქსიაცეტილენების სინთეზი და რადიკალის გაგლეჩის შესწავლა - - - - -	50
2.1.2. სინთეზირებული აცეტილენური რიგის სპირტების ანიონოტროპიული გადაჯგუფება - - - - -	53
2.2. ფეროცენზე დაფუძნებული P,C,P პინსერული ლიგანდებისა და მათი ზოგიერთი რუთენიუმის კომპლექსის სინთეზი - - - -	57
2.3. აცეტონიტრილ ლიგანდის შემცველი რენიუმის კარბონილ კომპლექსების მიღების ზოგიერთი საკითხი - - - - -	59
2.3.1. ფეროცენშემცველი ოქრო-რენიუმის ჰეტერომეტალური კლასტერების სინთეზი - - - - -	60
2.4. ამინოადამანტანის, ადამანტანანილინის, ამინოადამანტანკარბონმჟავას და ადამანტან-1-კარბონმჟავას ჰიდრაზიდის საფუძველზე აზომეთინების სინთეზი და კვლევა - - - - -	65
2.4.1. ადამანტანშემცველი დი- და ტრიაცილჰიდრაზიდების ქვანტურ-ქიმიური გამოკვლევა - - - - -	76

2.4.2.	ადამანტანშემცველი 2,5-დიჰანაცვლებული-1,3,4-ოქსადიაზოლე- ბის სინთეზი და მათი α -ფეროცენილალკილირება - - - - -	81
2.4.3.	ადამანტანშემცველი ჰიდრაზიდ-ჰიდრაზონული ლიგანდების Fe(II)-ის და Cu (II)-ის კოორდინაციული ნაერთები - - - - -	84
2.4.3.1.	ჰიდრაზიდ-ჰიდრაზონული ლიგანდების სინთეზი და კომპლექს- წარმოქმნის უნარის კვანტურ-ქიმიური შეფასება - - - - -	84
თავი 3.	ექსპერიმენტული ნაწილი - - - - -	96
თავი 4.	დასკვნები - - - - -	115
თავი 5.	ლიტერატურა - - - - -	117

სიმბოლოთა განმარტება

პინსერული P,C,P	მარყუქისებური (ქელატი) ფოსფორ-, ნახშირბად-, ფოსფორ-მეტალთან ბმების შემცველი ნაერთი
ε	შთანთქმის მოლური კოეფიციენტი
$h\nu$	სინათლის კვანტი
c	კონცენტრაცია
Ad	ადამანტილი
Fc	ფეროცენილი
λ	ტალღის სიგრძე (ნმ)
δ	ქიმიური ძვრა
$t_{1/2}$	ნახევარგარდაქმნის დრო
J	სპინ-სპინური ურთიერთქმედების მუდმივა
s	სინგლეტი
br s	გაფართოებული სინგლეტი
d	დუბლეტი
dd	დუბლეტ-დუბლეტი
m	მულტიპლეტი
მნ	(ველის) მემილიონედი ნაწილი
ჰც	ჰერცი
MHz (მჰც)	მეგაჰერცი
დმსო, DMSO	დიმეთილსულფოქსიდი
დმფ, DMFA	დიმეთილფორმამიდი
ტჰფ, THF	ტეტრაჰიდროფურანი
CDCl₃	დეიტერირებული ქლოროფორმი
CD₃COCD₃	დეიტერირებული აცეტონი
იწ	ინფრაწითელი (სპექტროსკოპია)
უი	ულტრაიისფერი (სპექტროსკოპია)
¹H ბმრ	¹ H ატომის ბირთვულ მაგნიტური რეზონანსი
¹³C ბმრ	¹³ C ატომის ბირთვულ მაგნიტური რეზონანსი
pH	წყალბადის მაჩვენებელი (წყალბად-იონთა კონცენტრაციის შებრუნებული სიდიდის ათობითი ლოგარითმი)
R_f	განაწილების კოეფიციენტი (ქრომატოგრაფიაში)
ΔH	ენტალპია

შესავალი

ბოლო წლებში მეტალორგანული ნაერთები დიდ ყურადღებას იქცევენ როგორც სამკურნალო საშუალებები. მათ შორის ფეროცენის შემცველმა ნაერთებმა გამოავლინეს მაღალი ეფექტურობა, როგორც კიბოს და მაღარის სასიკვდილო ფორმის საწინააღმდეგო პრეპარატებმა [1,2]. ფეროცენშემცველი აცეტილენური რიგის ორატომიანი სპირტები წარმოადგენენ ანტიოქსიდანტებს და ანტიკანცეროგენებს, როგორცაა ფეროცენ-A (1-ფეროცენილ-1-ფენილ-1,4-დიჰიდროქსიბუტინ-2) [3,4].

ამავე დროს ფეროცენის წარმოებულები ფართოდ გამოიყენებიან, როგორც ლიგანდები ჰომოგენურ მეტალოკომპლექსურ კატალიზში. მაგალითად, ე.წ. პინ-სერული კომპლექსები მრავალი ისეთი მნიშვნელოვანი რეაქციის კატალიზატორებია როგორცაა ალკანების დეჰიდრირება, ჰეის რეაქცია, სუზუკის არილთა შეწყვილება, კარბონილური ნაერთების ჰიდრირება და ალდოლური ტიპის კონდენსაცია [5-9].

მედიცინაში გამოყენების თვალსაზრისით დიდ ყურადღებას იმსახურებს ალმასის სტრუქტურის მქონე ნახშირწყალბადი ადამანტანი, რომელიც წარმოადგენს ერთმანეთში შერწყმულ სამ ციკლოჰექსანის რგოლს სავარძლის ფორმით. მისი ნაწარმები ფართოდ გამოიყენება, როგორც მაღალეფექტური ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთები, რაც გამოწვეულია ადამანტილის რადიკალის იმუნოტროპულობითა და ლიპოფილობით. მოლეკულაში ადამანტანის რადიკალის არსებობა, ისევე როგორც ფეროცენისა, ხშირ შემთხვევაში ზრდის პრეპარატის მოქმედების ეფექტურობას და ამცირებს მის ტოქსიკურობას. მიღებულია მაღალეფექტური ფუნგიციდები, ჰერბიციდები, ინსექტიციდები, ანტივირუსული პრეპარატები – რემანტადინი, მიდანტანი და სხვა [10-16].

ზემოაღნიშნულიდან გამომდინარე, ფეროცენისა და ადამანტანის ნაწარმები წარმოადგენენ პერსპექტიულ ობიექტებს ახალი დაბალტოქსიკური და მაღალეფექტური ფართო სპექტრის ბიოლოგიური თვისებების მქონე ნაერთების და ლიგანდების სინთეზისათვის.

მიუხედავად მრავალრიცხოვანი გამოკვლევებისა, აცეტილენური ნაერთები, რომელთა მოლეკულები ერთდროულად შეიცავენ ფეროცენისა და ადამანტანის რადიკალებს, არ არის შესწავლილი. ამიტომ ამ მიმართულებით კვლევებს აქვს როგორც თეორიული, ისე პრაქტიკული მნიშვნელობა.

სადისერტაციო ნაშრომი ეძღვნება ადამანტანის და ფეროცენის რიგის ზოგიერთ პოტენციურად ბიოლოგიური აქტიურობის მქონე ორგანულ და მეტალორგანულ ნაერთის სინთეზსა და კვლევას.

კვლევის ძირითადი ამოცანები: ადამანტანისა და ფეროცენის რიგის ზოგიერთი ორგანულ და მეტალორგანული ნაერთის სინთეზისა და კვლევის განსახორციელებლად დასახულ იქნა შემდეგი:

- ფეროცენ და ადამანტანშემცველი ჰიდროქსიაცეტილენების სინთეზი და რადიკალის გავლენის შესწავლა;
- სინთეზირებული ადამანტან და ფეროცენშემცველი აცეტილენური რიგის სპირტების ანიონოტროპიულ გადაჯგუფებათა შესწავლა;
- ფეროცენზე დაფუძნებული P,C,P პინსერული ლიგანდებისა და მათი რუთენიუმის კომპლექსების სინთეზი;
- აცეტონიტრილ ლიგანდის შემცველი რენიუმის კარბონილ კომპლექსების მიღება;
- ფეროცენშემცველი ოქრო-რენიუმის ჰეტერომეტალური კლასტერების სინთეზი;

- ამინოადამანტანის, 4-(1-ადამანტან)ანილინის, 3-ამინოადამანტან-1-კარბონ-მუავას და ადამანტან-1-კარბონმუავას ჰიდრაზიდის საფუძველზე აზომეთინების სინთეზი და კვლევა;

- ადამანტან-1-კარბონმუავას ჰიდრაზიდის აცილირების რეაქციის შესწავლა;
- ადამანტანშემცველი 2,5-დიანაცვლებული-1,3,4-ოქსადიაზოლების სინთეზი და მათი α -ფეროცენილალკილირება;

- ადამანტანშემცველი ჰიდრაზიდო-ჰიდრაზონული ლიგანდების და მათ ბაზაზე Cu(II) და Fe(II) კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი.

თემის აქტუალობა: ბოლო წლებში მეტალორგანული ნაერთები დიდ ყურადღებას იქცევენ როგორც სამკურნალო საშუალებები. ისინი ეფექტური აღმოჩნდნენ ისეთი დაავადებების წინააღმდეგ, როგორცაა კიბო, ადამიანის იმუნოდეფიციტის ვირუსი და სხვ. ამავე დროს, თვითონ ფეროცენი ქიმიურად მდგრადი და არატოქსიკური ნაერთია.

1-ფეროცენილ-1-ფენილ-1,4-დიჰიდროქსი-2-ბუტინი (Fc-A) ამჟღავნებს ანტიკანცეროგენულ მოქმედებას. კანცეროგენის აპლიკაციის მომენტში სისხლში Fc-A-ს არსებობა ხელს უშლის ავთვისებიან სიმსივნის ტრანსფორმაციას და ასევე, გავლენას ახდენს უჯრედულ კულტურაში ადამიანის ლიმფოციტების მიტოზურ ინდექსზე.

ცნობილია, რომ გარდამავალ მეტალთა პინსერული კომპლექსები მრავალი ისეთი მნიშვნელოვანი რეაქციის კატალიზატორებია, როგორცაა ალკანების დეჰიდრირება, ჰეკის რეაქცია, სუზუკის არილთა შეწყვილება, კარბონილური ნაერთების ჰიდრირება და ალდოლური ტიპის კონდენსაცია.

აღსანიშნავია, რომ ადამანტანებიც ასევე გამოირჩევიან უნიკალური ფარმაკოლოგიური თვისებებით. აღმოჩნდა, რომ ადამანტანის ლიპოფილური რადიკალის შეყვანა ცნობილი ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთების მოლეკულებში, ხშირ შემთხვევაში იწვევს პრეპარატის ტოქსიკურობის შემცირებას და ფარმაკოლოგიური მოქმედების გაძლიერებას, რაც აიხსნება ადამანტილის რადიკალის იმუნოტროპული და მემბრანოტროპული მოქმედებით. ამ თვისებების გამო განხორციელებულ იქნა სხვადასხვა ჯგუფის პრეპარატების მოდიფიცირება მათი ადამანტილირების ან ადამანტოილირების რეაქციით.

ნაშრომის ძირითადი შედეგები და მეცნიერული სიახლე: სინთეზირებულია ლიტერატურაში უცნობი ფეროცენის და ადამანტანის რადიკალის ერთდროულად შემცველი აცეტილენური რიგის ჰიდროქსიწარმოებული ანტიკანცეროგენული და ანტიმიკრობული პრეპარატების 1-ფეროცენილ-1-ფენილ-1,4-დიჰიდროქსიბუტინ-2 (Fc-A), 4-ადამანტილ-1,4-დიჰიდროქსიპენტინ-2,2-ჰიდროქსი-2-(1-ჰიდროქსიპროპინილ)ადამანტანის სტრუქტურული ანალოგები, რომლებიც წარმოადგენენ პერსპექტიულ ანტიკანცეროგენულ, ანტიმიკრობულ საშუალებებს.

1,3-ბის{(დი-*t*-ბუტილფოსფინო)მეთილ}ფეროცენის კომპლექსთან RuCl₂(DMSO)₄ რეაქციით მდულარე 2-მეთოქსიეთანოლში მიღებულია პირველი ფეროცენზე დაფუძნებული რუთენიუმის პინსერული კომპლექსი, RuCl(CO)[{2,5-(*t*-Bu₂PCH₂)₂-C₅H₂}Fe(C₅H₅)]. რუთენიუმ-ქლოროკარბონილ პინსერული კომპლექსის ნახშირბად მონოქსიდთან რეაქციებში მიღებულია ნეიტრალური და კატიონური დიკარბონილური კომპლექსები; კატიონური ნაერთი შესწავლილია რენტგენოსტრუქტურული მეთოდით.

სინთეზირებულია ახალი რიგის ადამანტანშემცველი იმინები და ჰიდრაზონები: N-(1-ადამანტილ)ბენზილიდენიმინი, N-(1-ადამანტილ)დიმეთილამინობენზილიდენიმინი, N-(1-ადამანტილ)-2-ჰიდროქსი-3,5-დიბრომბენზილიდენიმინი, N-(1-ადამანტილ)-2,4-დიჰიდროქსიბენზილიდენიმინი, N-(4-(1-ადამანტილ)ფენილ)-4-დიმეთილ-

ამინობენზილიდენიმინი, N-(4-(1-ადამანტილ)ფენილ)-2-ჰიდროქსი-3,5-დიბრომბენზილიდენიმინი, N-(4-(1-ადამანტილ)ფენილ)-2,4-ჰიდროქსიბენზილიდენიმინი, N-(3-კარბოქსიადამანტილ-1)-2-ჰიდროქსი-3,5-დიბრომბენზილიდენიმინი, N-(3-კარბოქსი-ადამანტილ-1)-2,4-დიჰიდროქსიბენზილიდენიმინი, N-ადამანტოილბენზალდეჰიდის ჰიდრაზონი, N-ადამანტოილ-4-დიმეთილამინობენზალდეჰიდის ჰიდრაზონი, N-ადამანტოილ-2-ჰიდროქსი-3,5-დიბრომბენზალდეჰიდის ჰიდრაზონი, N-ადამანტოილ-2,4-დიჰიდროქსიბენზალდეჰიდის ჰიდრაზონი.

სინთეზირებულია ადამანტანშემცველი ჰიდრაზიდები და ამინები შესაბამისი ჰიდრაზონების და იმინების LiAlH_4 -ით აღდგენის რეაქციებით.

სხვადასხვა პირობებში ადამანტან-1-კარბონმჟავას ჰიდრაზიდის აცილირებით მჟავათა ანჰიდრიდებით და ქლორანჰიდრიდებით მიღებულია ადამანტანშემცველი ჰიდრაზიდების ახალი რიგი.

სინთეზირებულია ადამანტანშემცველი 2,5-დიხანაცვლებული-1,3,4-ოქსადიაზოლები, დიჰიდრაზიდების ციკლიზაციით. ჩატარებულია ზოგიერთი ოქსადიაზოლის α -ფეროცენილალკილირება.

ჩატარებულია ფეროცენილბუტადიინილის შემცველი ოქრო-რენიუმის კომპლექსის $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-C}_4\text{Fe})(\text{CO})_x$ სინთეზი და მისი რენტგენოსტრუქტურული ანალიზი.

ოქრო-ფეროცენილბუტადიინილის $\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{C}_4\text{Fc}$ და დირენიუმის $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$ კომპლექსების თერმულ (ტოლუოლი, 92°C) რეაქციაში მიღებულია ოქრო-რენიუმის კლასტერი $\text{Re}_4(\text{AuPPh}_3)(\mu_4\text{-C}_2)(\mu_3\text{-C}_2\text{Fc})(\text{NCMe})(\text{CO})_{12}$, რომლის აღნაგობა დადგენილია რენტგენოსტრუქტურული მეთოდით. კლასტერი შეიცავს μ_4 -დიკარბიდ და μ_3 -ფეროცენალკინილ ლიგანდებს, რომლებიც წარმოქმნილია ბუტადიინილის ცენტრალური C-C ბმის გახლეჩის შედეგად.

სინთეზირებულია და შესწავლილია ადამანტანშემცველი ჰიდრაზიდო-ჰიდრაზონების ბაზაზე d-მეტალის შემცველი პოლიფუნქციური კოორდინაციული ნაერთები: ბის[N-(1-ადამანტოილ)-1-ბენზილიდენსპილენძის(II) ჰიდრაზონი, N-(1-ადამანტოილ)-4-დიმეთილამინობენზილიდენსპილენძის(II) ჰიდრაზონი, N-(1-ადამანტოილ)-4-დიმეთილამინობენზილიდენდიაკვა რკინა(II)-ს ჰიდრაზონი, N-(1-ადამანტოილ)-2,4-დიოქსიბენზილიდენსპილენძის(II) ჰიდრაზონი, N-(1-ადამანტოილ)-2,4-დიოქსიბენზილიდენდიაკვარკინა(II)-ს ჰიდრაზონი.

ნახევრადემპირიული კვანტურ-ქიმიური (AM1 (Austin Model 1) [CS MOPAC-ის (Chem 3D Ultra-version 8.03) მეთოდით ჩატარებული გამოთვლების საფუძველზე დადგენილია, რომ ორგანული ლიგანდის მოლეკულა მეტალის ცენტრალურ ატომთან კოორდინირებულია კარბონილის ჯგუფის ჟანგბადატომისა და ჰიდრაზონული აზოტის ატომის მეშვეობით ციკლურ-ბიდენტანტურად.

სამუშაოს პრაქტიკული მნიშვნელობა: სინთეზირებულია ფეროცენისა და ადამანტანის წარმოებულები, რომლებიც წარმოადგენენ პერსპექტიულ ობიექტებს მეტალორგანულ სინთეზში და ახალი ფართო სპექტრის ბიოლოგიურად აქტიური (ანტიკანცეროგენული, ანტიმიკრობული და სხვა) საშუალებების ძიებისათვის.

სინთეზირებულია პოტენციური ბიოლოგიური აქტიურობის მქონე ნაერთთა ახალი რიგები: ადამანტანშემცველი ჰიდრაზინები, ჰიდრაზონები, ამინები, იმინები, ოქსადიაზოლები, ადამანტანშემცველი კოორდინაციული ნაერთები.

სინთეზირებულია ფეროცენზე დაფუძნებული P,C,P პინსერული ლიგანდები და მათი რუთენიუმის კომპლექსები. სინთეზირებულია ფეროცენ-შემცველი ოქრო-რენიუმის ლიტერატურაში უცნობი ტიპის ჰეტერომეტალური კლასტერები.

პუბლიკაციები: დისერტაციის მასალები გამოქვეყნებულია 28 ნაშრომის, მათ შორის 13 სამეცნიერო სტატიის, აქედან 3 იმპაქტ ფაქტორის მქონე ჟურნალში, 10 რეფერირებად და რეცენზირებად ჟურნალში, 8 საერთაშორისო, 7 რესპუბლიკური კონფერენციის თეზისების სახით.

სამუშაოს მოცულობა და სტრუქტურა: სადისერტაციო ნაშრომი მოიცავს 125 გვერდს, შედგება შემდეგი ძირითადი თავებისაგან: შესავალი, ლიტერატურის მიმოხილვა, ექსპერიმენტული მონაცემების განსჯა, ექსპერიმენტული ნაწილი, დასკვნები, ციტირებული ლიტერატურის ნუსხა 156, ცხრილი 15, სქემა 112, ნახაზი 6, ნახატი 8.

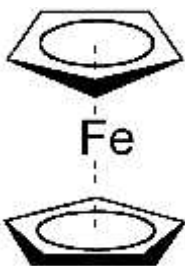
ნაერთების ნუმერაცია თავებში:

“ექსპერიმენტულ ნაწილში” შეესაბამება “ექსპერიმენტული მონაცემების განსჯის” ნუმერაციას; სქემების, ნახაზების და ცხრილების ნუმერაცია ერთიანია.

1. ლიტერატურის მიმოხილვა

1.1 ფეროცენის და ადამანტანის აგებულება

ფეროცენი – ბის-ციკლოპენტადიენილ რკინა, მისი მოლეკულის სტრუქტურა წარმოადგენს „სენდვიჩს“, სადაც ციკლოპენტადიენილის რგოლები ურთიერთპარალელურად არიან განლაგებულნი, ხოლო მათ შორის სიმეტრიულად მდებარეობს რკინის ატომი, ფეროცენი კრისტალურ ფორმაში ქმნის პენტაგონალურ ანტიპრიზმას [2,17,18].

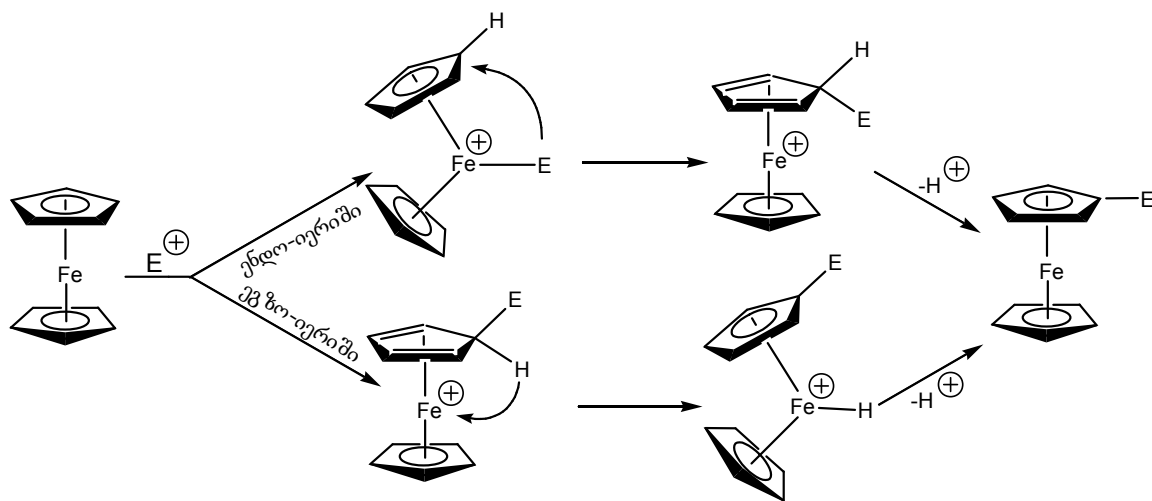


ფეროცენის ელექტრონული სტრუქტურა დადგენილია ვ.მოფიტის მიერ. ციკლოპენტადიენილის ჯგუფების ელექტრონების ძლიერი ელექტრული ველი იწვევს რკინის ატომის ელექტრული ღრუბლის ჰიბრიდიზაციას, რის შედეგადაც ადგილი აქვს ჰიბრიდიზებული ორბიტალების ციკლოპენტადიენილის მოლეკულური ორბიტალებით გადაფარვას, რაც განაპირობებს რკინის ატომსა და ციკლოპენტადიენილის ჯგუფებს შორის დონორულ-აქცეპტორული ტიპის მტკიცე ბმების წარმოქმნას. ამ ბმების გაწყვეტა ხდება მხოლოდ ძლიერ მკაცრ პირობებში. ფეროცენის მთლიანად დაშლა რკინის და არაიდენტიფიცირებულ პროდუქტებად მიდის 350°C (დახურულ სისტემაში), ხოლო 36%-იანი ფტორწყალბადმჟავას ხსნარში 100°C [18,19].

ფეროცენი წარმოადგენს ერთიან არომატულ სისტემას, რომელიც არ შედის მიერთების რეაქციებში და მისთვის ძირითადად დამახასიათებელია ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციები (არომატული ჩანაცვლების რეაქციები) [2,18]. დადგენილია, რომ ფეროცენი შედის ელექტროფილურ ჩანაცვლების რეაქციებში უფრო ადვილად, ვიდრე ბენზოლი.

ფეროცენში ციკლოპენტადიენილურ რგოლებში წყალბადის ატომთა ელექტროფილური ჩანაცვლების მექანიზმის განხილვისას (სქემა 1) მსჯელობის საგანია ელექტროფილთა რგოლზე პირდაპირი იერიშის (ეგზო-იერიში) შესაძლებლობა და მეტალზე პირველადი იერიში რგოლში შემდგომი მიგრაციით (ენდო-იერიში). ორივე შემთხვევაში წარმოიქმნება ერთი და იგივე პროდუქტი.

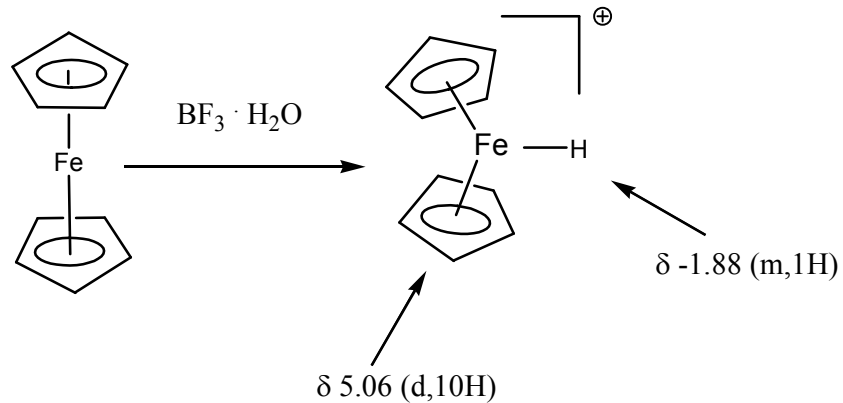
სქემა 1



ფეროცენში ელექტროაქცეპტორული ჩამნაცვლებები ასუსტებენ ჩანაცვლებული ბირთვის რეაქციისუნარიანობას იმდენად, რომ შემდეგი ელექტროფილური ჩანაცვლება მიმდინარეობს ციკლოპენტადიენილის მეორე ბირთვში. ელექტროდონორული ჩამნაცვლებები კი პირიქით, ზრდიან ჩანაცვლებული ბირთვის რეაქციისუნარიანობას, რის გამოც შემდეგი ელექტროფილური ჩანაცვლება მიმდინარეობს იმავე ციკლოპენტადიენილის ბირთვში.

თითქოსდა, ენდო-მექანიზმის სასარგებლოდ მეტყველებს ფეროცენის პროტონირების შედეგი ისეთი ძლიერი მჟავით როგორცაა $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (სქემა 2). ამ დროს მიღებული იონისთვის ^1H ბმრ-ის სპექტრში რეგისტრირდება ორი სიგნალი, დუბლეტი ციკლოპენტადიენილური პროტონებისგან δ 5.06-თან და მულტიპლეტი δ -1.88-თან. ამ სიგნალების ინტენსივობა ტოლია 10:1.

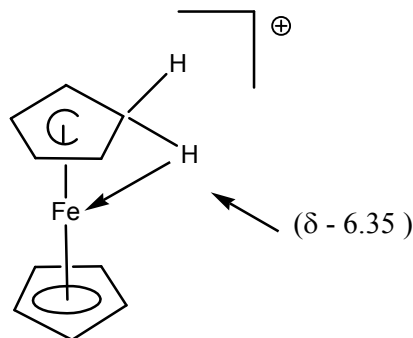
სქემა 2



თავდაპირველად ფიქრობდნენ, რომ ეს სპექტრალური სურათი შეესაბამება გამოსახულ კატიონურ კომპლექსს. მაგრამ უკანასკნელი თეორიული გათვლების და ზოგიერთი ექსპერიმენტული მონაცემის თანახმად, სინამდვილეში კატიონური კომპლექსი შეიცავს აგოსტიკურ ბმას $\text{Fe}-\text{H}-\text{C}$. ამასთან ვარაუდობენ, რომ კატიონური კომპლექსი განიცდის სწრაფ გადაჯგუფებას.

შვედმა ალბერგმა და მისმა თანამშრომლებმა თეორიული გათვლების საფუძველზე იწინასწარმეტყველეს სწორედ ასეთი აგოსტიკური სტრუქტურის წარმოქმნა, აგრეთვე ქიმიური ძერა აგოსტიკური პროტონისთვის ბირთვულ მაგნიტურ რეზონანსში δ -6.35 (სქემა 3).

სქემა 3

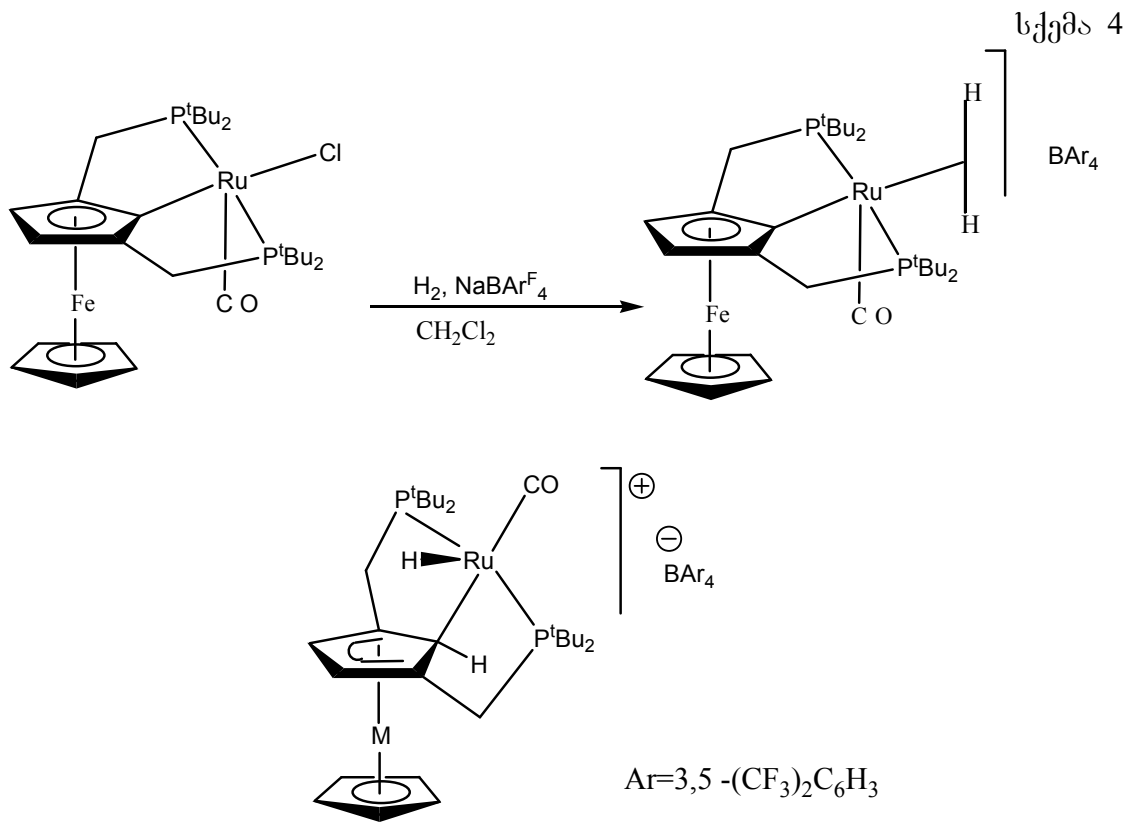


აქამდე არავინ დაკვირვებია აგოსტიკური ბმის მქონე კატიონურ კომპლექსს, ფეროცენის ციკლოპენტადიენილურ რგოლებში ელექტროფილური

ჩანაცვლების შუალედურ პროდუქტს. ასეთი ნაწილაკები მეტად არამდგრადია. იმისათვის, რომ შეიძლებოდეს მათი გამოყოფა კრისტალური სახით და სტრუქტურული მეთოდებით დახასიათება.

მაგრამ ცოტა ხნის წინ ფეროცენის საფუძველზე რუთენიუმის პინსერული კომპლექსების შესწავლისას შესაძლებელი გახდა კატიონური კომპლექსის მიღება, რომელიც შეიძლება განვიხილოთ, როგორც გარდამავალი მეტალით (Ru) სტაბილიზებული ფეროცენიუმ იონი.

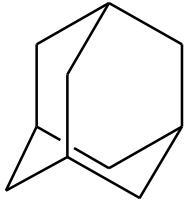
ორი მახელატირებელი ალკილფოსფინური “ხელის” არსებობა და რუთენიუმის ატომის C₅-ციკლოტან σ-ბმა, სავარაუდოდ, იწვევს ამ კომპლექსის სტაბილირებას. რენტგენოსტრუქტურული გამოკვლევით დახასიათებული ეს კომპლექსი შეიძლება განვიხილოთ იქნეს როგორც პინსერული სისტემით სტაბილიზებული ფეროცენიუმ იონის – ფეროცენში ელექტროფილური ჩანაცვლების შუალედური პროდუქტის - ნახატი (სქემა 4).



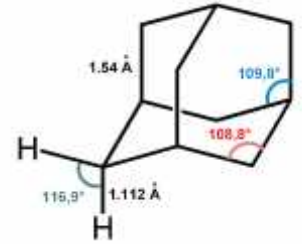
ამ უჩვეულო კომპლექსის რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის შედეგები მეტყველებენ, ციკლოპენტადიენილის რგოლის C(1) ატომის ჰიბრიდიზაცია უახლოვდება sp^3 Ru—C(1) ღერძი რგოლთან ქმნის 77.7° კუთხეს.

¹H ბმრ სპექტრში შეიმჩნევა Ru-ის ატომთან ჰიდრიდული ატომის სიგნალი ტრიპლეტის სახით, δ -26.22, და კიდევ ერთი სიგნალი δ 1.97 რომელიც განპირობებულია C(1)-თან დაკავშირებული წყალბადის ატომით. ყურადღებას იქცევს ამ წყალბადის ატომის ბმრ-ის ქიმიური ძვრა, რომელიც მიუთითებს C(1) ატომის რეჰიბრიდიზაციაზე sp^3 ხასიათის მიმართულებით.

ამრიგად, პირველად იქნა გამოყოფილი და დახასიათებული ფეროცენიუმის იონის – ფეროცენში ელექტროფილური ჩანაცვლების შუალედური პროდუქტის – რუთენიუმის ატომით სტაბილიზებული მოდელი.



ადამანტანი – ტრიციკლო[3,3,1]დეკანი ($C_{10}H_{16}$). ადამანტანი გამოყოფილი იქნა ნავთობიდან ჩეხი მეცნიერების ს. ლანდასა და ვ. მაჩასეკის მიერ 1933 წ. ის წარმოადგენს პოლიედრული სტრუქტურის მქონე ნივთიერებას. ადამანტანის მსგავსად იგი თავისუფალია ყოველგვარი კუთხური თუ ტორსიული დაჭიმულობისაგან და გამოირჩევა მაღალი სიმეტრიულობით. მას გააჩნია უნიკალურად მყარი სტრუქტურა, რომელიც წარმოადგენს ერთმანეთში შერწყმულ სამ ციკლოპექსანის რგოლს [10,20,21].



ადამანტანის რენტგენოსტრუქტურული და ელექტრონოგრაფიული ანალიზით დადგენილია, რომ C-C ბმის სიგრძე არის 1.54 Å, ხოლო კუთხე C-C-C 109.5°-ის ტოლია. ადამანტანის ინფრაწითელი და ბირთვულ მაგნიტურ რეზონანსული სპექტრები გამოირჩევა სიგნალების მცირე რაოდენობით. მაქსიმისა და კლასიციის მიერ დადგენილ იქნა, რომ ადამანტანში ნახშირბად ატომების ჰიბრიდიზაცია არ განსხვავდება sp^3 ჰიბრიდიზაციისაგან.

შესწავლილია ადამანტანის ამინირების, ჰალოგენირების, ნიტრირების, დაჟანგვის და სხვა რეაქციები [10,19,20].

1.2 ფეროცენის და ადამანტანის რიგის კარბონილური ნაერთები

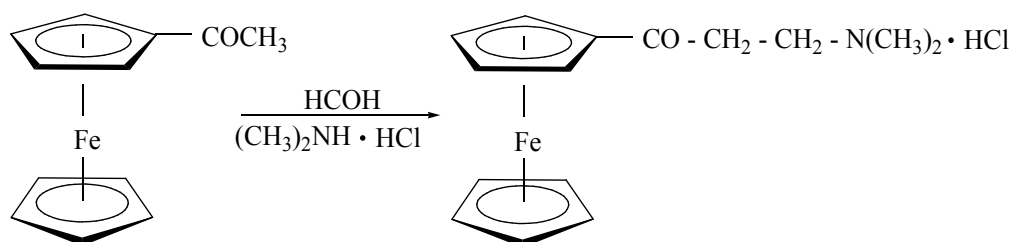
ფეროცენის შემცველი კეტონების მიღების ძირითად მეთოდს წარმოადგენს ფეროცენის აცილირება შესაბამისი კარბონმჟავების ანჰიდრიდებით ან ქლორანჰიდრიდებით [2,18].

ფეროცენი ადვილად განიცდის აცილირებას ფრიდელ-კრაფტსის მიხედვით, ამ გზით სინთეზირებული იქნა მრავალრიცხოვანი ფეროცენ-შემცველი კარბონილური ნაერთები. ამ რეაქციების შესწავლისას გამოირკვა, რომ ფეროცენი გაცილებით უფრო რეაქციისუნარიანია, ვიდრე ბენზოლი. ეს ნათლად ჩანს იქიდანაც, რომ ფეროცენი განიცდის აცილირებას არა მარტო $AlCl_3$ -ის, არამედ BF_3 თანდასწრებითაც. მონოაცეტილფეროცენი მაღალი გამოსავლიანობით მიიღება ფეროცენის ძმარმჟავა ანჰიდრიდით აცეტილირებისას BF_3 , H_3PO_4 და $SnCl_2$ -ის თანაობისას [2,9].

ფეროცენის შემცველი ნაერთები მიღებულია აცილფეროცენების მრავალმხრივი გარდაქმნებით. ისინი ცხიმოვანარომატული კეტონების ანალოგიურად განიცდიან აღდგენას კლემენსენის მეთოდით. შესაძლებელია აგრეთვე მათი ჰიდრირება წყალბადით. აცილფეროცენები განიცდიან აღდგენას $LiAlH_4$ -ით სპირტების მიღებით, მაგნიუმორგანულ ნაერთებთან ურთიერთქმედებით წარმოქმნიან შესაბამის სპირტებს [2,18].

აცეტილფეროცენის კონდენსაციით ფორმალდეჰიდთან ამინების თანდასწრებით (ამინომეთილირების რეაქცია) მიიღება შესაბამისი ამინოკეტონები (სქემა 5) [22,23]:

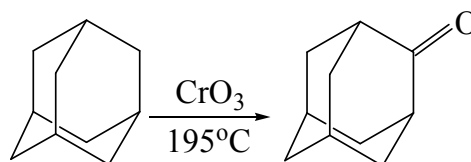
სქემა 5



აცეტილფეროცენის დაჟანგვით მიიღება ფეროცენკარბონმჟავა. 1,1'- და 1,2-დი-აცეტილფეროცენის დაჟანგვისას მიღებულ იქნა 1,1' - და 1,2-ფეროცენილენდი კარბონმჟავები.

ადამანტანის რიგის კარბონილური ნაერთებიდან საინტერესოა ადამანტანონი და აცეტილადამანტანი. ადამანტანონი მიიღება ადამანტანის დაჟანგვით მაღალ ტემპერატურაზე ქრომის ანჰიდრიდით (სქემა 6) [24]:

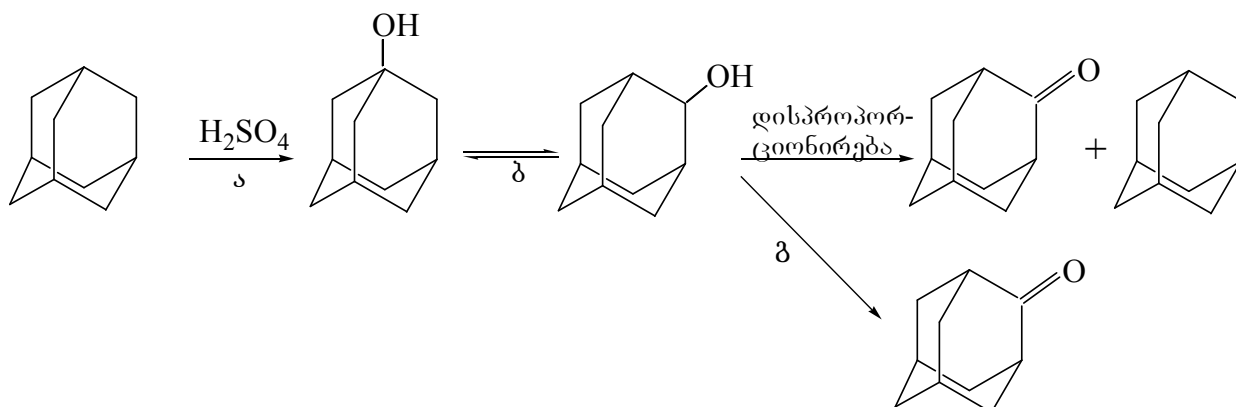
სქემა 6



ის ადვილად შედის რეაქციაში გრინიარის რეაქტივთან და წარმოქმნის 2-ადამანტანის წარმოებულებს.

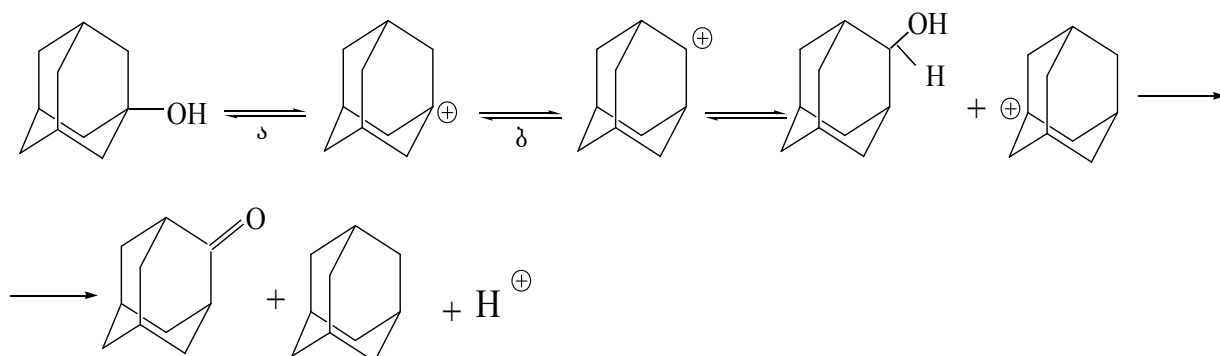
შესწავლილია ადამანტანის უშუალო დაჟანგვა ადამანტანონად, გოგირდმჟავას მოქმედებით (სქემა 7) [24]:

სქემა 7



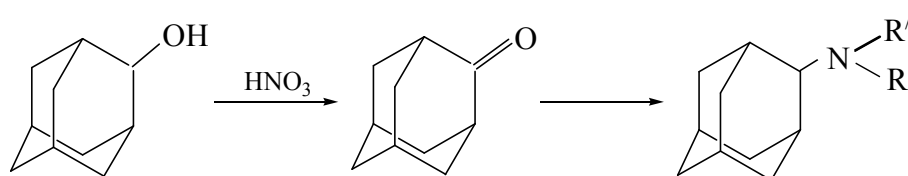
ეს პროცესი საფესურებრივად მიმდინარეობს: ა) ადამანტანის დაჟანგვა 1-ადამანტანოლად, ბ) 1,2-ჰიდრიდული გადაჯგუფება, გ) მოლეკულათაშორისო ჰიდრიდული გადაჯგუფება (სქემა 8):

სქემა 8



ადამანტანონი ასევე წარმოიქმნება 2-ადამანტანოლის აზოტმუავით დაჟანგვისას. ლეიკარტის მეთოდით 2-ამინოადამანტანი და მისი ნაწარმები კარგი გამოსავლიანობით მიიღება ადამანტანოლიდან (სქემა 9):

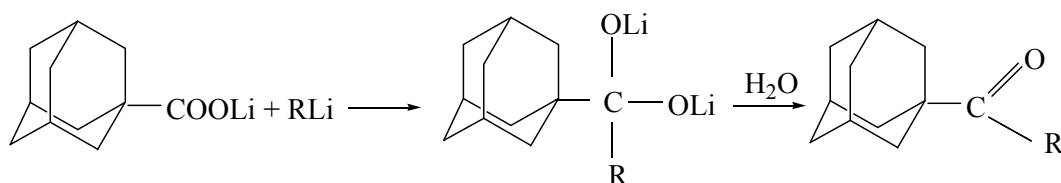
სქემა 9



$R=H, R=R' =$ ალკილ, არილ, $-N \begin{matrix} R' \\ \diagdown \\ R \end{matrix}$ $R, R' =$ ჰეტეროციკლური რადიკალი

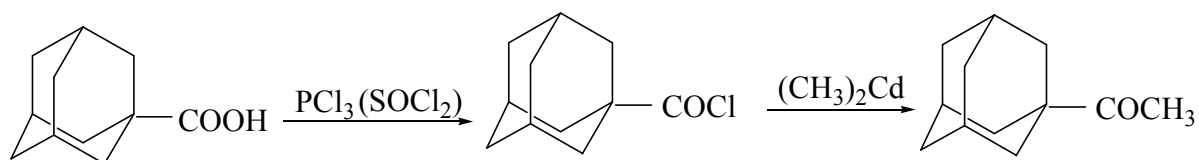
1-ადამანტანკარბონმუავას ურთიერთქმედებით ლითიუმორგანულ ნაერთებთან წარმოიქმნება აცილადამანტანები (სქემა 10).

სქემა 10



აცეტილადამანტანი კარგი გამოსავლიანობით მიიღება სქემა 11-ის მიხედვით:

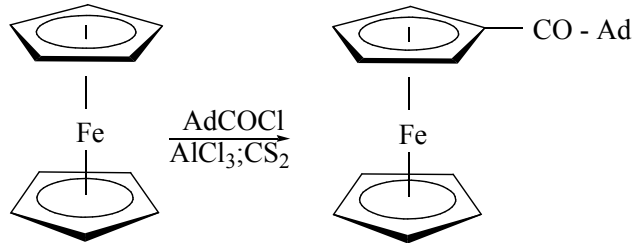
სქემა 11



ასევე შესწავლილია ადამანტილფეროცენის აცილირების რეაქციები და სინთეზირებულია ფეროცენის და ადამანტანის შემცველი კეტონები [23, 25, 26].

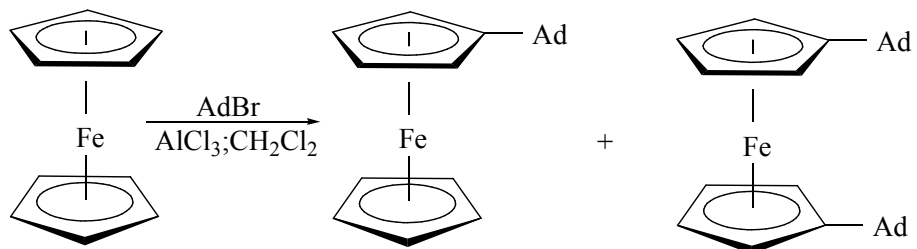
ფეროცენილადამანტილკეტონი მიღებულ იქნა ფეროცენის ურთიერთქმედებით ადამანტანკარბონმუავას ქლორანჰიდრიდთან AlCl_3 თანაობისას გოგირდნახშირბადის არეში (სქემა 12) [26]:

სქემა 12



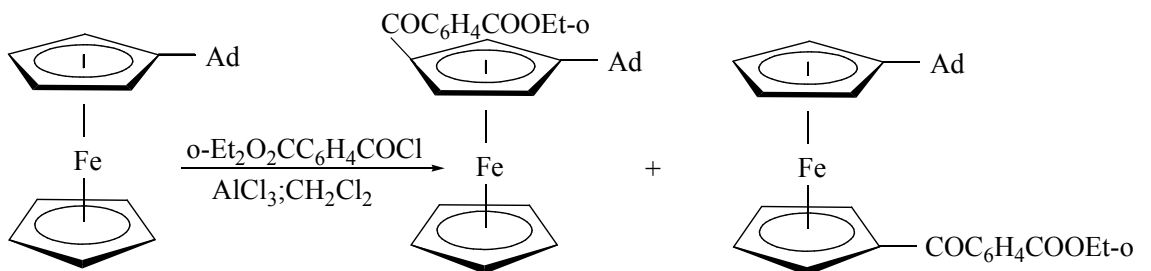
ნახვენებია, რომ ფეროცენის ურთიერთქმედებისას AdBr -თან AlCl_3 -ის თანაობისას მეთილენქლორიდის არეში მიიღება მონო და 1,1' დიადამანტილფეროცენები (სქემა 13):

სქემა 13



ფეროცენილადამანტანის აცილირებით ფტალის მუავას ეთერის ქლორანჰიდრიდით მიიღება იზომერების ნარევი (სქემა 14):

სქემა 14

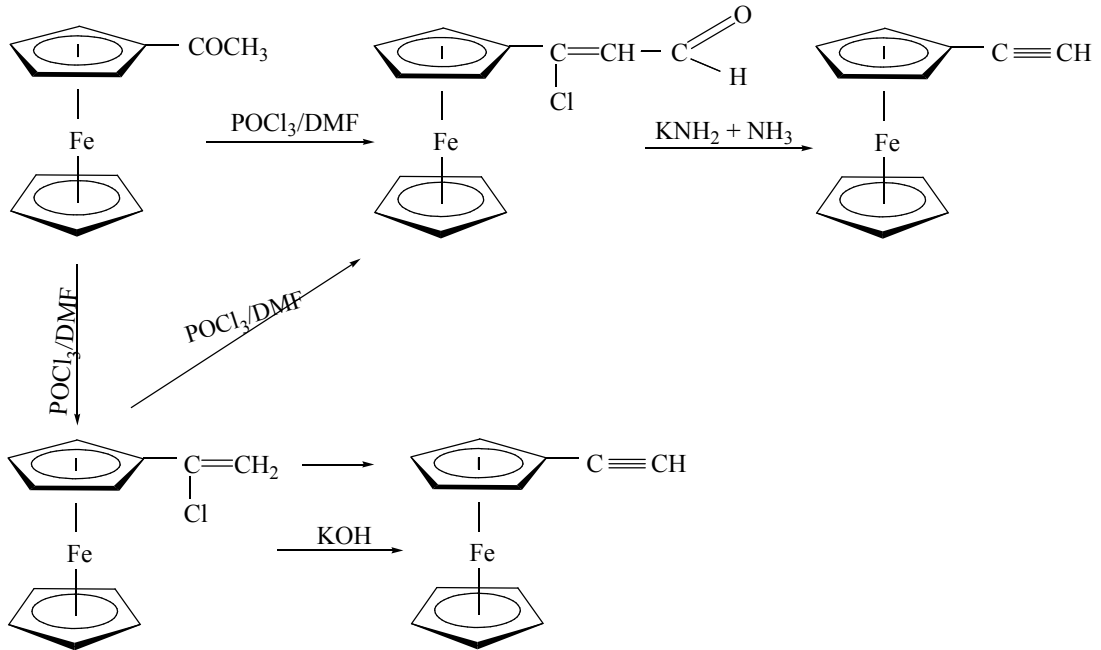


1.3 ფეროცენის უჯერი რიგის ნაწარმების სინთეზი და თვისებები

ფეროცენილაცეტილენი სინთეზირებულია - α, β - დიბრომეთილფეროცენის დებრომირებით კალიუმის ამიდით თხევად ამიაკში. აცეტილფეროცენის ვილსმეიერის კომპლექსთან (POCl_3/DMF) ურთიერთქმედებით მიიღება β -

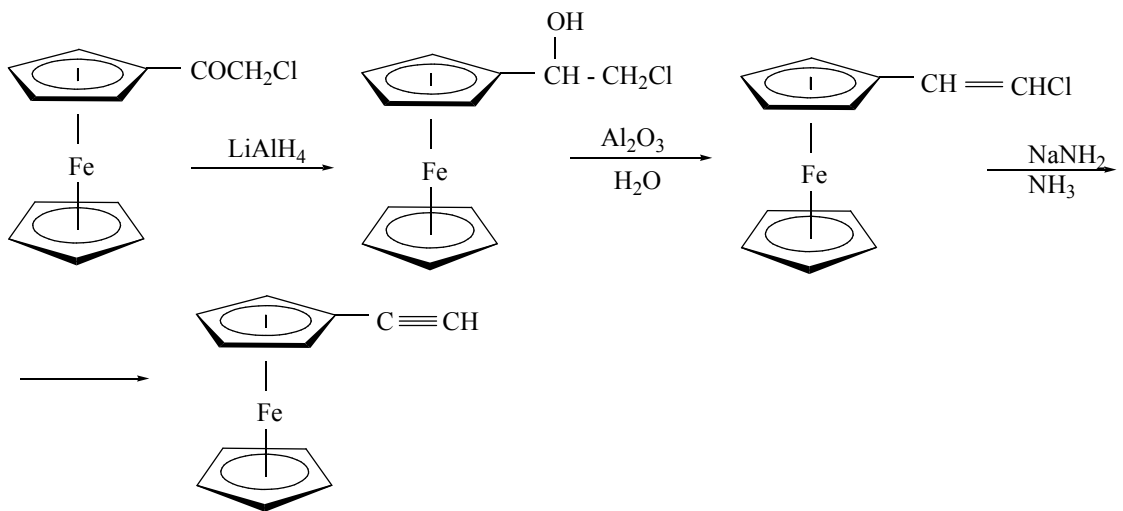
ქლორფეროცენილაკროლეინი. მისი დეჰიდროქლორირებით KOH-ის მდუღარე დიოქსან სხნართ წარმოიქმნება ფეროცენილაცეტილენი (სქემა 15) [2].

სქემა 15



ფეროცენილაცეტილენი მიღებულ იქნა, აგრეთვე, ქლორაცეტილ- და დიქლორაცეტილფეროცენისაგან. ქლორაცეტილფეროცენი აღდგება LiAlH_4 -ით შესაბამის ქლორჰიდრინად, რომელიც დეჰიდრირდება შემუავებული Al_2O_3 -ით- β -ქლორვინილფეროცენის წარმოქმნით, ეს უკანასკნელი კი ნატრიუმის ამიდთან თხევად ამიაკში გარდაიქმნება ფეროცენილაცეტილენად (სქემა 16).

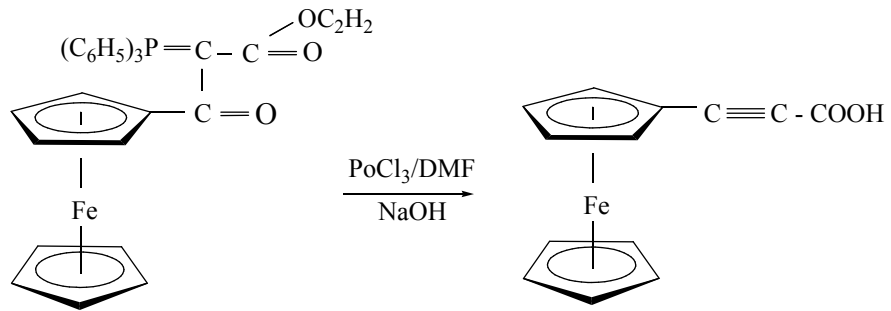
სქემა 16



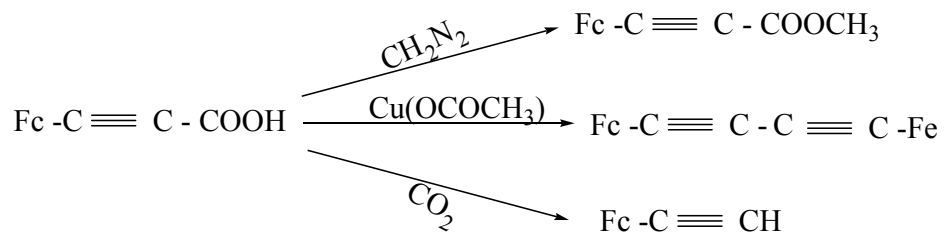
ეთინილფეროცენის წარმოებულებიდან ციკლოპენტადიენის ბირთვში ჩანაცვლებით მიღებული იქნა მეთილ(ეთინილ) - და დიმეთილ(ეთინილ) - ფეროცენები. ფეროცენის მონო - და დიაცეტილენური ნაწარმები მიღებული იქნა შლეგლის და მისი თანამშრომლების მიერ ფეროცენის შემცველი აცეტილენური კარბინოლების, კეტონების და გლიკოლების აღდგენით $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ -თან.

მიღებული იქნა ფეროცენილპროპინმჟავა, რომელიც გამოდგა კარგი საწყისი პროდუქტი შემდეგი გარდაქმნებისათვის (სქემა 17, 18).

სქემა 17



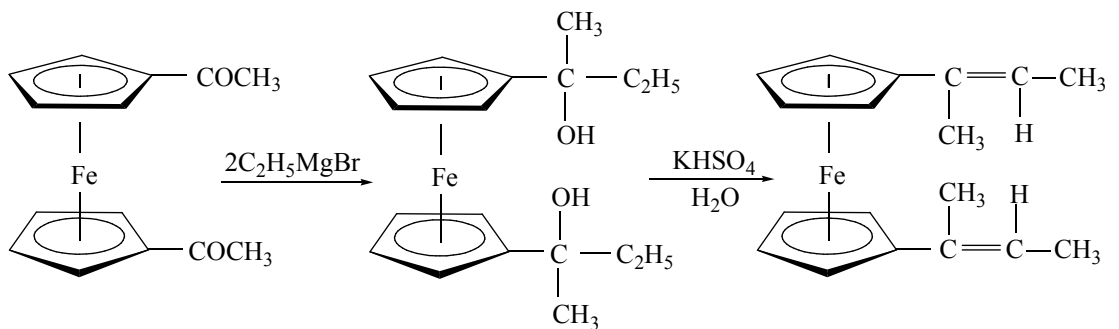
სქემა 18



ფორმილფეროცენის მოქმედებისას ეთინილფეროცენის ლითიუმნაწარმებთან გამოყოფილ იქნა კარბინოლი, რომლის დაუანგვით MnO_2 -ის თანაობისას მიღებულია კეტონი, მისი აღდგენით - დიფეროცენილპროპინი.

ფეროცენის რიგის მონო- და დიჰიდროქსინაწარმები მიიღებიან შესაბამისი კარბონილნაერთების LiAlH_4 -ით აღდგენით და აგრეთვე მეტალორგანული სინთეზით [2, 27]. მიღებული გლიკოლების დეჰიდრატაციით (KHSO_4) წარმოიქმნება 1,1'-დი(დიმეთილვინილ-) ფეროცენი შემდეგი სქემის მიხედვით (სქემა 19):

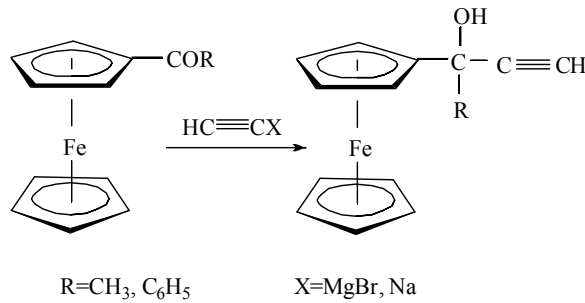
სქემა 19



1.4 ფეროცენუმცველი აცეტილენური რიგის სპირტები

ა.დ. პეტროვისა და მისი თანამშრომლების მიერ პირველად სინთეზირებულია ფეროცენის რიგის აცეტილენური მესამადი სპირტები. სპირტების მისაღებად გამოყენებულ იქნა ჯონსის მეთოდით მომზადებული ეთინილმაგნიუმბრომიდი და ნატრიუმის აცეტილენიდი. აცეტილ- და ბენზოილფეროცენთან კონდენსაციით მიღებულია შესაბამისი სპირტები შემდეგი სქემით (სქემა 20) [28]:

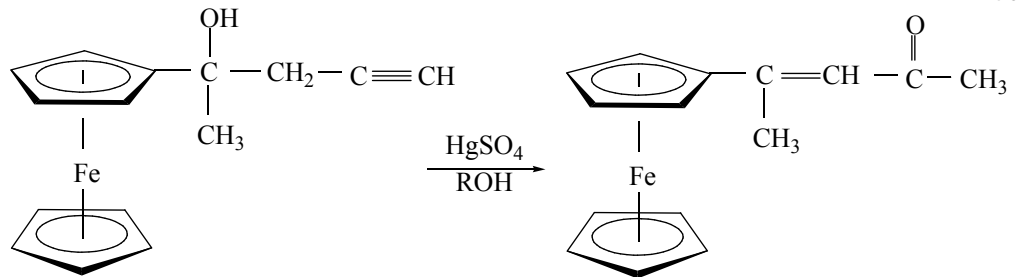
სქემა 20



3-მეთილ-3-ფეროცენილ-3-ჰიდროქსიპროპინი შესაძლებელია მიღებულ იქნა როგორც $\text{HC}\equiv\text{CMgBr}$ -ის, ისე $\text{HC}\equiv\text{CNa}$ გამოყენებით, მაშინ როდესაც 3-ფენილ-3-ფეროცენილ-3-ოქსიპროპინ-1 მიიღება მხოლოდ $\text{HC}\equiv\text{CMgBr}$ -ის გამოყენებით. დადგენილია, რომ ორხანაცვლებული მეტალორგანული რეაგენტი არ რეაგირებს როგორც აცეტილფეროცენთან და ისე ბენზოილფეროცენთანაც.

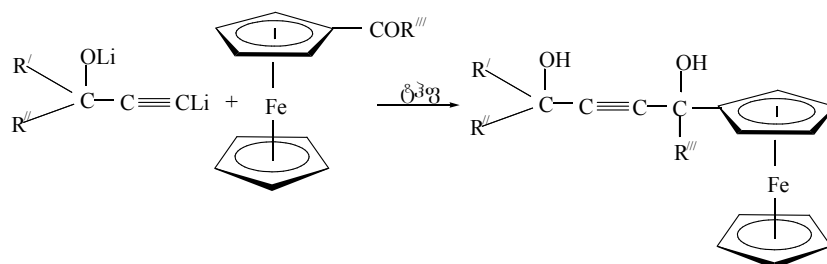
ა.ნ. ნესმიანოვისა და მისი თანამშრომლების მიერ β -აცეტილენური სპირტი მიღებულია აცეტილფეროცენისა და $\text{HC}\equiv\text{C-CH}_2\text{MgBr}$ ურთიერთქმედებით ეთერის არეში. მიღებული სპირტი HgSO_4 -ის თანდასწრებით განიცდის ანიონოტროპულ გადაჯგუფებას და გარდაიქმნება ენონად (სქემა 21) [2,19]:

სქემა 21



სიმეტრიული და არასიმეტრიული ფეროცენის შემცველი აცეტილენური γ -გლიკოლები მიღებულია ფორმილ- და ბენზოილფეროცენის აცეტილენისა და აცეტილენური კარბინოლების დილითიუმ წარმოებულებთან ურთიერთქმედებით (სქემა 22):

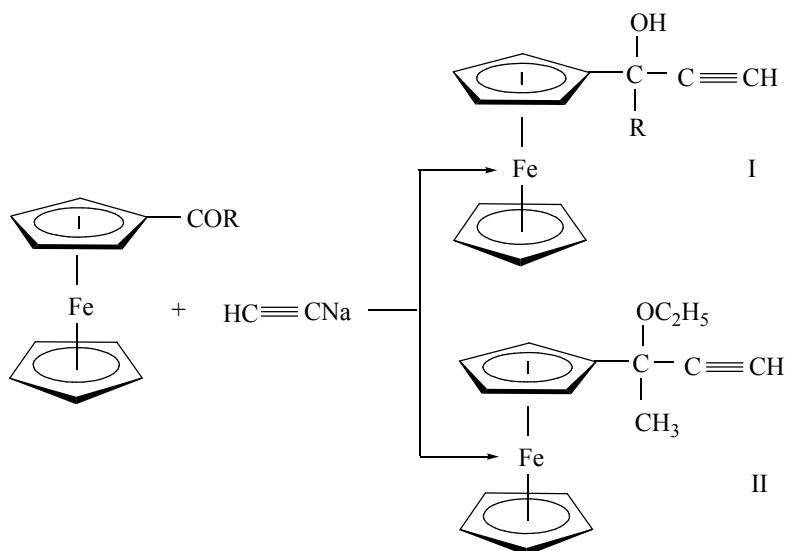
სქემა 22



სადაც: ა) $\text{R}'=\text{R}''=\text{H}$ $\text{R}'''=\text{Fe}$ ბ) $\text{R}'=\text{R}''=\text{Ph}$ $\text{R}'''=\text{H}$ გ) $\text{R}'=\text{R}''=\text{R}'''=\text{Ph}$

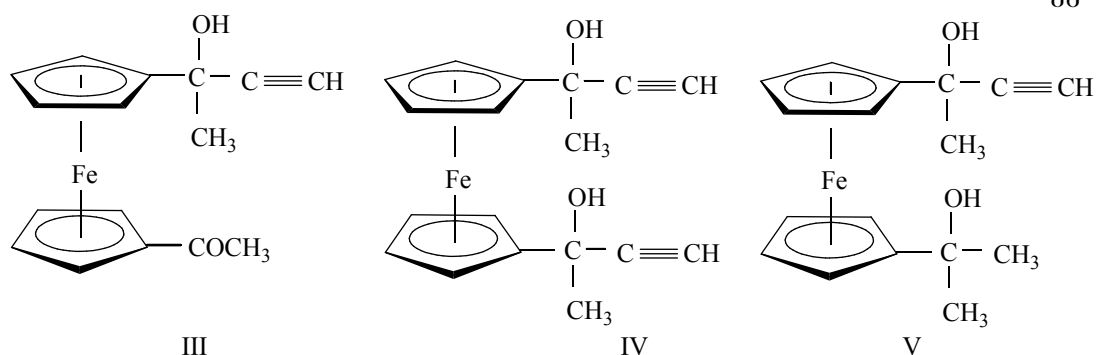
მარიაშკინის და მისი თანამშრომლების მიერ შესწავლილია მონოაცეტილ-, მონობენზოილ-, დიბენზოილ-ფეროცენის ნატრიუმის აცეტილენიდთან კონდენსაციის რეაქციები (თხევად ამიაკის არეში). მიღებულია შესაბამისი ფეროცენის შემცველი აცეტილენური სპირტები დაბალი გამოსავლიანობით (სქემა 23) [29,30]:

სქემა 23

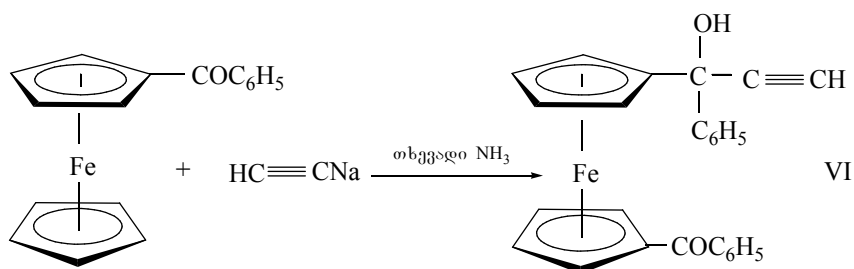


თხევად ამიაკის არეში 1,1'-დიააცეტილფეროცენის ურთიერთქმედებით ნატრიუმის აცეტილენიდთან გამოყოფილი იქნა 1'-აცეტილ-1- α -ჰიდროქსი- α -მეთილპროპინილფეროცენი (III), 1,1'-ბის(α -ჰიდროქსი- α -მეთილპროპინილ-) ფეროცენი (IV) და 1- α -ჰიდროქსი- α -მეთილპროპინილ-1'- α -ოქსიდიმეთილფეროცენი (V), შესაბამისად 53%, 13% და 14,5% გამოსავლიანობით (სქემა 24).

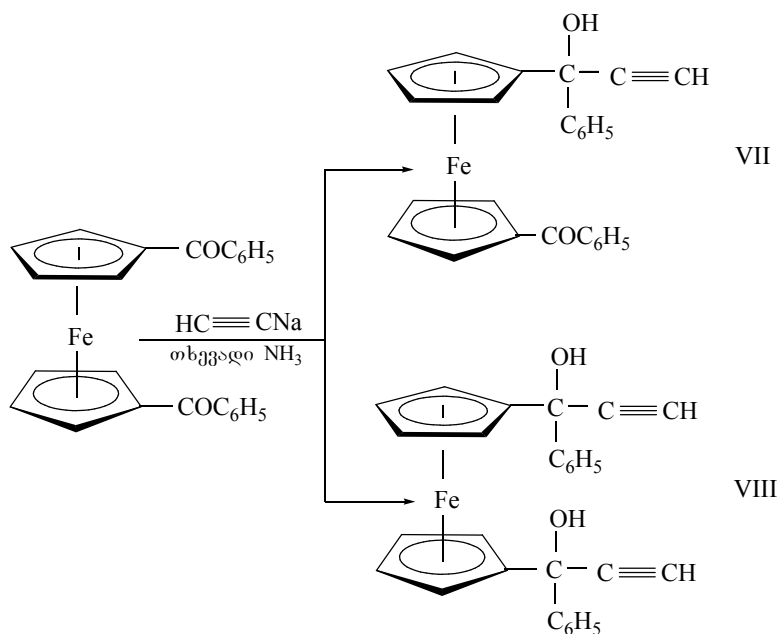
სქემა 24



V ნაერთის წარმოქმნა აიხსნება III ნაწილობრივი აღდგენით იმ წყალბადით, რომელიც წარმოიქმნება ნატრიუმის ამიდისა და აცეტილენის ურთიერთქმედების შედეგად. შესწავლილია აგრეთვე ბენზოილფეროცენის ნატრიუმის აცეტილენიდთან ურთიერთქმედების რეაქცია და მიღებულია α -ჰიდროქსი- α -ფენილპროპინილფეროცენი VI (სქემა 25):



1,1'-დიბენზოილფეროცენის ნატრიუმის აცეტილენიდთან ურთიერთქმედებით წარმოიქმნება ორი ნაერთი: 1-ბენზოილ-(1-ჰიდროქსი-ფენილეთინილ)-ფეროცენი (VII) 54% გამოსავლიანობით და 1,1'-დი-(ჰიდროქსიფენილეთინილ)-ფეროცენი (VIII) 55% გამოსავლიანობით; ნაერთი VII წარმოადგენს VIII ნაერთის შუალედურ პროდუქტს (სქემა 26) [30,31]:



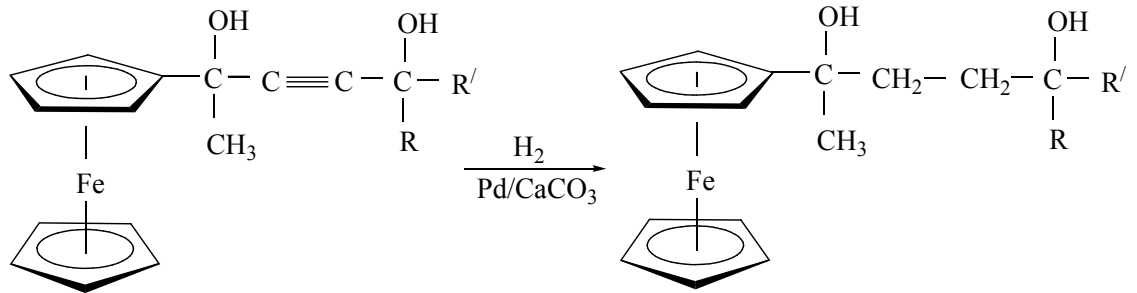
კმლეგლის მიერ მიღებულია ფეროცენის რიგის კარბინოლები და გლიკოლები. მიღებულია და შესწავლილია მეორადი და მესამადი ფეროცენ-შემცველი აცეტილენური კარბინოლები და შესწავლილია მათი თვისებები.

თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ორგანული ქიმიის კათედრაზე პროფ. ი.მ. გვერდწითელისა და ლ. ასათიანის ხელმძღვანელობით შემუშავებულ იქნა ფეროცენის შემცველი არასიმეტრიული აცეტილენური გლიკოლების სინთეზის ორიგინალური მეთოდი, რომელიც შემდეგში მდგომარეობს [32-34]:

აცეტილენური კარბინოლების დიმაგნიუმბრომწარმოებულებს ამზადებდნენ აბს. ეთერის არეში, შემდეგ ეთერს ცვლიან აბს. ბენზოლით (აზოტის არეში) და მიღებულ ნარევს ეინულის აბაზანაზე გაცივებით (0, -3°C) უმატებდნენ აცეტილფეროცენის ბენზოლსხნარს. კეტონის დამატების შემდეგ სარეაქციო არეს აცხელებენ $30-35^{\circ}\text{C}$ -მდე 3 საათის განმავლობაში, შლიდნენ 10%-იანი NH_4Cl -ის წყალსხნარით. ამ პირობებში მიიღება არასიმეტრიული ფეროცენ-შემცველი აცეტილენური γ -გლიკოლები 50-60% გამოსავლიანობით:

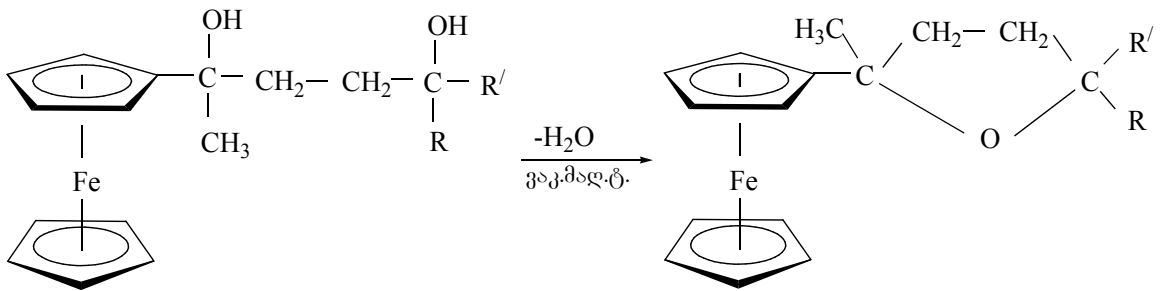
მიღებული გლიკოლების კატალიზური ჰიდრირებით (Pd/CaCO₃) სინთეზირებულია შესაბამისი ნაჯერი გლიკოლები (სქემა 27):

სქემა 27



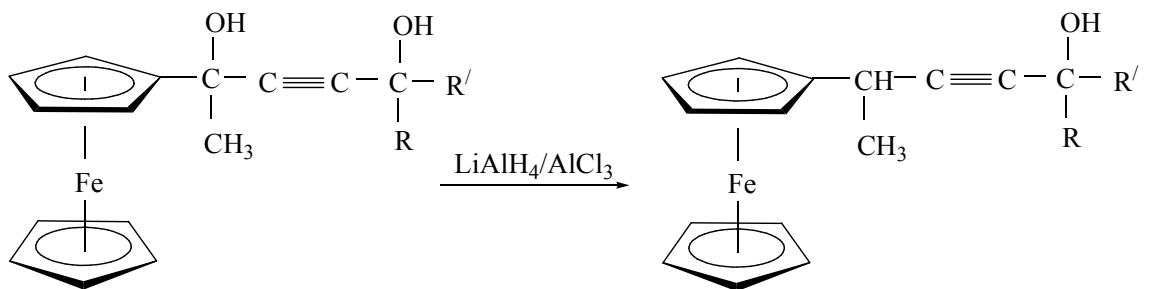
დადგენილია, რომ მიღებული ნაჯერი გლიკოლები ვაკუუმში გამოსდისას განიცდიან დეჰიდრატაციას შესაბამისი ფეროცენის შემცველი ტეტრაჰიდროფურანული ნაერთების წარმოქმნით (სქემა 28):

სქემა 28



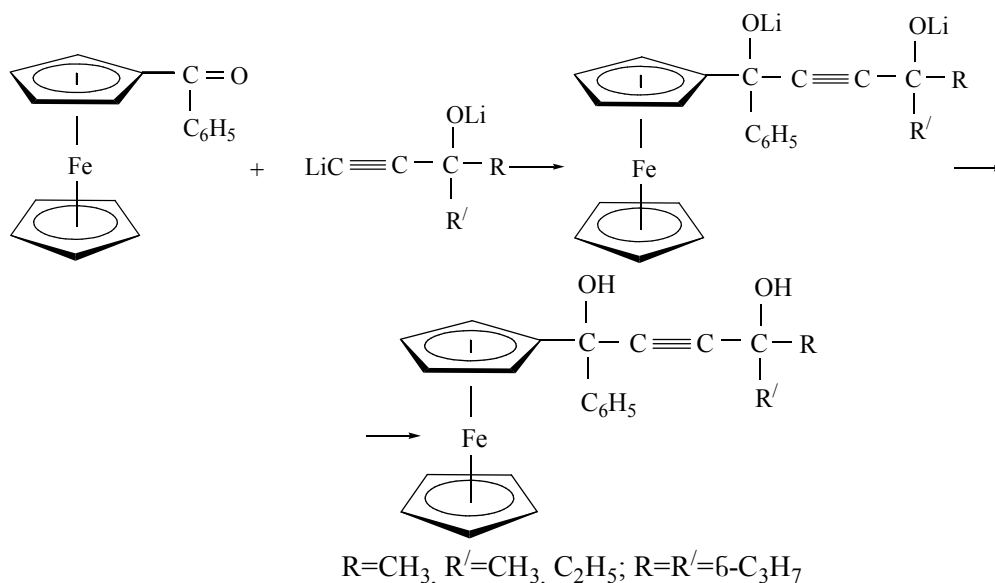
სინთეზირებულია და შესწავლილია ფეროცენშემცველი აცეტილენური კარბინოლები, რომლებიც მიიღებიან აცეტილენური გლიკოლების LiAlH₄/AlCl₃-ით აღდგენით (სქემა 29)[35]:

სქემა 29



ამ შემთხვევაში აღდება მხოლოდ ის ჰიდროქსილის ჯგუფი, რომელიც დაკავშირებულია ფეროცენის ბირთვიდან α- მდგომარეობაში ნახშირბადის ატომთან. ეს ფაქტი კიდევ ერთხელ ადასტურებს იმას, რომ ფეროცენილის ჯგუფი უფრო ძლიერად ასტაბილურებს მეზობელ ნახშირბადის ატომზე წარმოქმნილ კარბაკაციონს, ვიდრე ალიფატური და არომატული რადიკალები.

შესწავლილია ბენზოილფეროცენის კონდენსაცია აცეტილენურ კარბინოლებთან [36]. დადგენილია, რომ ბენზოილფეროცენი არ შედის კონდენსაციის რეაქციაში აცეტილენური კარბინოლების დიმაგნიუმბრომწარმოებულებთან, მაგრამ რეაგირებენ დილითიუმწარმოებულებთან (სქემა) [37]:



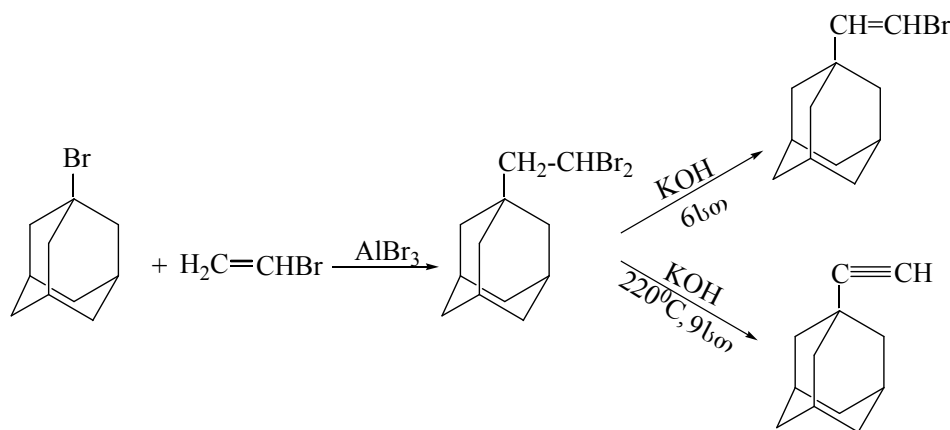
ფეროცენუმცველი აცეტილენური გლიკოლების აღდგენისას მიიღება ფეროცენუმცველი ბუტადინილური ნაერთები.

ფეროცენის აცეტილენური გლიკოლების $LiAlH_4/AlCl_3$ -ის კომპლექსით აღდგენით მიღებულია ფეროცენუმცველი აცეტილენური სპირტები.

1.5 ადამანტანუმცველი აცეტილენური რიგის ნაერთები

1-ბრომადამანტანის მიერთებით ეთილენთან, ალუმინის ბრომიდის თანაობისას, მიიღება 1-ბრომ-2-(ადამანტილ-1')ეთენი, ხოლო ვინილბრომიდთან 1,1-დიბრომ-2-(ადამანტილ-1')ეთანი. უკანასკნელის დეჰიდრობრომირებით კალიუმის ტუტის ხსნართან გაცხელებით 6 სთ-ის განმავლობაში მიიღება 1-ბრომ-2-(ადამანტილ-1')ეთილენი, ხოლო უფრო მკაცრ პირობებში წარმოიქმნება ადამანტილ-1-აცეტილენი [36-37].

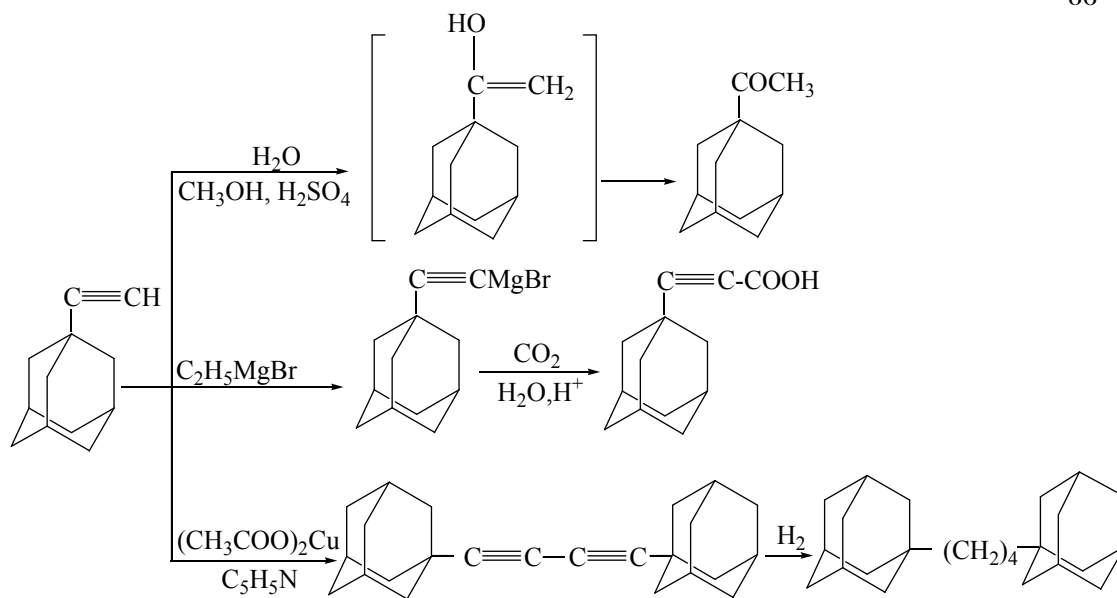
შტეტერის და თანაავტორების მიერ 1-ეთილადამანტანი მიღებულ იქნა 1-ბრომადამანტანის ურთიერთქმედებით ვინილბრომიდთან $AlBr_3$ -ის თანაობისას და შემდგომ წარმოქმნილი მიღებული 1,2-დიბრომ-1-(1-ადამანტილ)ეთანის დეჰიდროჰალოგენირებით კალიუმის ტუტით დიეთილენგლიკოლში (სქემა 31).



1-ეთინილადამანტანი შედის აცეტილენური ნახშირწყალბადებისათვის დამახასიათებელ ყველა რეაქციაში. ეთინილადამანტანის ჰიდრატაციით მიიღება (1-ადამანტილ)მეთილკეტონი.

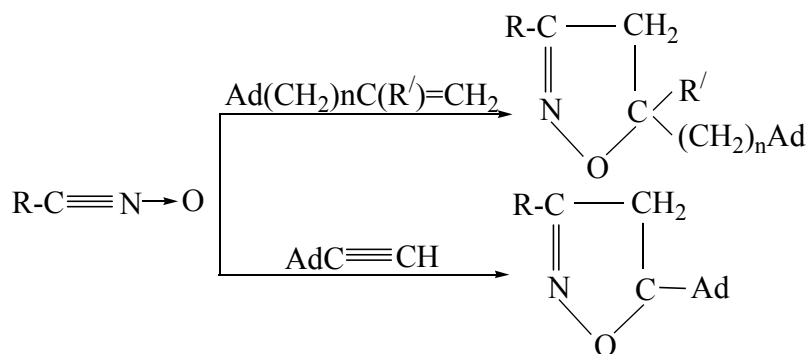
სოლო Ad-C≡CMgBr-ის აბს. ეთერში კარბონიზაციით მიიღება, ადამანტილ-1-პროპიონის მუავა 78% გამოსავლიანობით. ეთინილადამანტანი (CH₃COO)₂Cu მოქმედებით ადვილად განიცდის დიმერიზაციას 1,4-დი(ადამანტილ-1)დიაცეტილენის წარმოქმნით. ამ უკანასკნელის აღდგენით მიღებულია 1,4-დი(1-ადამანტილ)ბუტანი (სქემა 32).

სქემა 32



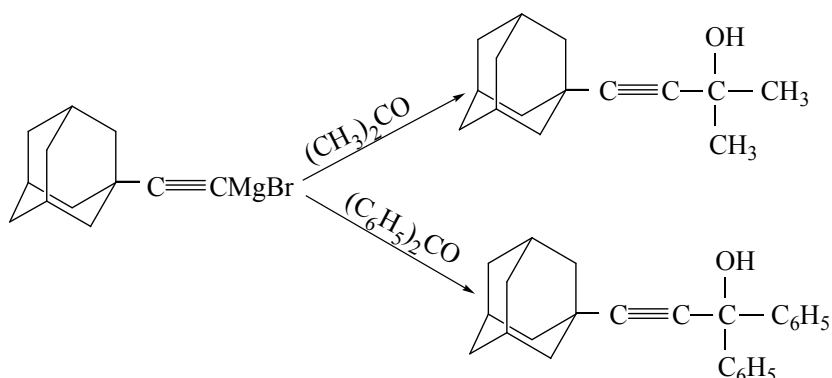
ადამანტანის აცეტილენური და ეთილენური რიგის ნაწარმების ურთიერთქმედებით N-ოქსინიტრილებთან კარგი გამოსავლიანობით მიიღება შესაბამისი ჰეტეროციკლური ნაერთები (სქემა 33) [38]:

სქემა 33

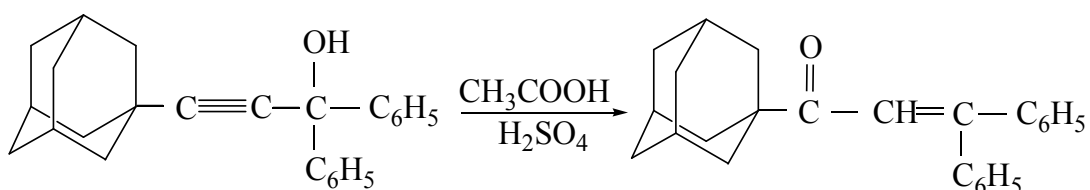


R=C₆H₅, NO₂C₆H₄, p-O₂NC₆H₄, p-CH₃OC₆H₄, CH₃CO.
R'=H, CH₃, ..., n=0, 1, 2,

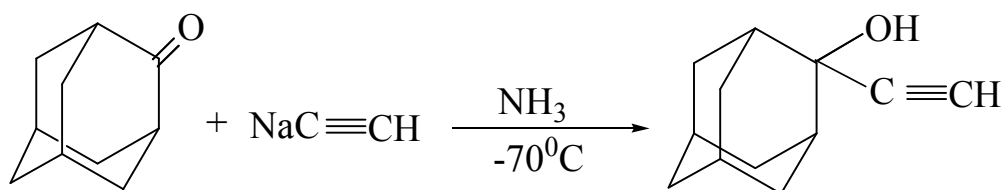
ეთინილადამანტანის მაგნიუმბრომნაწარმის კონდენსაციით აცეტონთან და ბენზოფენონთან მიღებულია შესაბამისად 2-ოქსი-2-მეთილ-4-(ადამანტილ-1)ბუტინ-3 და 3-ჰიდროქსი-1,1-დიფენილ-3(ადამანტილ-1)პროპინ-2 მაღალი გამოსავლიანობით (სქემა 34) [37].



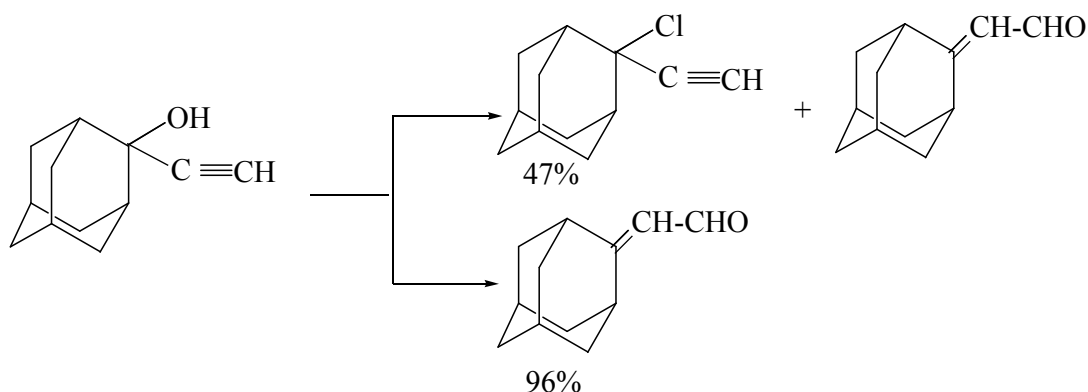
შესწავლილია სინთეზირებული სპირტის ანიონოტროპული გადაჯგუფება ეინულოვან ძმარმუჟავაში, გოგირდმუჟავას თანაობისას, შესაბამისი ენონის წარმოქმნით (სქემა 35):



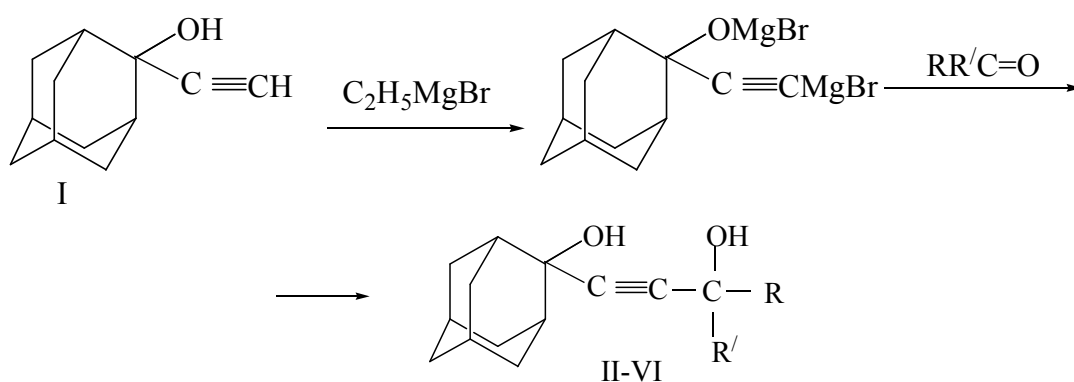
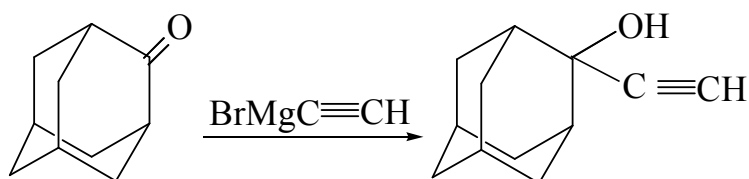
სინთეზირებულია 2-ჰიდროქსი-2-ეთინილადამანტანი (სქემა 36): ადამანტანონზე ნატრიუმის აცეტილენიდის მოქმედებით, თხევადი ამიაკის არეში. აღსანიშნავია, რომ რეაქციის პროცესში მცირე რაოდენობით წარმოიქმნება 1,2-ბის(2-ჰიდროქსი-2-ადამანტილ)აცეტილენი [38].



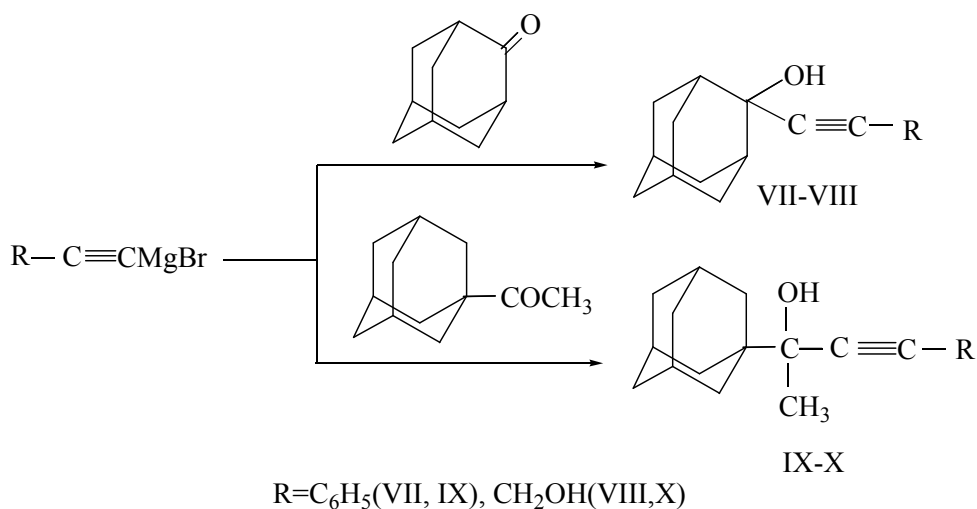
შესწავლილია 2-ოქსი-2-ეთინილადამანტანის გარდაქმნები მუჟავა კატალიზატორების გამოყენებით, მაგალითად: ჭიანჭველას მუჟავასთან (95%) დუღებისას წარმოიქმნება ადამანტილიდენძმარმუჟავა ალდეჰიდი, ხოლო კონცენტრირებული მარილმუჟავას თანაობისას წარმოიქმნება 2-ქლორ-2-ეთინილადამანტანი (სქემა 37).



განხორციელებულია 2-ჰიდროქსი-2-ეთინილადამანტანის, ფენილაცეტილენისა და პროპარგილის სპირტის მაგნიუმბრომურმომეზობულების კონდენსაციის რეაქციები სხვადასხვა კეტონებთან ნუკლეოფილური გამსხნელების (ეთერი, ტჰუ) არეში (სქემა 38-40):



II, $[\text{RR}'\text{C}]$ -2-ადამანტილი; **III**, $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$; **IV**, $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$; **V**, $\text{R}=\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$; **VI**, $\text{R}=\text{CH}_3$, 1-ადამანტილი.

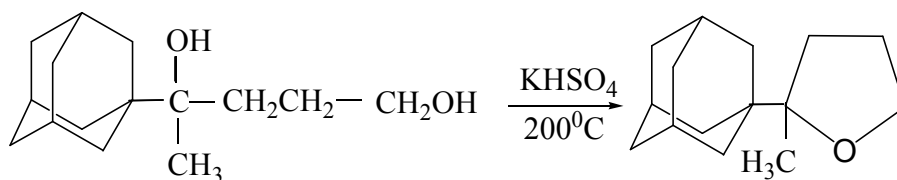


ნაერთების (III, V, VII, VIII, X) ჰიდრირებით რენეს ნიკელის თანაობისას მიღებულია შესაბამისი ნაჯერი ნაერთები (XI-XV)

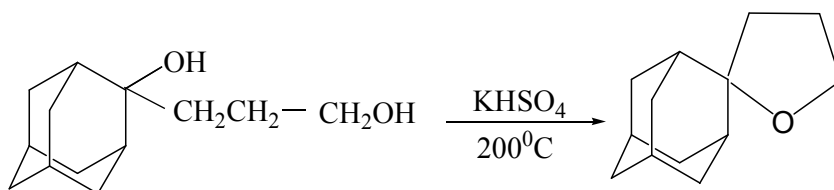
სინთეზირებული ნაერთები გამოცდილ იქნა ბიოციდურ აქტიურობაზე [39]. მაღალი ბიოციდური აქტიურობა გამოავლინეს 2-ჰიდროქსი-2-(3-ჰიდროქსი-3,3-დიფენილპროპინილ)ადამანტანმა (V) და 1,2-ბის-(2-ჰიდროქსი-2-ადამანტილ) აცეტილენმა (II).

2-(ადამანტილ-1)-2-მეთილტეტრაჰიდროფურანი და 2-ადამანტილიდენტეტრაჰიდროფურანი მიღებულია შესაბამისი გლიკოლების შიდამოლეკულური დეჰიდრატაციით KHSO₄ თანაობისას (სქემა 41, 42) [39-42]:

სქემა 41



სქემა 42



შესწავლილია ადამანტანშემცველი სპირტების და გლიკოლების ბიოციდური აქტიურობა. ნაჩვენებია, რომ მეთილის ჯგუფის შეცვლა ფენილით იწვევს აქტიურობის ზრდას, ხოლო ადამანტილის 2 ფრაგმენტის შეყვანა მოლეკულაში ზრდის ბიოლოგიურ აქტიურობას [42].

შრომებში [43-45] განხილულია ადამანტანის შემცველი აცეტილენური ნაწარმები. მათ შორის: ეთინილ-, 1,3-დიეთინილ-, 1,3,5-ტრიეთინილადამანტანები და სხვა.

ლიტერატურული წყაროების ანალიზი გვიჩვენებს, რომ ფეროცენისა და

ადამანტანის ნაერთების ქიმია საინტერესოა როგორც თეორიული ასევე პრაქტიკული თვალთაზრისით. ნაერთები, რომელთა მოლეკულებშიც ერთდროულადაა ფეროცენისა და ადამანტანის ჯგუფები, ფაქტიურად არ არის შესწავლილი, ხოლო მათი აცეტილენური რიგის ჰიდროქსიწარმოებულები ლიტერატურულ წყაროებში არ არის აღწერილი. ამიტომ კვლევები მათი სინთეზის მიმართულებით საინტერესოა, როგორც თეორიული, ისე ბიოლოგიურად აქტიური ახალი ნაერთების ძიების მიზნით.

1.6. ფეროცენზე დაფუძნებული P,C,P პინსერული კომპლექსები

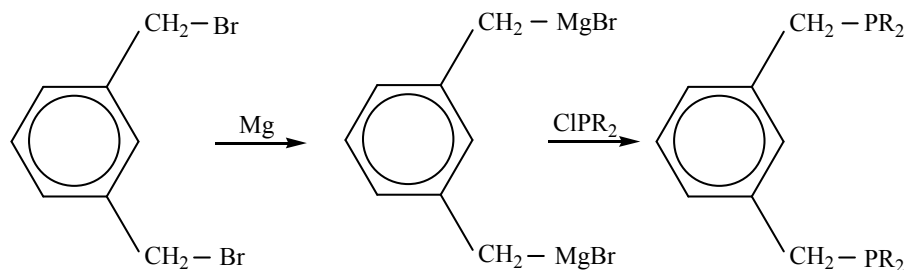
გარდამავალ მეტალთა პინსერული კომპლექსები მრავალი მნიშვნელოვანი რეაქციის კატალიზატორებს წარმოადგენენ, როგორცაა ალკანების დეჰიდრირება, ჰეკის რეაქცია, სუზუკის არილთა შეწყვილება, კარბონილური ნაერთების ჰიდრირება და ალდოლური ტიპის კონდენსაცია.

ბიდენტატური ფოსფინების მეტალირებით მრავალი კომპლექსია მიღებული. მათ შორის აღსანიშნავია ბენზოლის 1,3-დიხანაცვლებული დიფოსფინო ნაწარმების საფუძველზე მიღებული პინსერული კომპლექსები. ისინი შეიცავენ ტრიდენტურ ანიონურ ე.წ. პინსერულ ლიგანდებს. პინსერულ კომპლექსებში ქელატის სამივე ატომი, როგორც წესი, იმყოფება ერთ მერიდიონალურ სიბრტყეში. მათ შორის ირიდიუმის პინსერული კომპლექსები წარმოადგენენ ალკანებისა და ალკილბენზოლების დეჰიდრირების აქტიურ კატალიზატორებს [46-49]. პინსერული კომპლექსები გამოირჩევიან მაღალი თერმული მდგრადობით (200°C). ცნობილია, რომ გარდამავალ მეტალთა კომპლექსებით ალკანების და მცირე მოლეკულების აქტივაციის შესწავლა წარმოადგენს ორგანული, მეტალორგანული ქიმიის და კატალიზის მნიშვნელოვან ამოცანას როგორც ფუნდამენტური, ასევე პრაქტიკული თვალსაზრისით.

აქორიძისა და მისი თანამშრომლების მიერ მიღებულია ბის-ფოსფინური პინსერული კომპლექსები დაფუძნებული მეტალოცენებზე. ირიდიუმის ფეროცენზე და რუთენოცენზე დაფუძნებულმა პინსერულმა კომპლექსებმა გამოავლინეს უპრეცედენტო აქტივობა ალკანების დეჰიდრირებისას [7].

აღსანიშნავია, რომ ოსმიუმის პინსერულმა კომპლექსებმა გამოამჟღავნეს C-C ბმის აქტივაციის უნარი [50].

ბენზოლის საფუძველზე P,CH,P ლიგანდის სინთეზის ზოგადი სქემა ასეთია (სქემა 43):

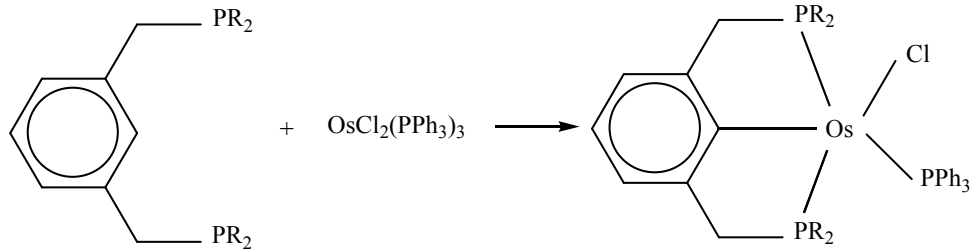


სქემა 43

ბენზოლის C(2)-H ბმის მეტალირება შესაძლებელია მრავალნაირი ლაბილური ლიგანდის შემცველი კომპლექსით, მაგალითად: $\text{HIr}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})$, $\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, $[\text{Rh}(\text{COD})_2\text{Cl}]_2$ და სხვ.

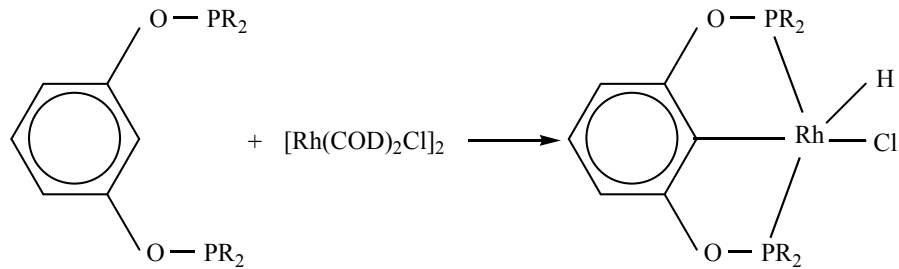
ოსმიუმის პინსერული კომპლექსი მიღებულ იქნა, სქემა 44-ის მიხედვით [50]:

სქემა 44

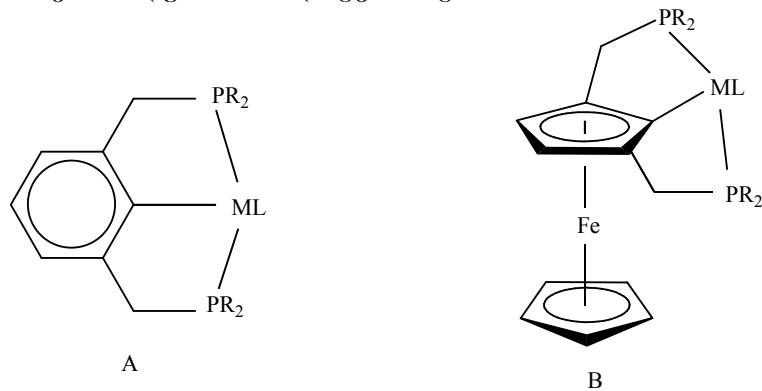


ანალოგიურად სინთეზირებულ იქნა მონათესავე ფოსფინიტური პინსერული კომპლექსები. მაგალითად, როდიუმის კომპლექსი, რომელიც ასერხებს მცირე მოლეკულების (CO_2 , N_2 , H_2 და N_2O) აქტივაციას [51,52]. სინთეზი განხორციელდა ციკლოქტადიენის შემცველი როდიუმის დიმერული კომპლექსის გამოყენებით [სქემა 45]:

სქემა 45



პინსერული კომპლექსების კვლევის სფეროში წინ გადადგმული ნაბიჯი გამოდგა პროფ. ა. ქორიძისა და მისი თანამშრომლების მიერ ჩატარებული სამუშაოები. მათ მიერ წარმატებით განხორციელდა ახალი ტიპის პინსერული კომპლექსების სინთეზი ფეროცენის და რუთენოცენის საფუძველზე [5-9]. ფეროცენის საფუძველზე სინთეზირებულ პინსერულ კომპლექსებს B გააჩნიათ განსაკუთრებული ელექტრონული და სტერიული თვისებები, რითაც ისინი განსხვავდებიან ბენზოლური ანალოგებისაგან A:



მეტალოცენებზე დაფუძნებულ პინსერულ კომპლექსებში კატალიზური ცენტრი (M) ახლოს დგას მეტალოცენის ცენტრალურ მეტალთან (Fe, Ru, Os), რითაც შესაძლებელია მასზე გავლენის რეგულირება. მეორეს მხრივ, ფეროცენის საფუძველზე მიღებულ კომპლექსებში რკინის ატომს შეუძლია მიიღოს მონაწილეობა სწრაფ და შექცევად რედოქს-რეაქციებში, რაც წარმოადგენს დამატებით შესაძლებლობას კატალიზური ცენტრის ატომზე ელექტრონული სიმკვრივის რეგულირებისათვის. გარდა ამისა, ფეროცენის სენდვიჩური სტრუქტურა იძლევა პლანარულ-ქირალური მოლეკულების შექმნის შესაძლებლობას და M ცენტრთან სტერიული გარემოცვის ვარირებას C_5H_5 რგოლში სხვადასხვა მოცულობის ჯგუფების შეყვანის მეშვეობით.

ამრიგად, ფეროცენის საფუძველზე მიღებულ P,C,P პინსერულ კომპლექსებს გააჩნიათ გარკვეული აშკარა უპირატესობა ბენზოლურ ანალოგებთან შედარებით.

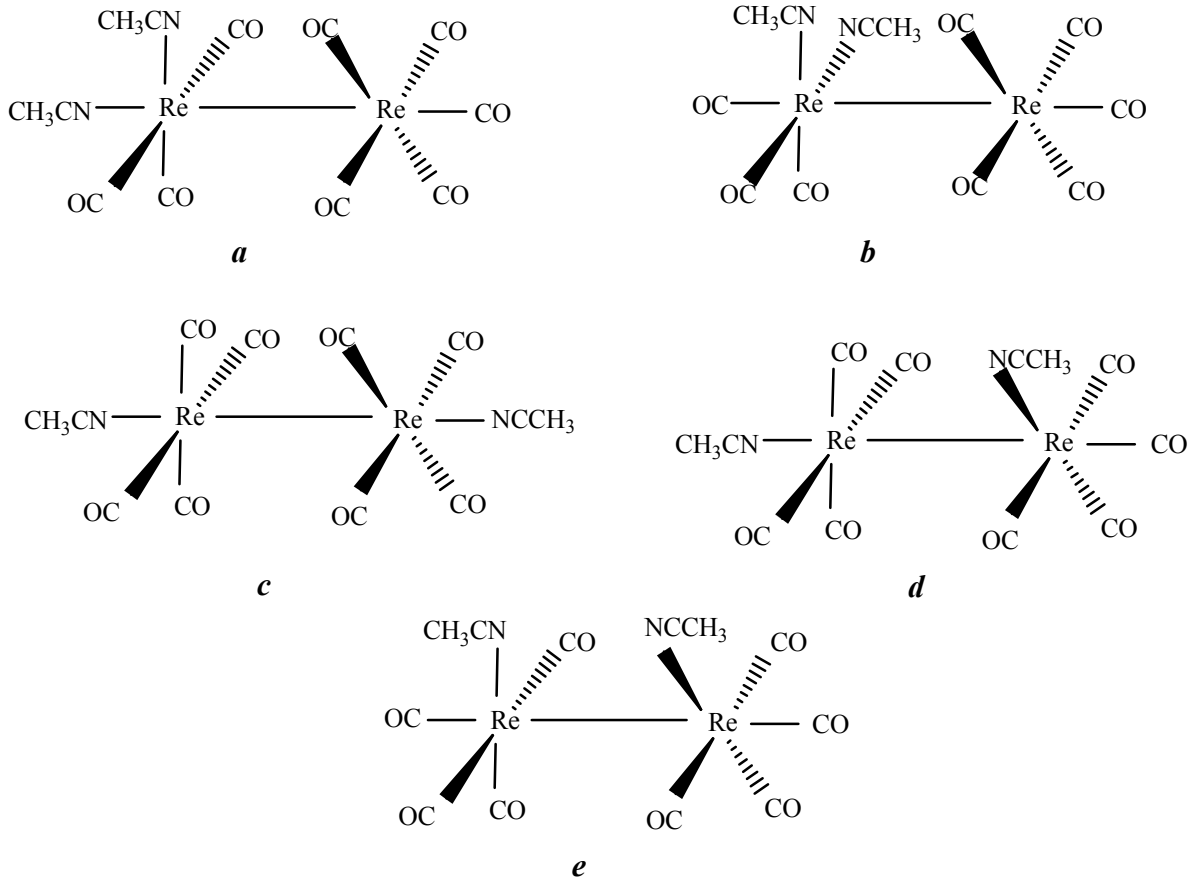
17. ფეროცენილალკინურ ჯგუფების შემცველი ოქრო-რენიუმის კლასტერები

17.1. აცეტონტრილ ლიგანდის შემცველი რენიუმის კარბონილური კომპლექსები

რენიუმის კარბონილის ნაწარმები ფართოდ გამოიყენება სხვადასხვა მეტალორგანული ნაერთების მისაღებად. განსაკუთრებით აღსანიშნავია უჯერი ჯგუფების შემცველი შეუღლებული ჰეტერომეტალური სისტემებისა და მრავალფეროვანი კლასტერების სინთეზის შესაძლებლობა [53-58]. ამ ნაერთების მისაღებად ძირითადად გამოიყენება დირენიუმის დეკაკარბონილ $Re_2(CO)_{10}$, რომლის წარმოება და გასუფთავება საკმაოდ ადვილი პროცესია [59]. მის შემადგენელ რენიუმის ატომებს ოქტაედრული სტრუქტურა გააჩნია. CO ჯგუფების ჩანაცვლება სხვა ლიგანდებით ადვილად ხორციელდება ტრიმეთილამინოქსიდის გამოყენებით [60-64]. წარმოქმნილ დირენიუმის კარბონილურ ნაწარმებს $Re_2(CO)_{10-n}(L)_n$ ($n=1,2$) ფართოდ იყენებენ როგორც საწყის ნივთიერებებს მეტალორგანული კომპლექსების სინთეზში და აგრეთვე ^{186}Re და ^{188}Re იზოტოპების შემცველი ნაერთების მისაღებად, რომლებიც რადიაქტიულ თერაპიულ აგენტებს წარმოადგენენ [65].

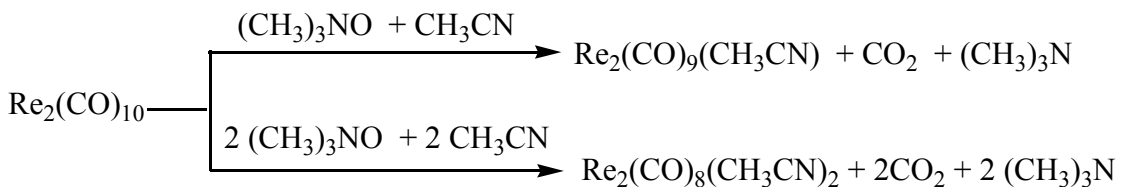
დირენიუმის შეცვლილი მეტალორგანული ნაერთების მისაღებად ძირითადად აცეტონტრილის, როგორც ლაბილური ლიგანდის, შემცველი დირენიუმის კარბონილური კომპლექსები $Re_2(CO)_9(CH_3CN)$ და $Re_2(CO)_8(CH_3CN)_2$ გამოიყენება. აცეტონტრილის ლიგანდები საკმაოდ ლაბილურია და ისინი ადვილად შეიძლება ჩანაცვლოს სხვა ლიგანდებით (ფოსფინებით, ამინებით, ფოსფიტებით), მათ შორის სამმაგი ბმების შემცველი ორგანული და მეტალორგანული მოლეკულებით.

$Re_2(CO)_{10}$ მოლეკულის სტრუქტურიდან გამომდინარე, ერთი ან ორი CO ჯგუფის ჩანაცვლების შემთხვევაში შესაძლებელია სხვადასხვა აღნაგობის კომპლექსების მიღება. მაგალითად, ორჩანაცვლებულ ნიტრილიან კომპლექსს $Re_2(CO)_8(CH_3CN)_2$ შემდეგი სტრუქტურები შეესაბამება:



დირენიუმის დეკაकारბონილში CO ჯგუფების ჩანაცვლება ხორციელდება ტრიმეთილამინოქსიდის მეშვეობით (სქემა 46):

სქემა 46



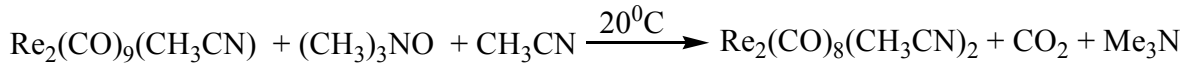
რეაქციის დასრულების დეტექტირება ხდება როგორც იწ-სპექტროსკოპული, ასევე თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიით. იზომერული დიჩანაცვლებული კომპლექსების მიღების მეთოდები განხილულია შრომებში [61-63,66].

ერთჩანაცვლებული დირენიუმის კომპლექსის $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{CH}_3\text{CN})$ მიღება საკმაოდ ადვილად მიმდინარეობს: $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ ხსნარს აცეტონიტრილში (მოლური თანაფარდობა $\approx 1:1000$) ემატება მყარი $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$. იწ-სპექტროსკოპული მონაცემებით რეაქცია ~ 10 წუთში სრულდება (იწ-სპექტრში $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ -ის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი 2074 სმ^{-1} უბანში ქრება). ანალოგიურად ხორციელდება $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{CH}_3\text{CN})_2$ -ის სინთეზი: $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ ხსნარს აცეტონიტრილში ოთახის ტემპერატურაზე ემატება მყარი $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ ან მისი ხსნარი აცეტონიტრილში. რეაქცია მიმდინარეობს ოთახის ტემპერატურაზე და მთავრდება 30 წუთ-ში. თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიით აღმოჩენილია ორი

პროდუქტი: 2,6- და 2,3-იზომერები თანაფარდობით 2:1, გამოსავალიანობა 70% შეადგენს.

ორხანაჯვლებული რენიუმის კომპლექსის მიღება ასევე შესაძლებელია ერთხანაჯვლებული დირენიუმის კომპლექსიდან (სქემა 47):

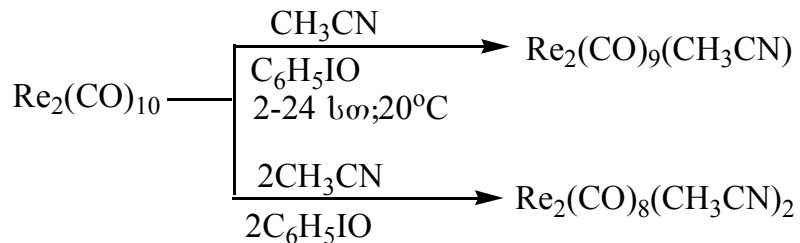
სქემა 47



რეაქციის პროდუქტების სარეაქციო ნარევიდან გამოყოფა ხდება ქრომატოგრაფიულად (სილიკაგელი, ელუენტი ჰექსანი/დიქლორმეთანი-1:1). მიიღება 2,6- და 2,3-იზომერები თანაფარდობით 2:1, გამოსავალიანობა 84%.

რენიუმის კარბონილური კომპლექსები განსხვავებული მეთოდითაც არის მიღებული, რომელიც სხვა ლიტერატურულ წყაროებში აღწერილ მეთოდებთან [59,60] შედარებით უფრო რთულია, რადგან გამოიყენება იოდოზობენზოლი და ამავე დროს, რეაქციის მიმდინარეობის ხანგრძლივობა დიდია (24 სთ-მდე) (სქემა 48): [66]:

სქემა 48



ერთხანაჯვლებული კომპლექსის შემთხვევაში რეაქცია მაღალი გამოსავალიანობით მიმდინარეობს (85-95%), ორხანაჯვლებულის შემთხვევაში კი 70% შეადგენს.

1.7.2. ელექტრონული კომუნიკაცია კლასტერებში ფეროცენილ ჯგუფებს შორის

შერეული ვალენტობის ნაერთები [Mixed-valence (MV)] შეიძლება განვიხილოთ, როგორც მარტივი სისტემები ელექტროგამტარი მოდელების ტესტირებისათვის [67-73]. ფეროცენი ხასიათდება მაღალი შექცევადი რედოქს თვისებებით და წყვილის (+1/0) მდგრადობის გამო ძალიან ხშირად გამოიყენება მუხტის გადატანის შესასწავლად. მოლეკულური ფრაგმენტების (X) გავლით შერეული ვალენტობის ბუნების მქონე $[\text{Fc-X-Fc}]^+$ -ის (Fc=ფეროცენილ) საფუძველზე, სადაც ეფექტური დაკავშირების (ძლიერი ურთიერთქმედების) შემთხვევაში ორი Fc-ჯგუფი საფეხურებრივად იუანგება, ორ დაუანგვას შორის პოტენციალთა სხვაობა შეიძლება გამოყენებულ იქნას ურთიერთქმედების ძალის შესაფასებლად [54-57]. ორი ექვივალენტური ფეროცენილ ჯგუფების შემცველ ცნობილ კლასტერებში მეტალ-მეტალ სპეისერები არ ახდენენ ფეროცენის ერთეულებს შორის ელექტრონულ კომუნიკაციას [71-73].

რენიუმ-ოქროს კლასტერების უჩვეულო გეომეტრიამ და საინტერესო ელექტროქიმიურმა თვისებებმა განაპირობა მათი ალკინილ და ბუტადიინილ წარმოებულების სინთეზის მიზანშეწონილობა და ელექტრონული

კომუნიკაციის შესწავლა. ორი რედოქს-აქტიური ფეროცენილის ჯგუფის უნიკალური სივრცითი განლაგება (ორი ფეროცენული ერთეულის შედარებით ახლო მდებარეობა სივრცეში) საშუალებას იძლევა გამოვიკვლიოთ შიდამოლეკულური ელექტრონული ურთიერთქმედება სივრცეში. ხიდებს შორის ელექტრონული ურთიერთქმედების შეფასებისათვის სინთეზირებულ იქნა რენიუმ-ოქროს კლასტერები [54-57]. მსგავსი სისტემები გამოიყენება არახაზოვან ოპტიკურ მასალებში, მოლეკულურ სადენებში და მოლეკულურ ელექტრონიკაში [54-57]. $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$ -ის ოქროს ალკინილურ კომპლექსთან $\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{C}_2\text{Fc})$ (Fc =ფეროცენილი) რეაქციის შესწავლისას სინთეზირებულ იქნა კლასტერები $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-C}_2\text{Fc})(\text{CO})_8$ (1) და $\text{Re}_4(\text{AuPPh}_3)_2(\mu_3\text{-C}_2\text{Fc})_2(\text{CO})_{12}$ (2) [54-57]. ნაერთის 2 რენტგენოსტრუქტურულმა ანალიზმა აჩვენა, რომ კლასტერს აქვს უჩვეულო აღნაგობა; მასში ოთხი რენიუმის ატომი წარმოქმნის ჩონჩხს “პეპელას” კონფიგურაციით (თითოეული Re_3 ფრთა დაფარულია $\text{Au}(\text{PPh}_3)$ ფრაგმენტით) და ორი ექვივალენტური ფეროცენილალკინური ჯგუფი μ_3 -კოორდინირებულია Re_3 ფრთებით წარმოქმნილი ღრუს შიგნით [54]. 2 კლასტერის კიდევ ერთი თავისებურება მდგომარეობს იმაში, რომ ის განიცდის ორ შექცევად რედოქს პროცესს ფეროცენული ბირთვების მონაწილეობით, რომლებიც განსხვავდება 109 mV-ით. ეს მიუთითებს ძალიან იშვიათ ელექტრონულ კომუნიკაციაზე ფეროცენულ ჯგუფებს შორის კლასტერული ჩონჩხის საშუალებით [54].

1.8. ადამანტანის აზოტ შემცველი წარმოებულები

1.8.1. ადამანტანის რიგის ამინები, ამიდები, ჰიდრაზიდები

ადამანტანი აღმოჩენილ იქნა 1933 წელს ნავთობის შედგენილობის შესწავლისას, ხოლო პირველად მისი სრული სინთეზი განხორციელდა 1941 წელს. ამინოადამანტანის ანტივირუსული აქტიურობის გამოვლენამ საფუძველი ჩაუყარა ადამანტანის ქიმიის განვითარებას და სამკურნალო პრეპარატების ძიებას. დღეისათვის შექმნილია და სამედიცინო პრაქტიკაში გამოიყენება 20-ზე მეტი ეფექტური სამკურნალო პრეპარატი [10-12,15,16].

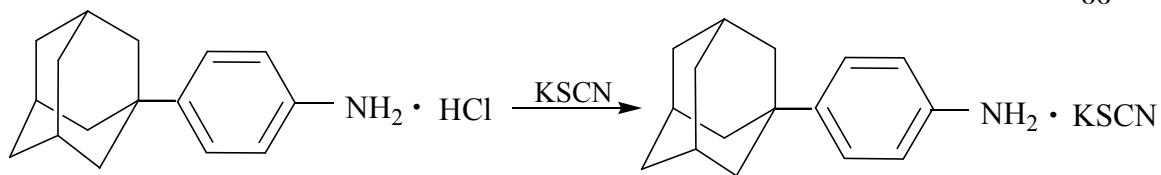
დადგენილია ამინოადამანტანის ანტივირუსული მოქმედების მექანიზმი, ამინოადამანტანის მემბრანოტროპული უნარის გამო, უჯრედის შიგნით შეღწევის შემდეგ ის მოქმედებს დნმ-ზე, იწვევს ვირუსის გადაგვარებას და უკარგავს მას გამრავლების უნარს, ამასთანავე ხასიათდება იმუნოტროპული მოქმედებით და დაბალი ტოქსიკურობით [11-12].

შესწავლილია პრეპარატების: ამანტადინის, რემანტადინის, დოპამანტინის, ადამანტოილპენცილინის და სხვ. ბიოლოგიური აქტიურობა, ფარმაკოლოგიური და ტოქსიკური თვისებები [11,12].

ბიოლოგიურად აქტიური ამინებიდან აგრეთვე მნიშვნელოვანია არომატული რიგის ამინები და მისი ნაწარმები.

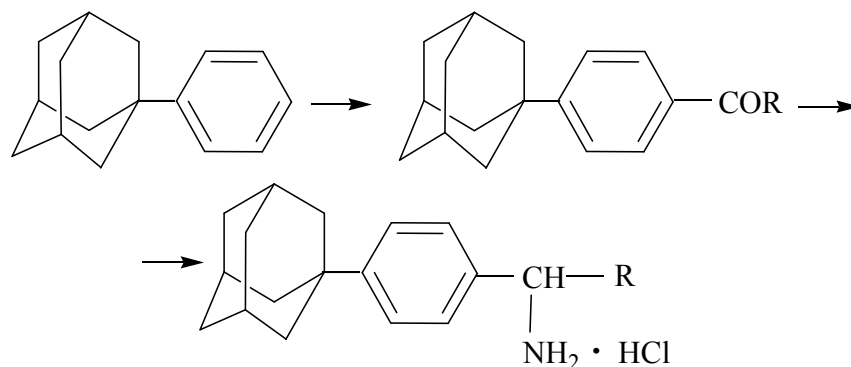
გ. დანილენკოსა და ავტორების მიერ [74] ჩატარებულია კვლევა ფენილ-ადამანტანების რიგში ცოფის ვირუსის საწინააღმდეგო საშუალებების ძიების მიზნით. აღსანიშნავია, რომ 4-(1-ადამანტილ)ანილინი ცოფის ვირუსის დამორგუნავია, მაშინ როდესაც ანილინი წარმოადგენს სისხლის შხამს. 4-(1-ადამანტილ)ფენილამონიუმის თიოციანატი მიღებულია 4-(1-ადამანტილ)-ანილინისაგან (სქემა 49):

სქემა 49



4-(1-ადამანტილ)ანილინის ჰომოლოგები სინთეზირებულ იქნა ფენილ-ადამანტანისგან შემდეგი სქემის (50) მიხედვით:

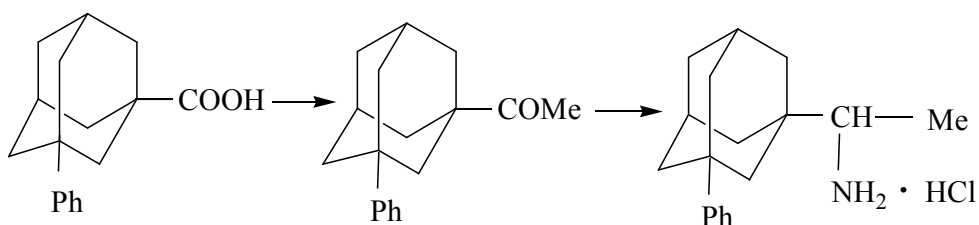
სქემა 50



სადაც, R = CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇.

1-ფენილადამანტან-3-კარბონმუავას ქლორანჰიდრიდის ეთოქსიმავნიმალონის ეთერთან კონდენსაციით და შემდგომი მუავა ჰიდროლიზით იღებენ 1-ფენილ-3-აცეტილადამანტანს, რომლისგანაც ლეიკარტის რეაქციით მიიღება 1-ფენილ-3-(1-ამინოეთილ)ადამანტანი (სქემა 51):

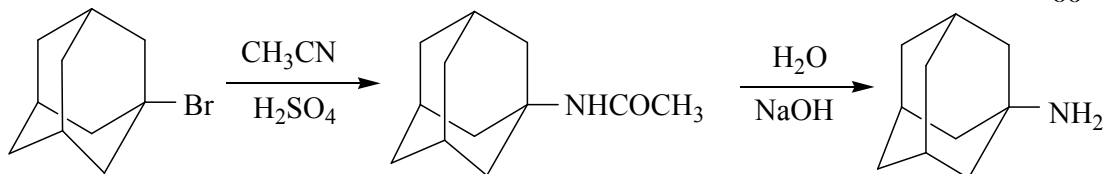
სქემა 51



დადგენილია, რომ აღნიშნული ნაერთები ცოფის ვირუსის მიმართ უფრო მაღალ აქტიურობას ავლენენ, ვიდრე 4-(1-ადამანტილ)ანილინის ჰიდროქლორიდი და γ -გლობულინი.

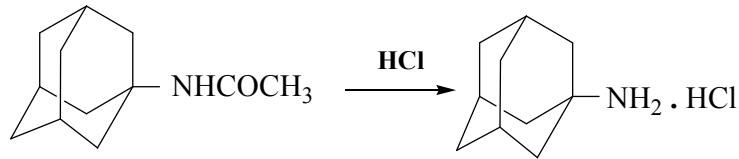
ამინოადამანტანი მიღებულ იქნა რიტტერის რეაქციით 1-ბრომადამანტანის ურთიერთქმედებით აცეტონიტრილთან კონც. გოგირდმუავას არეში (სქემა 52) [10]:

სქემა 52



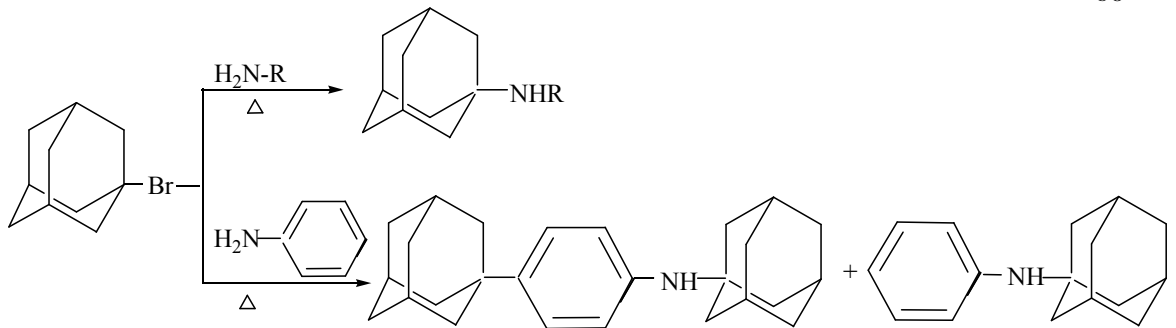
ასევე AdBr-ის პირდაპირი ამინირებით ამინებთან ან შარდოვანასთან გაცხელებით 180-240⁰C-ზე გარდა ამისა, აცეტამიდოადამანტანის ჰიდროლიზით გამოყოფენ ამინოადამანტანს ქლორჰიდრატის სახით (სქემა 53) [75]:

სქემა 53



შესწავლილია ალიფატური და არომატული რიგის ამინების ალკილირების რეაქციები 1-ბრომადამანტანით. ცხიმოვანი რიგის პირველად ამინებთან რეაქცია მიმდინარეობს 170-180⁰C-ზე, მეორად ამინებთან 200-210⁰C-ზე. ნაჩვენებია, რომ არომატული ამინების ადამანტილირება მიმდინარეობს როგორც ამინის ჯგუფთან, ისე ბენზოლის ბირთვში (სქემა 54) [75]:

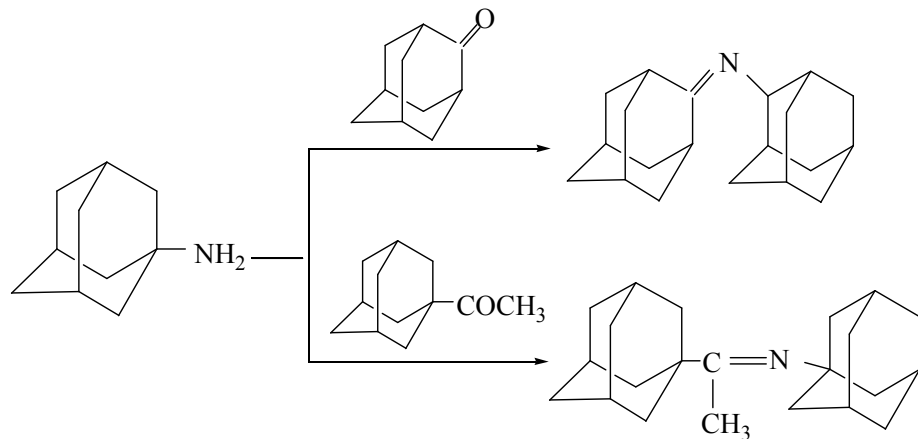
სქემა 54



ნაშრომში [76] აღწერილია ამინოადამანტანის ურთიერთქმედება ალიფატური და არომატული რიგის ალდეჰიდებთან და კეტონებთან, მიღებულია შესაბამისი შიფის ფუძეები ტოლუოლში დუღებით დინისა და სტარკის ხელსაწყოს გამოყენებით.

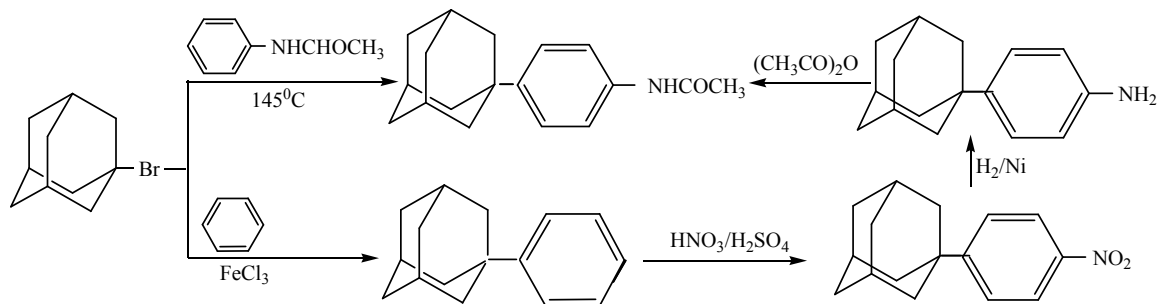
ნაჩვენებია [77], რომ ამინოადამანტანი ადამანტანონთან და აცეტილადამანტანთან ურთიერთქმედებს მხოლოდ დეკალინში დუღილის პირობებში BF₃•O(C₂H₅)₂-ის თანაობისას, რაც შეიძლება აიხსნას ადამანტანის რადიკალის სტერიული ფაქტორით (სქემა 55):

სქემა 55



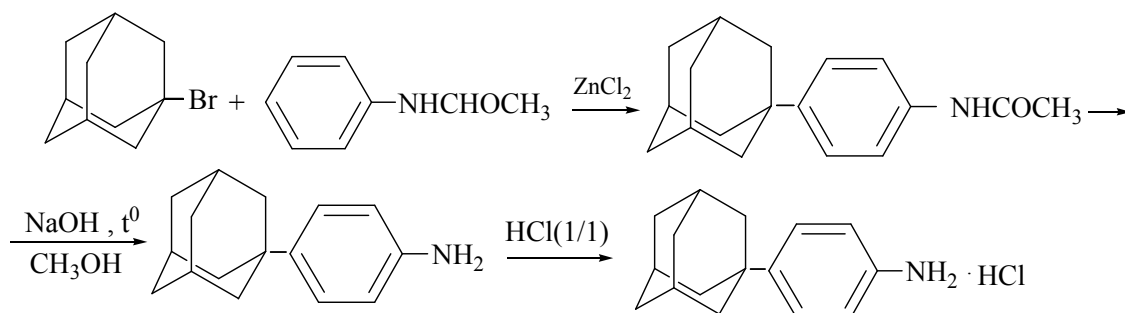
ნაშრომში [75] აღწერილია 1-(4-აცეტამიდოფენილ)ადამანტანის სინთეზი, სქემის (56) მიხედვით.

სქემა 56



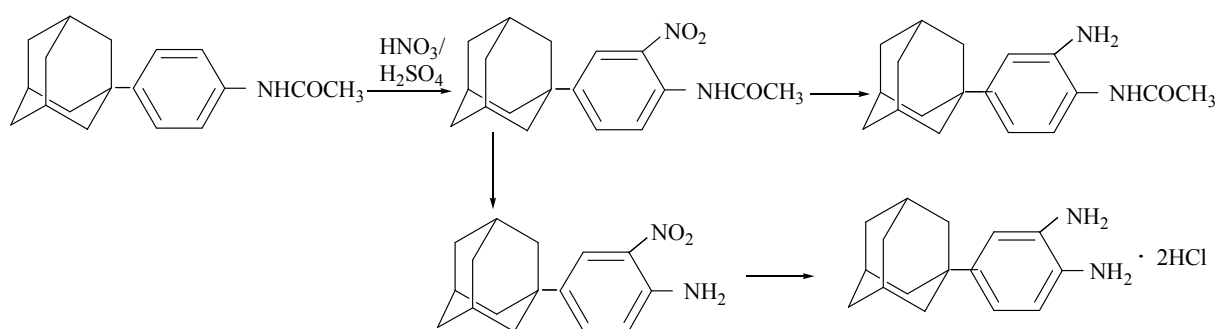
დამუშავებულია 1-ბრომადამანტანის აცეტანილიდთან ურთიერთქმედების რეაქციის პირობები [78]. წარმოქმნილი 1-(4-აცეტამიდოფენილ)ადამანტანის ტუტე ჰიდროლიზით გამოყოფენ ადამანტილანილინს, ხოლო მუავა ჰიდროლიზით – მარილმუავაში (1:1) დუღებით იღებენ ჰიდროქლორიდის სახით (სქემა 57).

სქემა 57



ნაშრომში [79] აღწერილია 4-(1-ადამანტილ)-1,2-დიამინობენზოლის სინთეზი (სქემა 58):

სქემა 58

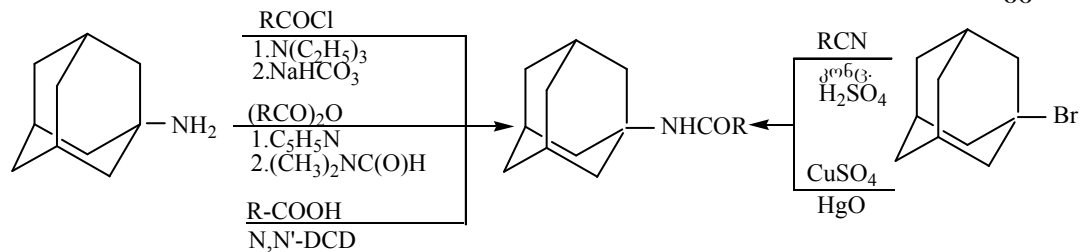


1-(4-აცეტამიდოფენილ)ადამანტანის ნიტრირება ხორციელდება 58-60% HNO₃ : H₂SO₄ მანიტრირებელი ნარევიტ ეინულოვანი ძმარმუავას თანაობისას. მიღებული ნიტრონაერთის KOH-ით შესაპვნით, 95% ეთანოლში, წარმოიქმნება 1-(3-ნიტრო-4-ამინოფენილ)ადამანტანის კრისტალები მაღალი გამოსავლიანო-

ბით, რომლის აღდგენით მოლეკულური წყალბადით რენეს ნიკელის თანაობისას აბს. ეთანოლში მიიღება შესაბამისი დიამინი, რომელიც დაუანგვის თავიდან აცილების მიზნით გადაყავთ დიჰიდროქლორიდში.

უნგრელი მეცნიერების მიერ [80] სინთეზირებულია ადამანტან-შემცველი ამიდები, ამინოადამანტანის აცილირების რეაქციები კარბონმჟავათა ქლორანჰიდრიდებით ჩატარებულია ტრიეთილამინის ან ნატრიუმის ჰიდრო-კარბონატის გამოყენებით, კარბონმჟავათა ანჰიდრიდებით- პირიდინის და დიმეთილფორმამიდის თანაობისას, ხოლო კარბონმჟავების შემთხვევაში ფუძე აგენტად გამოყენებულია დიციკლოჰექსილკარბოდიმიდი. ასევე 1-ადამანტილ-ბრომის ამიდებთან და ნიტრილებთან ურთიერთქმედებით მიღებულია აცილამინოადამანტანები (სქემა 59).

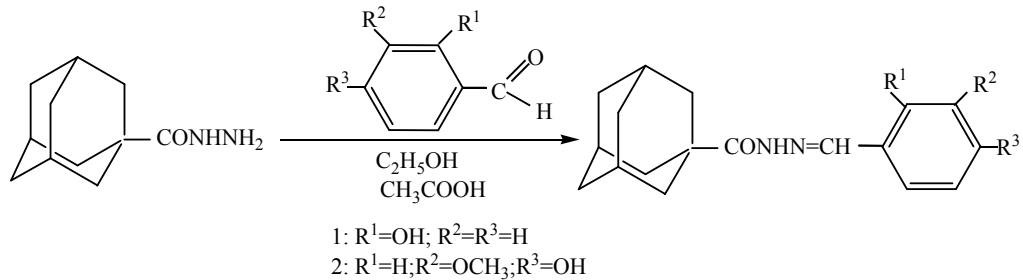
სქემა 59



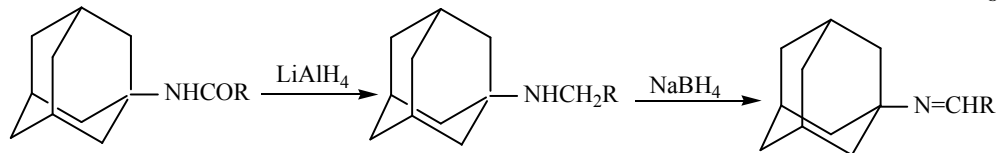
R=CH₃, Ad, AdCH₂, C₆H₅, C₆H₄X; (X=NO₂, NH₂, OCH₂).

მათ მიერ მიღებულია შიფის ფუძეები: ადამანტან-1-კარბონმჟავას ჰიდრაზიდის შესაბამის აღდგენით კონდენსაციის გზით ეთილის სპირტის არეში, ეინულოვანი ძმარმჟავას თანაობისას (სქემა 60); ხოლო აცილამინო-ადამანტანების და შიფის ფუძეების აღდგენით მიღებულია შესაბამისი ამინები (სქემა 61):

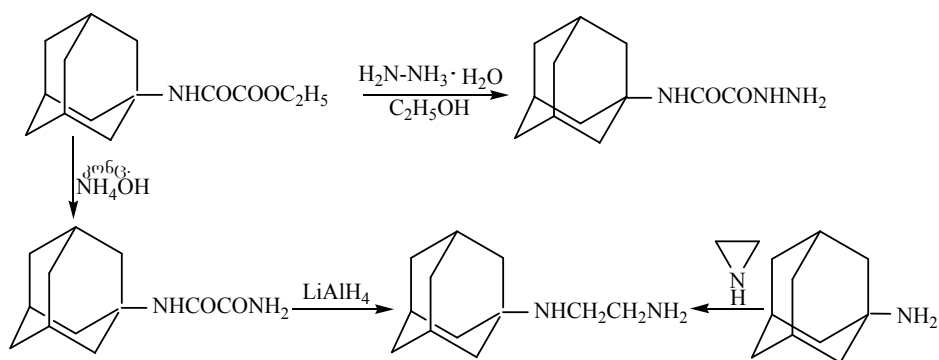
სქემა 60



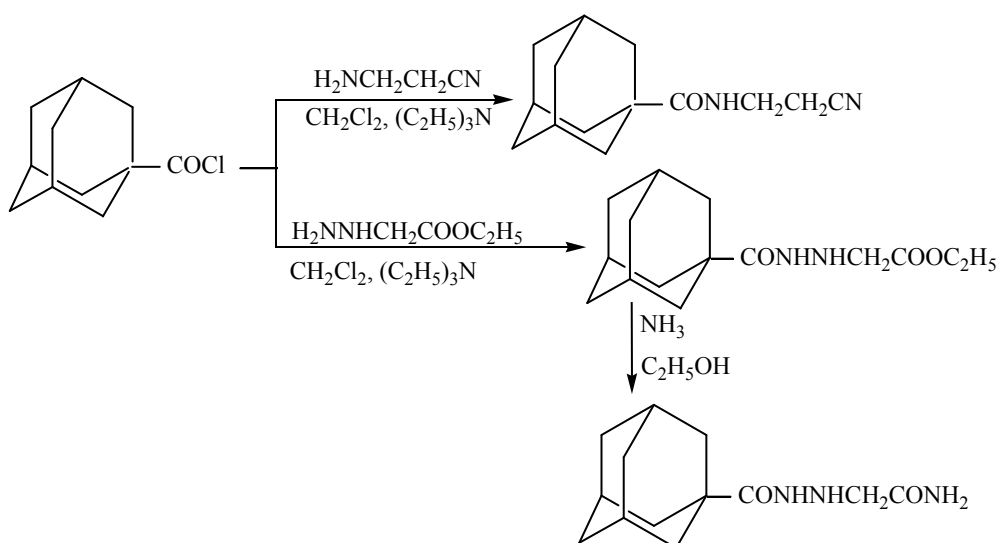
სქემა 61



ამავე მეცნიერების მიერ [80] აღწერილია ადამანტან-შემცველი დიჰიდრაზიდის, დიამიდის და დიამინის მიღების სქემა. დიჰიდრაზიდი სინთეზირებულია 1-[N-ეთოქსილამინო]-ადამანტანის ჰიდრაზინჰიდრატთან ეთილის სპირტის არეში დუღებით. ხოლო დიამიდის სინთეზი განხორციელებულია 1-[N-ეთოქსილამინო]-ადამანტანიზე კონც. ამონიუმის ტუტის მოქმედებით. მათ მიერ განხორციელებულია N-1-[ადამანტილ]-ეთილენდიამინის სინთეზი ამინოადამანტანიდან და დიამიდის LiAlH₄-ით აღდგენით (სქემა 62):

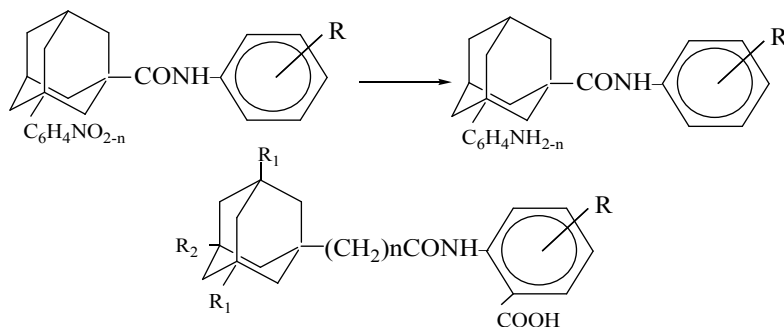


ჩატარებულია β-ამინოპროპიონმჟავას ნიტრილის და მისი ეთილეთერის ადამანტოილირება ადამანტან-1-კარბონმჟავას ქლორანჰიდრიდით მეთილენ-ქლორიდში ტრიეთილამინის თანაობისას (სქემა 63).



დანილენკოსა და თანამშრომლების მიერ [81] ადამანტანკარბონმჟავას ქლორანჰიდრიდის გამოყენებით მიღებულია N-ჩანაცვლებული ამიდების რიგი და შესწავლილია მათი ანტივირუსული აქტიურობა, განხილულია ურთიერთკავშირი ადამანტანკარბონმჟავას ნაწარმების სტრუქტურასა და მათ ბიოლოგიურ აქტიურობას შორის.

აღწერილია [82,83] ადამანტანკარბონმჟავას N-აცილირებული წარმოებულები ზოგადი ფორმულით (სქემა 64):

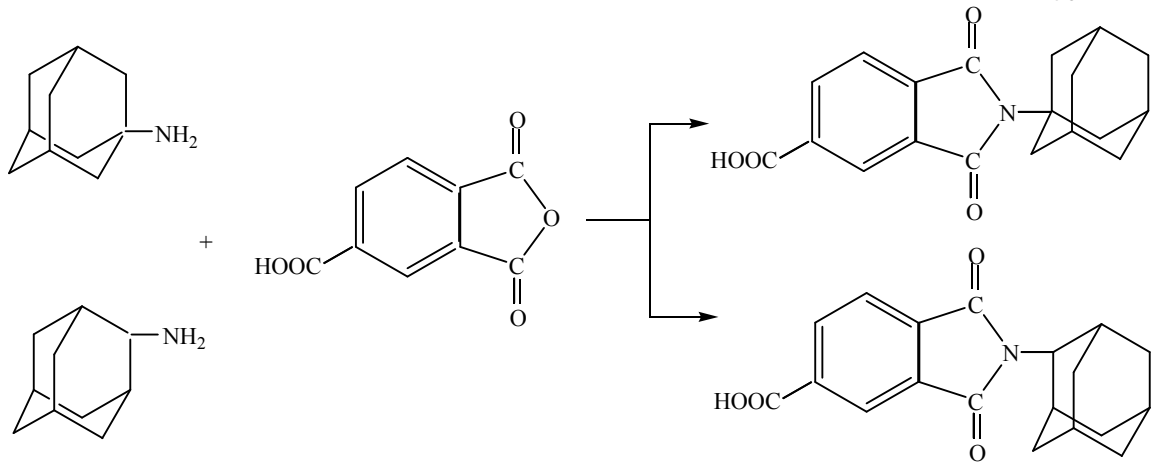


შესწავლილია სინთეზირებული ნაერთების ბიოლოგიური აქტიურობა.

მიმოხილვით ნაშრომში [16] ფართოდ არის განხილული ამინო-ადამანტანების ბიოლოგიური თვისებები, ადამანტანკარბონმუჟავას გამოყენებით სამედლიცინო პრეპერატების მოდიფიცირების მეთოდები და გამოთქმულია მოსაზრება, რომ ბიოლოგიურად აქტიურ ნაერთებში O, S, N-ატომების აცილირებით ადამანტანკარბონმუჟავებით მიიღწევა უფრო ძნელად ჰიდროლიზებადი ნივთიერებები, რაც მნიშვნელოვნად ზრდის მათი ფიზიოლოგიური მოქმედების ხანგრძლივობას.

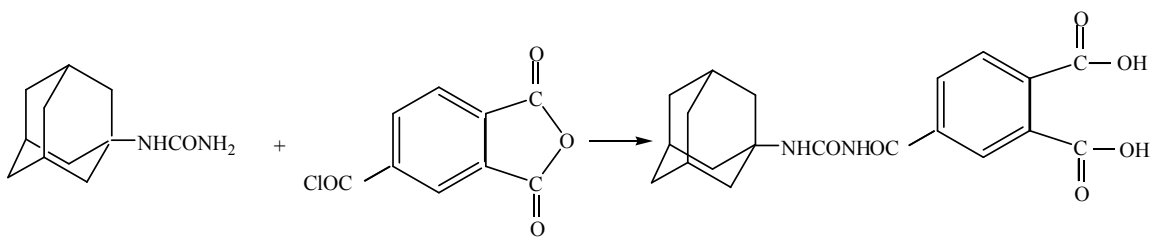
მეცნიერთა ჯგუფის [84] მიერ შესწავლილია 1-ამინოადამანტანისა და 2-ამინოადამანტანის კონდენსაციის რეაქცია 5-კარბოქსიტერეფტალის მუჟავას ანჰიდრიდთან აბსოლუტური დიმეთილფორმამიდის არეში (სქემა 65):

სქემა 65



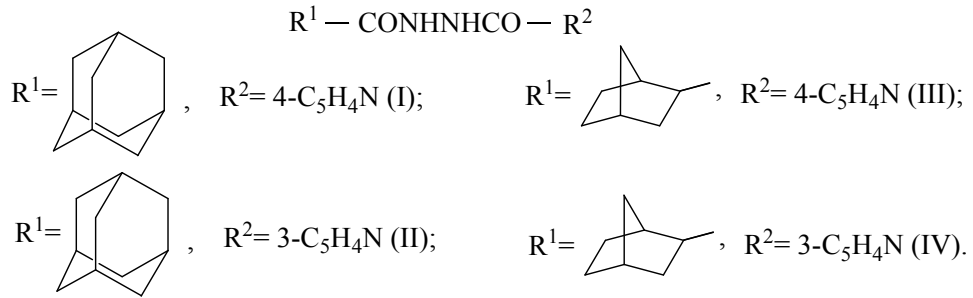
ასევე ჩატარებულია N-ადამანტანშარდოვანას ურთიერთქმედების რეაქცია ტერეფტალის მუჟავას ქლორანჰიდრიდთან (სქემა 66):

სქემა 66



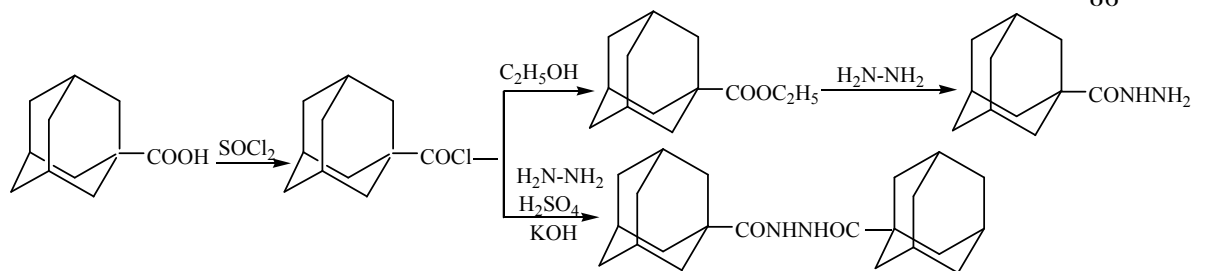
დანილენკოსა და თანამშრომლების მიერ [85] ადამიანის იმუნოდეფიციტის ვირუსის გამომწვევი ინფექციის საწინააღმდეგო კომბინირებული ვაქცინის ძიების მიზნით ჩატარებულია ადამანტან-1-კარბონმუჟავას ქლორანჰიდრიდის კონდენსაციის რეაქცია ნიკოტინისა და იზონიკოტინის მუჟავას ჰიდრაზიდთან, შესწავლილია მათი ადამიანის იმუნოდეფიციტის ვირუსის საწინააღმდეგო აქტიურობა.

სინთეზირებულია ნაერთები ზოგადი ფორმულით:



შტეტერის და რაუშერის მიერ [86] აღწერილია ადამანტანკარბონმჟავას მონო და ბის ჰიდრაზიდების მიღების სქემები: ადამანტანკარბონმჟავას ჰიდრაზიდი მიღებულია ადამანტანკარბონმჟავას ქლორანჰიდრიდის ეთილის სპირტთან ურთიერთქმედებით წარმოქმნილ ადამანტანკარბონმჟავას ეთილის-ეთერის 80%-იან ჰიდრაზინთან 30-40სთ ცხელებით, ხოლო ადამანტანკარბონმჟავას ქლორანჰიდრიდის ჰიდრაზინ სულფატთან ცხელებით ნატრიუმის ტუტის არეში მიღებულია N, N'-ბის(ადამანტანკარბონმჟავას-1)-ჰიდრაზიდი. საწყისი ადამანტან-1-კარბონმჟავას ქლორანჰიდრიდი მიღებულია ადამანტან-1-კარბონმჟავიდან და თიონილქლორიდიდან (სქემა 67).

სქემა 67

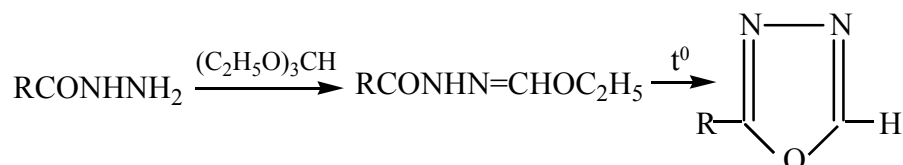


1.8.2. ოქსადიაზოლები

ლიტერატურაში დღეისათვის დაგროვილია მრავალი ექსპერიმენტული მონაცემი ოქსადიაზოლებზე, რომელთა ნაწარმებმა ფართო გამოყენება ჰპოვეს ფარმაციაში: ისინი ხასიათდებიან ანტივირუსული, ანტიმიკრობული, ანტიდეპრესანტული, ნეირო-ფსიქოტროპული, იმუნოტროპული აქტიურობით. ასევე მნიშვნელოვანია ოქსადიაზოლების როლი საღებარების, სცინტილაციური და თერმომდგრადი პოლიმერული მასალების წარმოებაში [13-15, 87-92].

პირველად ოქსადიაზოლები სინთეზირებულ იქნა მეცხრამეტე საუკუნის ბოლოს. დღეისათვის ცნობილია ოქსადიაზოლების მონონაწარმების, სიმეტრიული და არასიმეტრიული დინაწარმების მიღების მეთოდები [87]. 2-არილ-1,3,4-ოქსადიაზოლების სინთეზი განხორციელებულ იქნა კარბონმჟავათა ჰიდრაზიდების ჭარბ ორთოჰიანტეგელმჟავას ეთილის ეთერში დუღილით (სქემა 68):

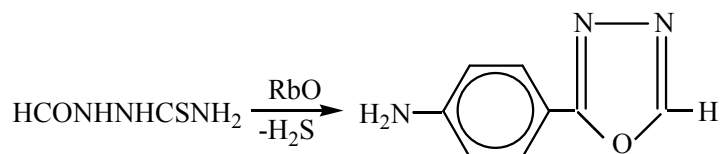
სქემა 68



ამავე ნაშრომში განხილულია ფუნქციონალური ჯგუფების შემცველი 2-არილ-1,3,4-ოქსადიაზოლების მიღების მეთოდები. 2-(4-ამინოფენილ)-1,3,4-ოქსადიაზოლი მიღებულ იქნა ნიტროფენილოქსადიაზოლის ფენილჰიდრაზინით

აღდგენით. ასევე აღწერილია 2-ამინოფენილ-1,3,4-ოქსადიაზოლის მიიღების მე-
თოლი თიოსემიკარბაზიდიდან, რომელიც მიმდინარეობს გოგიორდწაყვლადის
გამოყოფით რუბიდიუმის ოქსიდის თანაობისას ეთანოლის არეში (სქემა 69):

სქემა 69



შემუშავებულ იქნა 1,2-დიაცილჰიდრაზინების ციკლიზაცია ვაკუუმში გაცხე-
ლებით. ციკლიზაცია ასევე ადვილად მიმდინარეობს ფოსფორმუავას ანჰიდრი-
დის, თუთიის ქლორიდის, ფოსფორის(III) ქლორიდის, ფოსფორ(V) ოქსიდის
თანაობისას.

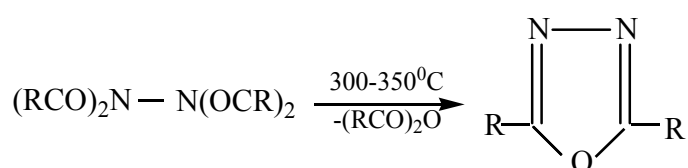
დადგენილია, რომ ალიფატური მუავები ადვილად რეაგირებენ
ჰიდრაზინჰიდრატთან ოთახის ტემპერატურაზე შესაბამისი სიმეტრიული 1,2-
დიაცილჰიდრაზინების წარმოქმნით, რომლის ციკლიზაციით იღებენ შესაბამის
2,5-დიანაცვლებულ-1,3,4-ოქსადიაზოლებს (სქემა 70):

სქემა 70



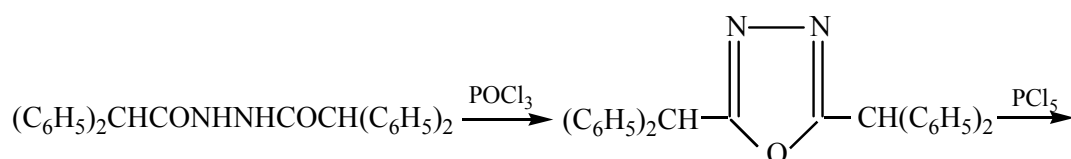
ასევე დადგენილია 2,5-დიალკილ-1,3,4-ოქსადიაზოლების მიიღების შესაძლებ-
ლობა ალიფატურ მუავათა ეთერების და ჰიდრაზინჰიდრატის ურთიერთქმე-
დებით, 150-230°C გაცხელებით. შესაბამისი ტეტრააცილჰიდრაზინების გამოყე-
ნების შემთხვევაში რეაქცია მიმდინარეობს 300-350°C-ზე (სქემა 71).

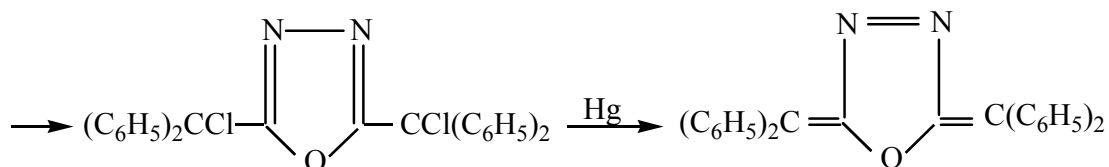
სქემა 71



2,5-დიბენზჰიდრილ-1,3,4-ოქსადიაზოლების სინთეზი ჩატარებულ იქნა POCl₃-
ის არეში, ხოლო მიღებულ 2,5-დიბენზჰიდრილ-1,3,4-ოქსადიაზოლებზე PCl₅-ის
ურთიერთქმედებით წარმოქმნილი შესაბამისი ოქსადიაზოლის ქლორნაწარმის-
თანაობის დეჰალოგენირებით მიღებულია უჯერი რიგის ოქსადიაზოლი (სქემა
72):

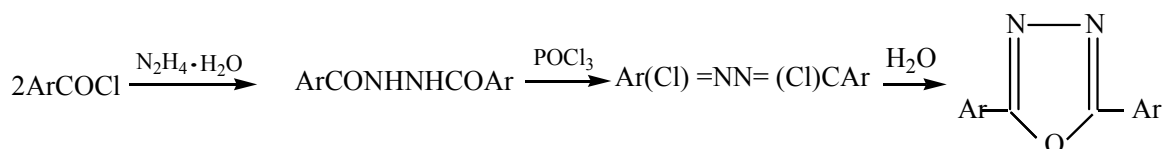
სქემა 72





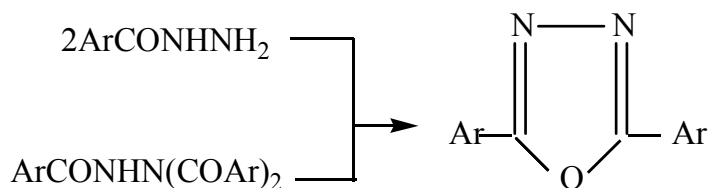
სიმეტრიული 1,2-დიარილჰიდრაზინის სინთეზი განხორციელებულია არომატულ მჟავათა ქლორანჰიდრიდების ჰიდრაზინჰიდრატთან ურთიერთქმედებით პირიდინის არეში, რომლის POCl₃ ურთიერთქმედებით და დეჰიდრატაციით მიღებულია სიმეტრიული 2,5-არილ-1,3,4-ოქსადიაზოლი (სქემა 73) [87].

სქემა 73



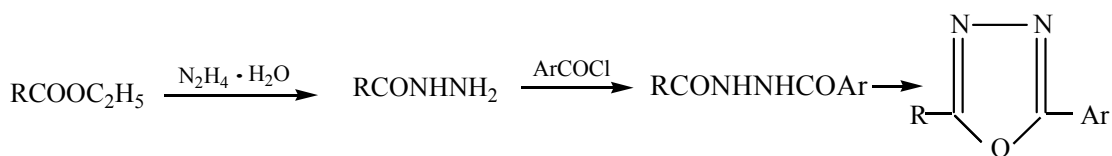
2,5-დიარილ-1,3,4-ოქსადიაზოლები მიღებულ იქნა აგრეთვე მონო და ტრი-აცილჰიდრაზინების გაცხელებით 250-280°C (სქემა 74):

სქემა 74



ხოლო, არასიმეტრიული 2,5-დიხანაცვლებული 1,3,4-ოქსადიაზოლები მიღებულ იქნა შემდეგი (75) სქემით:

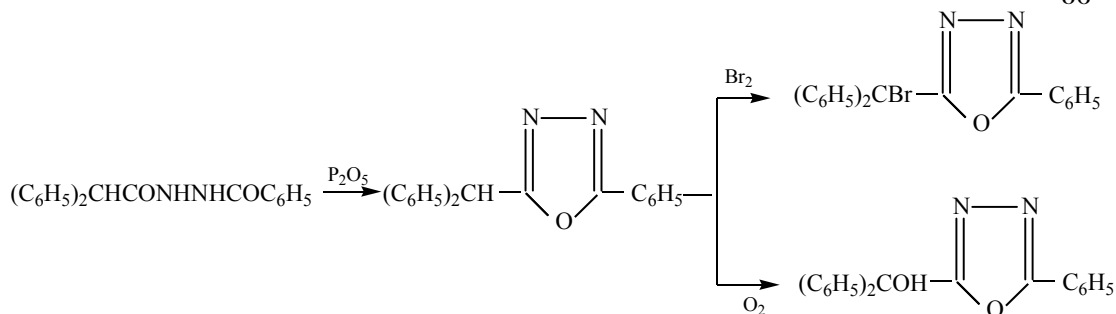
სქემა 75



დადგენილია, რომ საწყისი ჰიდრაზიდების სინთეზი ალიფატური მჟავების უტერებიდან და ჰიდრაზინჰიდრატიდან მიმდინარეობს მაღალი გამოსავლიანობით ოთახის ტემპერატურაზე. შედარებით მაღალ ტემპერატურაზე ჰიდრაზიდი ადვილად გარდაიქმნება სიმეტრიულ 1,2-დიაცილჰიდრაზინად. შესწავლილია ალიფატური ჰიდრაზიდების ბენზოილირების რეაქციის კინეტიკა. ნაჩვენებია, რომ განზავებულ ხსნარებში ოთახის ტემპერატურაზე ადვილად მიიღება არასიმეტრიული 1,2-დიაცილჰიდრაზინი რაოდენობრივი გამოსავლიანობით.

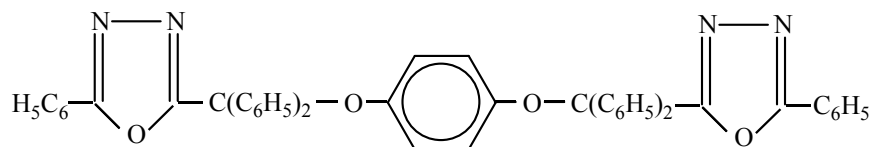
განხილულია 2-ფენილ-1,3,4-ოქსადიაზოლების მიღების რეაქცია ბენზჰიდრილური ნაწარმებიდან, ბენზოილჰიდრაზიდის და დიფენილმმარმჟავას ურთიერთქმედებით ფოსფორის ანჰიდრიდის თანაობისას. მათი ნაწარმები (ბრომ-, ოქსი-) მიღებულია არასიმეტრიული 1,3,4-ოქსადიაზოლის ბრომირებითა და დაჟანგვით (სქემა 76) [87]:

სქემა 76



2-ფენილ-5-(α -ბრომბენზილრილ)-1,3,4-ოქსადიაზოლის ტუტე წყალხსნარებთან გაცხელებით ბრომის ატომი ჩაინაცვლება ჰიდროქსილის ჯგუფით; უანგბადის არეში რეაქციის ჩატარებისას ადგილი აქვს ბის-[დიფენილ-(5-ფენილ-1,3,4-ოქსადიაზოლილ-(2)]მეთილის წარმოქმნას, რომელიც გოგირდმუავაში გახსნისას წარმოქმნის 2-ფენილ-5-ბენზოილ-1,3,4-ოქსადიაზოლს. 2-ფენილ-5-(α -ბრომბენზილრილ)-1,3,4-ოქსადიაზოლის ვერცხლისწყალთან გაცხელებით ჰ-ქინონის თანაობისას ადგილი აქვს შესაბამისი ეთერის წარმოქმნას (სქემა 77):

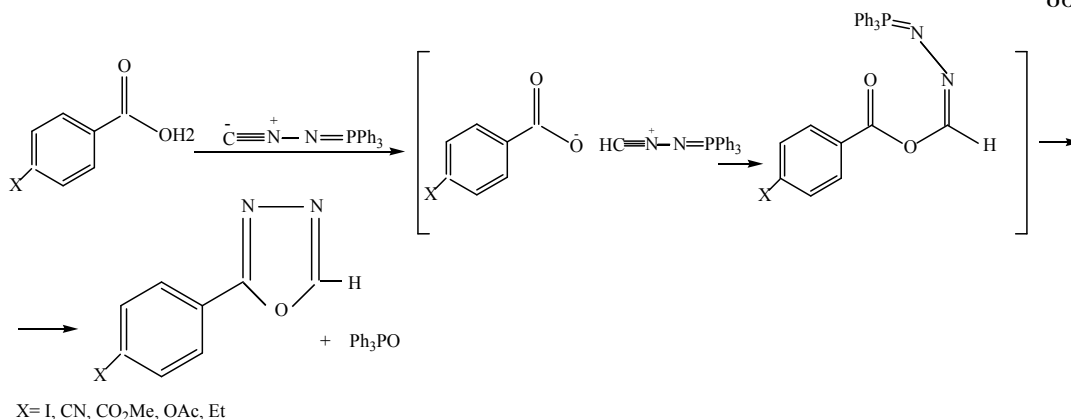
სქემა 77



არამაზანისა და ასოულდობის ნაშრომში ოქსადიაზოლები დახასიათებულია როგორც ჰეტეროციკლური ნაერთების განსაკუთრებული კლასი, რომელთაც დიდი ყურადღება მიიპყრეს ფარმაციაში [89].

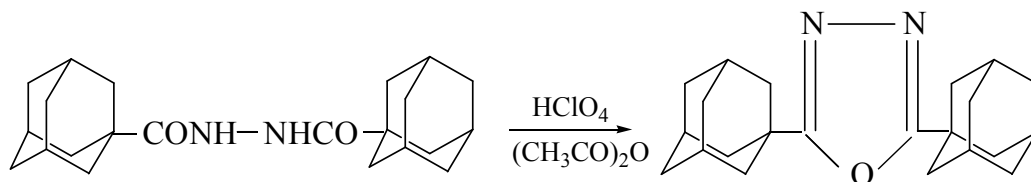
ამ ნაშრომში 2,5-დიხანაცვლებული-1,3,4-ოქსადიაზოლების სინთეზის მრავალი მეთოდია აღწერილი, ასევე ნაჩვენებია არსებული მეთოდების ძირითადი ნაკლოვანებები – მრავალსაფეხურიანობა და ჩატარების ტექნოლოგიური სირთულე. მათ მიერ შემუშავებულია 2-ხანაცვლებული-1,3,4-ოქსადიაზოლების მიღების მეთოდი N-იზოციანანიმინოტრიფენილფოსფორანისა და პარა-ხანაცვლებული ბენზოისმუავას ნაწარმებიდან ქლოროფორმის არეში ოთახის ტემპერატურაზე (სქემა 78) [89].

სქემა 78



ტ. სასაკისა და შ. გუჩის მიერ განხორციელებულ იქნა 2,5-დი(1-ადამანტილ)-1,3,4-ოქსადიაზოლის სინთეზი N,N'-ბის(ადამანტან-1-კარბონილ)ჰიდრაზინის ძმარმუავა ანჰიდრიდში დუღებით პერქლორმუავას თანაობისას. მიღებული ნაერთის გამოსავლიანობა არ აღემატება 50% (სქემა 79) [93].

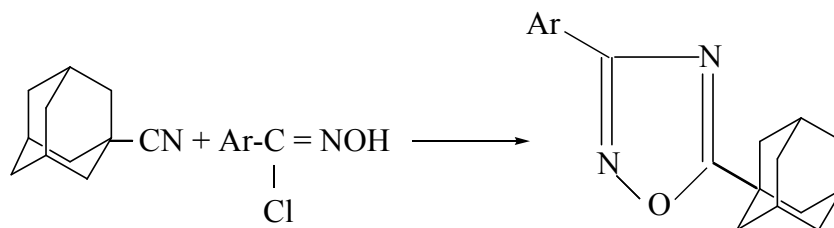
სქემა 79



ნაშრომებში აღნიშნულია, რომ N,N'-ბის(ადამანტან-1-კარბონილ)ჰიდრაზინი არ განიცდის ციკლიზაციას გოგირდმუავას გამოყენებისას, ამ პირობებში მიიღება ადამანტან-1-კარბონმუავა.

ე.შვესგეიმერისა და ტ.კუზმიჩევას ნაშრომში აღწერილია 1-ციანოადამანტანიდან 3,5-დიხანაცვლებული 1,2,4-ოქსადიაზოლების მიღების მეთოდები. სინთეზი ჩატარებულია 1-ციანოადამანტანის და ფენილჰიდროქსიამიდის, მეტა-, პარა- ჰიდროქსიამიდის, 5-ნიტროფურილჰიდროქსიამიდის მუავათა ქლორიდების კონდესაციით ტოლუოლის არეში (სქემა 80) [94].

სქემა 80



Ad-ადამანტილ C₁₀H₁₅; Ar = პარა-NO₂ - C₆H₄;
Ar = C₆H₅; Ar = მეტა-NO₂ - C₆H₄; Ar = 5-NO₂ - C₄H₂O.

დადგენილია, რომ კონდესაციის რეაქცია 1-ციანოადამანტანსა და ფენილჰიდროქსიამიდს შორის მიმდინარეობს 40 სთ განმავლობაში, მაშინ, როდესაც ფენილის ბირთვში მეტა და პარა მდგომარეობაში ნიტროჯგუფის შეყვანა რეაქციის ხანგრძლივობას ზრდის 80-120სთ-მდე. რეაქციის პროდუქტს წარმოადგენს მეტა მდგომარეობაში არომატული ჯგუფების შემცველი 5-(1-ადამანტილ)-1,2,4-ოქსადიაზოლები [94].

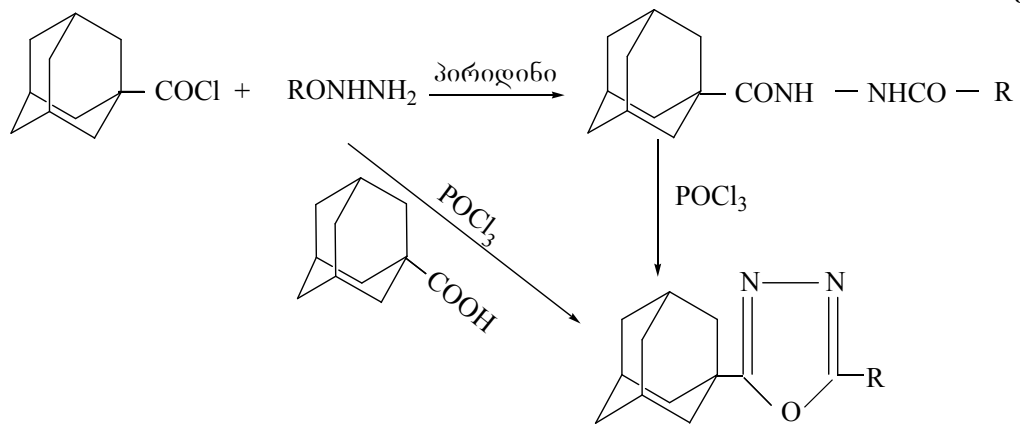
შესწავლილია 1,2,4-ოქსადიაზოლების მიღების მეთოდი შესაბამისი ნიტრიდების N-ოქსიდების და ადამანტან-1-კარბონმუავას მეთილიმინოეთერებიდან. საწყისი ნიტრიდების N-ოქსიდების სინთეზი განხორციელებულია ნატრიუმის კარბონატის და შესაბამისი არილჰიდროქსიამიდის მუავათა ქლორიდებიდან.

ა. კადისა და ნ. ეი-ბროლოსის მიერ მიღებულია ახალი რიგის 2-(1-ადამანტილ)-5-ჩანაცვლებული-1,3,4-ოქსადიაზოლები, დადგენილია მათი ანტიმიკრობული აქტიურობა, რომელიც შემოწმებულია გრამ-დადებით ბაქტერიის *Bacillus subtilis* მიმართ. ამ ნაერთებს ასევე აღმოაჩნდათ ზომიერი აქტიურობა საფუა-

რის მოყვარული პათოგენური სოკოს *Candida albicans* მიმართ. ამ ჯგუფის ოქსადიაზოლების ზოგიერთმა ნაწარმა ასევე გამოამუშავა დოზაზე დამოკიდებული ანთების საწინააღმდეგო აქტიურობა [13].

შესწავლილია 3-აცილდიითოკარბამატის ციკლიზაცია კალიუმისჰიდროქსიდის წყალხსნარში, რის შედეგადაც მიიღება 5-ჩანაცვლებულ-2-მერკაპტო-1,3,4-ოქსადიაზოლები. ადამანტან-1-კარბონმუჟავს ქლორანჰიდრიდსა და შესაბამის კარბონმუჟავის ჰიდრაზიდის ურთიერთქმედებით პირიდინის არეში მიიღება N-აცილ ნაწარმები მაღალი გამოსავლიანობით. მათი ფოსფოროქსიქლორიდის არეში ციკლიზაციით 2-(1-ადამანტილ)-5-ჩანაცვლებული-1,3,4-ოქსადიაზოლები, მიღებული იქნა ანტიმიკრობული და ანტიავზნებითი აქტიურობის მქონე ახალი რიგის 2-(1-ადამანტილ)-5-ჩანაცვლებული-1,3,4-ოქსადიაზოლები (სქემა 81) [13].

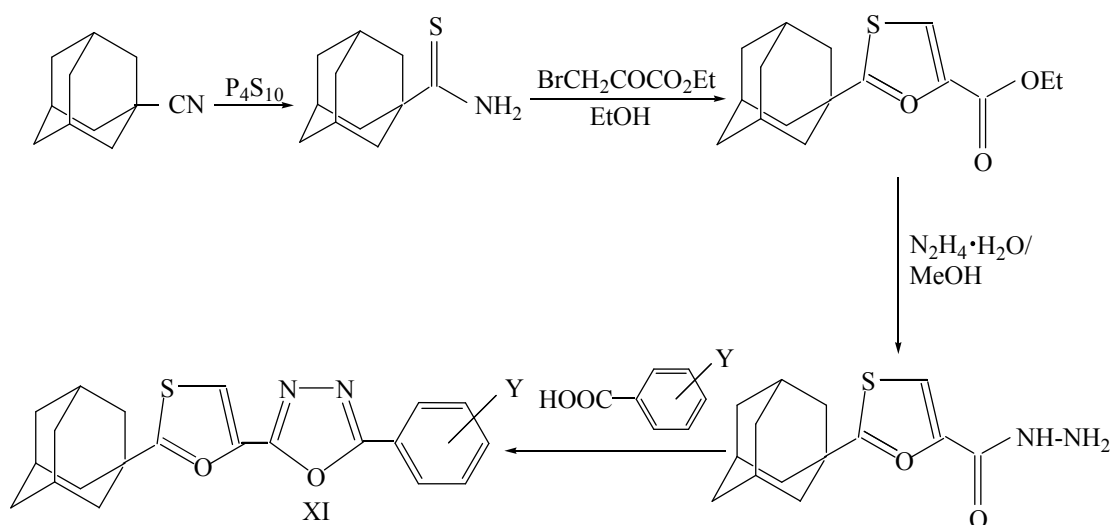
სქემა 81



R = C₆H₅, 4-FC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 4-BrC₆H₄, 4-NO₂C₆H₄, 3,5-(NO₂)₂C₆H₃, 2-Cl-4-NO₂C₆H₃, 2-თიენილ, 1-ადამანტილ.

დადგენილია, რომ ანტიბაქტერიული აქტიურობა დამოკიდებულია მოლეკულების აღნაგობაზე. ცნობილია, რომ ოქსადიაზოლების 5 პოზიციაში ჩანაცვლება დიდ ზეგავლენას ახდენს ანტიბაქტერიულ აქტიურობაზე. მიღებული ნაერთებიდან უმაღლეს ბიოლოგიურ აქტიურობას ამჟღავნებს 3,4-დიმეთოქსიფენილი და 2-თიენილის ნაწარმები. 4-ჰალოფენილ ნაწარმები უფრო ძლიერ აქტიურებია ვიდრე შესაბამისი ფენილ ანალოგები. ამავე დროს ნიტროფენილ ნაწარმები არააქტიურებია.

ადამანტანშემცველი ოქსადიაზოლური ნაწარმების მისაღებად ჩატარებულია შემდგომი გარდაქმნები: საწყის ნივთიერებას ადამანტან-1-ნიტრილს ჯერ გარდაქმნიან თიოამიდში P₄S₁₀ გამოყენებით ოთახის ტემპერატურაზე. შემდეგ ბრომოპიროატის დამატებით ეთანოლის არეში მიღებული ნაერთიდან დებულობენ 1,3-თიაზოლს 75% გამოსავლიანობით. წარმოქმნილი ნაერთის ურთიერთქმედებით ჰიდრაზინჰიდრატთან პოლიფოსფორისმუჟავს თანაობისას მიიღება 2,5-დიჩანაცვლებულ 1,3,4-ოქსადიაზოლები (სქემა 82) [90].

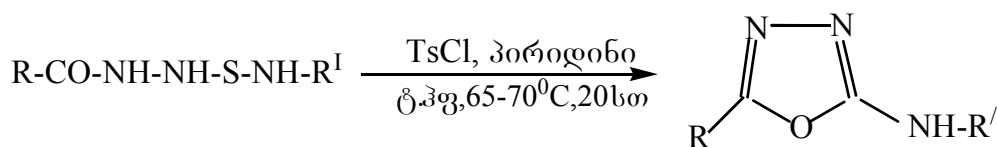


Y = 4-CH₃; 3-CH₃; 2-CH₃; 4-Cl; 3-Cl; 2-Cl; 4-Br; 3-Br; 2-Br; 4-F; 3-F; 2-F.

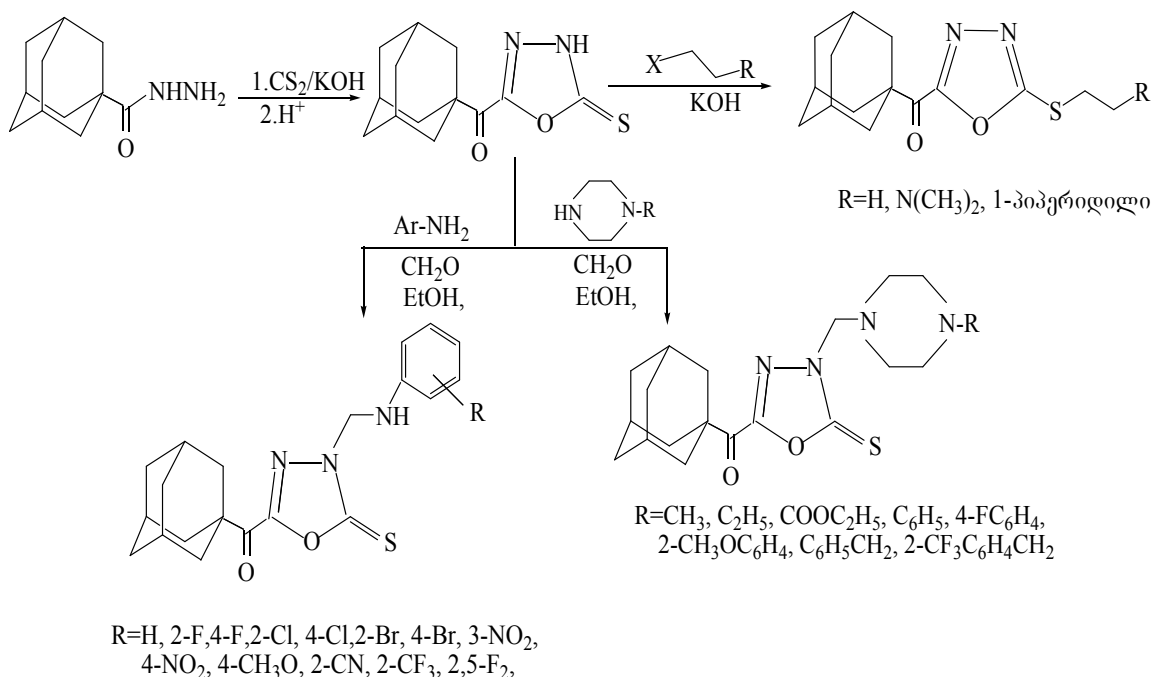
2005წ. მ.კობარიძისა და ა. გეგინის მიერ სინთეზირებულ იქნა ოქსადიაზოლურ თიოლური და ოქსადიაზოლურ თიოლური ნაერთები მაღალი ბაქტერიციდული, პესტიციდური და ფუნგიციდური თვისებებით, რომლებიც ასევე წარმოადგენენ ანალგეტიკებს და ქიმიოთერაპიულ აგენტებს. 1,3,4-ოქსადიაზოლების მისაღებად ძირითადად გამოყენებულია აცილჰიდრაზიდები, 5-ფურან-2-ილ[1,3,4]ოქსადიაზოლ-2-თიოლები და მათი ნაწარმები [95].

სინთეზირებულია ოქსადიაზოლების ნაწარმების ახალ რიგი ფოტო და ელექტრულად აქტიური მასალების მისაღებად. დადგენილია, რომ მიღებული ოქსადიაზოლები და ამინების ნაწარმები წარმოადგენენ ახალ თხევადკრისტალურ მასალებს. ისინი შესანიშნავი ელექტროგამტარი და ლუმინესცენციის უნარის მქონე ნივთიერებებია. სინთეზი განხორციელდა 4-(4-ნ-ალკილფენილ)ბენზოის მუავაზე თიონილქლორიდის მოქმედებით და წარმოიქმნილი 4-(4-ნ-ალკილფენილ)ბენზოის მუავას ქლორიდის, შესაბამის ამინოფენილ-ტეტრაზოლების ნაწარმებთან პირიდინის არეში 135°C, გამოსავლიანობა 55%.

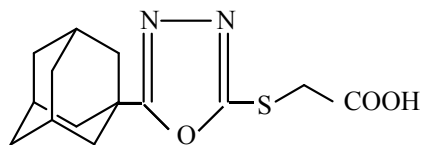
2-ამინო-1,3,4-ოქსადიაზოლები მიღებულია შესაბამისი თიოსემიკარბაზიდის ციკლიზაციით TsCl-ის და პირიდინის გამოყენებით ტეტრაჰიდროფურანის არეში 65-70°C. ასევე კარგი გამოსავლიანობით სინთეზირებულია 5-ალკილ- და 5-არილ-2-ამინო-1,3,4-ოქსადიაზოლები (სქემა 83):



სინთეზირებულია ანტიმიკრობული და ადამიანის იმუნოდეფიციტის ვირუს-1-ის საწინააღმდეგო 5-(ადამანტილ)-2-ჩანაცვლებული თიო-1,3,4-ოქსადიაზოლების და 5-(1-ადამანტილ)-3-ჩანაცვლებული ამინომეთილ-1,3,4-ოქსადიაზოლ-2-თიონები (სქემა 84) [14]:



ასევე სინთეზირებულია 2-[2-(1-ადამანტილ)-1,3,4-ოქსადიაზოლ-5-ილთიო]იმარ-მუავა. დადგენილია, რომ ეს ნაერთი წარმოადგენს ანტიმიკრობულ აგენტს *Bacillus subtilis* და *Esherichia coli* მიმართ, ასევე ახასიათებს დოზაზე დამოკიდებული აგზნების საწინააღმდეგო აქტიურობა;



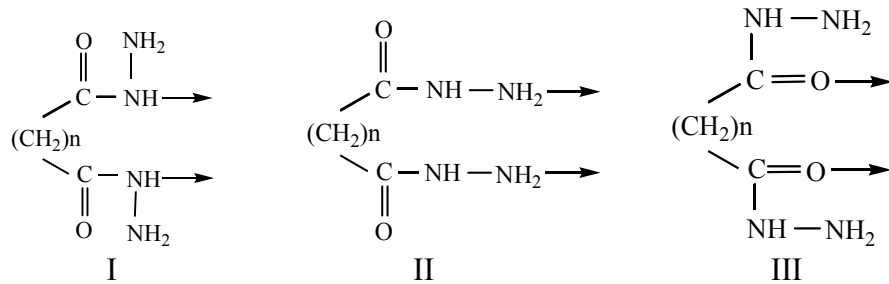
ლიტერატურული მიმოხილვიდან შეიძლება დავასკვნათ, რომ ადამანტილოქსადიაზოლები ნაკლებადაა შესწავლილი, ადამანტანის ნაწარმების ბიოლოგიური აქტიურობის ფართო სპექტრი პერსპექტიულს ხდის ადამანტანშემცველი ოქსადიაზოლების სინთეზის და კვლევის მიმართულებას.

1.9 ჰიდრაზიდული და ბიჰიდრაზიდული კოორდინაციული ნაერთები. მათი ფიზიკურ-ქიმიური და ბიოაქტიური თვისებების დამოკიდებულება აღნაგობაზე

ბუნებაში მიმდინარე პროცესებში კოორდინაციულ ნაერთებს მნიშვნელოვანი წვლილი შეაქვთ. ორგანიზმში ბიომეტალების ნაკლებობა ან სიჭარბე იწვევს ნორმალური ფიზიოლოგიური და ბიოქიმიური პროცესების დარღვევას და სხვადასხვა დაავადებების ესკალაციას. ჯერ კიდევ გასული საუკუნის სამოციან წლებში გამოითქვა მოსაზრება, რომ ბიოსისტემებში კოორდინაციული ნაერთების როლის დადგენა ეფექტური სამკურნალო პრეპარატების მიღების საშუალებას იძლევა. კომპლექსონებს იყენებენ ორგანიზმიდან ტოქსიკური მეტალების გამოსადევნად. ამ მიზნით გამოიყენება

მეტალოციკლის წარმომქმნელი დაბალი ტოქსიკურობის მქონე ლიგანდები (დეტოქსინანტები) რომლებიც მეტალების იონებთან წარმოქმნიან მდგრად კომპლექსებს და რომლებიც იოლად გამოიდევენებიან ორგანიზმიდან. კოორდინაციული ნაერთების ბაზაზე სამკურნალო საშუალების სისტემატიური ძიება დაიწყო ისეთი ლიგანდებით, როგორც არის მეტაბოლიტები და სამკურნალო ნივთიერებები. ცხადია ასეთი მიდგომა პერსპექტიული გზაა სასურველი შედეგის მისაღწევად [93-103].

კარბონმჟავათა ჰიდრაზიდების შემცველ მეტალთა კოორდინაციული ნაერთები ბიოლოგიურად აქტიურ ნაერთებს წარმოადგენენ. ისინი შეიცავენ ამიდურ ჯგუფებს, რომლებიც თავიანთი დონორული თვისებებით შესაძლებელს ხდიან მეტალთან ლიგანდების კოორდინაციას. აღნიშნულ ლიგანდებს შეუძლიათ სხვადასხვა ტაუტომერულ ფორმაში არსებობა, რის გამოც შესაძლებელია მრავალფეროვანი კოორდინაციული ნაერთების წარმოქმნა. კარბონმჟავათა ჰიდრაზიდები შეიძლება არსებობდეს ამიდურ, ამიდო-იმიდურ და იმიდურ ტაუტომერულ ფორმებში [97]. სპექტრალურ მონაცემებზე დაყრდნობით კარბონმჟავათა ჰიდრაზიდებისათვის შემოთავაზებულია მეტალთა კოორდინაციის სამი ვარიანტი [98-99].

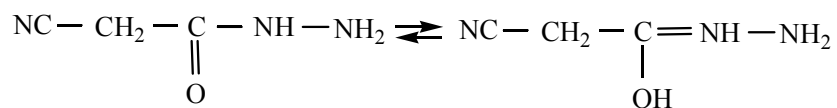


დადგენილია, რომ მაღონმჟავას დიჰიდრაზიდები მეტალთან კოორდინაციას ახორციელებენ ამიდის აზოტის ატომებით (I) ან კარბონილის ჯგუფის ჟანგბადის ატომებით (III) და წარმოადგენენ ბიდენტურ ლიგანდებს. $[Cd_3(FH)_3(NCS)_6]$ და $Zn(DM)SO_4 \cdot 3H_2O$ რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის მეთოდით დადგენილია, რომ ამ სტრუქტურებში, სამი ფორმილჰიდრაზიდის მოლეკულიდან ერთი ასრულებს ხიდის როლს მეტალთა ატომებს შორის, ხოლო ორი მეტალთან წარმოქმნის ხუთწევრიან მეტალოციკლებს. აქედან გამომდინარე, ფორმილჰიდრაზიდს აქვს ბიდენტური ხელატური ლიგანდის ფუნქცია და კოორდინაციას მეტალთან ახორციელებს ჰიდრაზიდული დაჯგუფების ჟანგბადის და ამიდური დაჯგუფების აზოტის ატომების მეშვეობით. მაღონმჟავადიჰიდრაზიდი ბის-ბიდენტური ხუთწევრიანი ციკლებწარმომქმნელი ხიდის ფუნქციის მატარებელი ხელატური ლიგანდია, რაც ეწინააღმდეგება ზემოთ მითითებული ავტორების მოსაზრებას. აღნიშნული ფაქტი აქტუალურს ხდის ჰიდრაზიდების შესწავლის საკითხს [100-102].

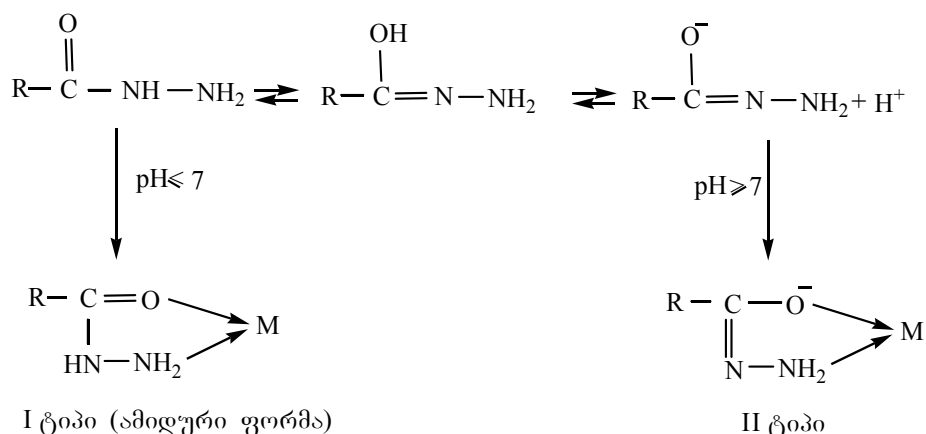
კიბოს თერაპიაში ახალი ერა დაიწყო გასული საუკუნის 60-იან წლებში, მას შემდეგ, რაც მიაკვლიეს, რომ პლატინისა და პალადიუმის ნაერთებმა სარკომა-180 ზრდის ინჰიბირება მოახდინეს. სიმსივნის საწინააღმდეგო მაღალი აქტივობა აღმოაჩნდათ პლატინის კომპლექსნაერთებს ცის- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, ცის- $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ და $[Pt(en)Cl_2]$ [104-105]. კომბინირებულ თერაპიაში მეტალშემცველი პრეპარატების გამოყენებისას აღმოჩენილ იქნა სინერგიზმის ეფექტი. თუმცა ყველაზე უკეთესი პრეპარატებიც კი მოკლებულია სრულფასოვან სელექტიურობას დაავადებული უჯრედის მიმართ და აზიანებს ჯანმრთელ

უჯრედებსაც. სიმსივნის საწინააღმდეგო მეტალთა კოორდინაციული ნაერთებიდან $[PtA_2X_2]$ (სადაც A ნეიტრალური მონოდენტატური, ხოლო X აციდოლიგანდია), ყველაზე ეფექტური აღმოჩნდა ის ნაერთები, რომლებშიც ლიგანდები ცის-პოზიციაშია. ლიგანდები, რომლებიც ტრანს-მდგომარეობაშია, მტკიცედ არიან ბმული მეტალთან, შედარებით ინერტულეებია და ხასიათდებიან ჩანაცვლების დაბალი თერმოდინამიკური უნარით. ბიოლოგიური აქტივობა დამოკიდებულია კომპლექსის პოლიედრის ბუნებაზეც, კვადრატული და ოქტაედრული აგებულების კომპლექსები მაღალი აქტიურობით ხასიათდებიან. მეტაბოლური პროცესების მიზანდასახული მართვა შეიძლება ბიომეტალების გამოყენებით. კერძოდ, შესაძლებელია მათი კონცენტრაციის რეგულირება შესაბამისი ტრანსპორტული ფორმების შექმნით [105-107]. მეტალთა კოორდინაციული ნაერთების გამოცდით იქმნება პრეპარატების ახალი თაობა და ყალიბდება მკურნალობის ახალი მეთოდები, როგორცაა ლითიუმთერაპია [108] (ფსიქიკურად დაავადებულთა მკურნალობა ლითიუმის პრეპარატებით), პლატინოთერაპია (ზოგიერთი სახეობის ავთვისებიანი სიმსივნეების მკურნალობა პლატინის ნაერთებით) და სხვ. ბიომეტალებთან მეტაბოლიტებით და სამკურნალო ნივთიერებებით კომპლექსწარმოქმნის უნარის შესწავლა შესაძლებელს ხდის მიკროელემენტების ოპტიმალური კონცენტრაციის დადგენის, აგრეთვე მათი დეფიციტის ან სიჭარბისას მკურნალობის მეთოდების დახვეწას. მეტალთა კოორდინაციული ნაერთები გამოიყენება არა მარტო მედიცინაში, არამედ მეცნიერებისა და ტექნიკის მრავალ დარგში, სოფლის მეურნეობაში (მცენარეთა ზრდის ეფექტური რეგულატორების სახით), საღებავების წარმოებაში და ა.შ მათი გამოყენების სფერო პრაქტიკულად შეუზღუდავია. ამჟამად დიდ მნიშვნელობას იძენს ექსპერიმენტული მასალის დაგროვება იმ ლიგანდთა სტერეოქიმიაზე, რომლებიც ბიოლოგიურად აქტიურ (-CO-NH-) პეპტიდურ ჯგუფებს შეიცავენ (ეს უკანასკნელნი ცოცხალ ბუნებაში მნიშვნელოვან როლს ასრულებენ). მათ საფუძველზე შესაძლებელია მნიშვნელოვანი ფერმენტული სისტემების მოდელირება, ცილოვანი მოლეკულების შედგენილობას და თვისებებს შორის ურთიერთკავშირის გამოვლენა [104-110].

კარბონმჟავათა ჰიდრაზიდები შეიძლება არსებობდნენ სხვადასხვა ტაუტომერული ფორმით: ამიდური, ამიდო-იმიდური და იმიდური. ხსნარებში სპილენძ(II) ციანოაცეტილჰიდრაზიდებთან კომპლექსწარმოქმნის სპექტროფოტომეტრული მეთოდით კვლევისას შემოთავაზებული იქნა ციანოაცეტილ-ჰიდრაზიდის ორი ტაუტომერული ფორმის ურთიერთგარდაქმნის შესაძლებლობა:



პ. გოგორიშვილის, რ. მაჩხოშვილის, ი. ხარიტონოვის მიერ ჩატარებული სპექტრალური და ქიმიური ანალიზის საფუძველზე დადგენილ იქნა, რომ კარბონმჟავათა ჰიდრაზიდების მოლეკულებს მეტალთა იონებთან კოორდინაცია შეუძლიათ განახორციელონ ორი ტაუტომერული ფორმით და წარმოქმნან ხუთწევრიანი მეტალციკლები, კომპლექსების აღნაგობა დამოკიდებულია ხსნარის pH-ზე (სქემა 85):



ამ კომპლექსების აღნაგობა დადასტურებულია როგორც უახლესი სტრუქტურული ასევე შედარებით ადრეული შრომებით. კერძოდ ინფრაწითელი, სპექტრული მეთოდით დადგენილია [55-57], რომ Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) და Pt(II) აცეტილჰიდრაზიდთან კომპლექსებში ლიგანდი ასრულებს ნეიტრალური ბიდენტატური ლიგანდის ფუნქციას და წარმოქმნის I ტიპის ხელატურ ციკლს. მიღებულია და იწ სპექტრალური მონაცემებით შესწავლილია გარდამავალი მეტალების კომპლექსები ბენზოილჰიდრაზიდთან I და II ტიპის მეტალციკლების არსებობა [111]. Cu(II)-ს ბენზოილჰიდრაზიდთან ტრანს-ოქტაედრული კომპლექსების რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის მონაცემები მოცემულია ნაშრომში [112]. ბენზოილჰიდრაზიდთან კომპლექსი ბიდენტატური ლიგანდის ფუნქციას ასრულებს: მეტალთან კოორდინირებულია ჟანგბადის ატომით და NH₂ ჯგუფის მეშვეობით და წარმოიქმნება I ტიპის ხუთწევრა მეტალციკლი; მეტალციკლი არ არის ბრტყელი, სპილენძის ატომი აკავშირებს ბენზოილჰიდრაზიდთან ორ მოლეკულას და ოქტაედრამდე შეესებულება ტრანს-მდგომარეობაში განლაგებული ქლორის ატომებით.

ვერცხლისწყალ(II)-ის კომპლექსში ბენზოილჰიდრაზიდის ბიდენტატური ფუნქცია და I ტიპის მეტალციკლის წარმოქმნა დადასტურებულია ნაშრომში [113]. მიღებულია და დახასიათებულია თუთიის(II), კადმიუმის(II) და ვერცხლისწყლის(II) კომპლექსები ბენზოილჰიდრაზიდთან და მის ორთო-, მეტა- და პარამონონიტრიტო ნაწარმებთან. იწ სპექტრალური მონაცემებით ყველა კომპლექსში ძირითადად I ტიპის მეტალციკლები მიიღება. ასევე მიღებული იქნა მანგანუმის(II), რკინის(II), კობალტის(II), ნიკელის(II), თუთიის(II) კადმიუმის(II), ტყვიის(II) და კომპლექსური ნაერთები ფორმილჰიდრაზიდებთან. იწ სპექტრული მონაცემებით მტკიცდება, რომ ფორმილჰიდრაზი ყველა მიღებულ კომპლექსში ბიდენტატურია, არსებობს ამიდური ტაუტომერული ფორმით და წარმოქმნის I ტიპის მეტალციკლებს. ლიტერატურულ მონაცემებთან შეჯერებით გამოთქმულია მოსაზრება, რომ ალიფატური რიგის უმარტივესი ჰიდრაზიდებისათვის (ფორმილჰიდრაზიდი, აცილჰიდრაზიდი) II ტიპის მეტალციკლების წარმოქმნა არ არის ტიპიური, ხოლო არომატული რიგის ჰიდრაზიდები (ბენზოილჰიდრაზიდი) პირობებისაგან დამოკიდებულებით მეტალთა მარილებთან რეაქციებში წარმოქმნიან როგორც I, ისე II ტიპის მეტალციკლებს, რაც შეიძლება დაკავშირებული იყოს არომატული რადიკალის უნართან მოახდინოს იმიდური ტაუტომერული ფორმის სტაბილიზაცია [114-116].

თავი 2. ექსპერიმენტული მონაცემების განსჯა

2.1. ფეროცენ- და ადამანტანშემცველი ჰიდროქსიაცეტილენები

ფეროცენის ნაწარმები ხასიათდებიან ბიოლოგიური აქტიურობის ფართო სპექტრით [1-4,117-120]. აღსანიშნავია, რომ ადამანტანებიც ასევე გამოირჩევიან უნიკალური ფარმაკოლოგიური თვისებებით [10-16]. აღმოჩნდა, რომ ადამანტანის ლიპოფილური რადიკალის შეყვანა ცნობილი ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთების მოლეკულებში ხშირ შემთხვევაში იწვევს პრეპარატის ტოქსიკურობის შემცირებას და ფარმაკოლოგიური მოქმედების გაძლიერებას, რაც აიხსნება ადამანტილის რადიკალის იმუნოტროპული და მემბრანოტროპული მოქმედებით [11-12]. ამ თვისებების გამო განხორციელებულ იქნა სხვადასხვა ჯგუფის პრეპარატების, მათ შორის ანტიბიოტიკების, გლიკოზიდების, ნეიროლეპტიკების, სტეროიდების და სხვათა მოდიფიცირება მათი ადამანტილირების ან ადამანტოილირების რეაქციით, დადებითი შედეგებით [11,12,15,16].

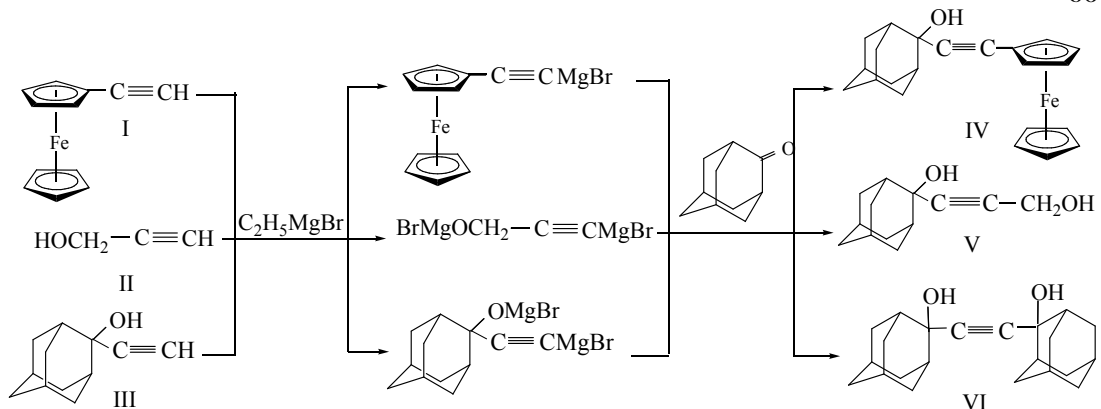
ბიოლოგიური აქტიურობის შესწავლის მიზნით, სინთეზირებულ იქნა ფეროცენშემცველი დიჰიდროქსიაცეტილენური ნაერთები [3,4,117-119]. დადგენილ იქნა ზოგიერთი წარმომადგენლის ანტიჟანგვითი, ანტიბაქტერიული და ანტიკანცეროგენული მოქმედება. აღმოჩნდა, რომ 1-ფეროცენილ-1-ფენილ-1,4-დიჰიდროქსი-2-ბუტინი Fe-A ამჟღავნებს ანტიკანცეროგენულ მოქმედებას. კანცეროგენის აპლიკაციის მომენტში სისხლში Fe-A-ს არსებობა ხელს უშლის ავთვისებიან სიმსივნის ტრანსფორმაციას და ასევე, გავლენას ახდენს უჯრედულ კულტურაში ადამიანის ლიმფოციტების მიტოზურ ინდექსზე. მოწოდებულია პრეპარატის ანტიკანცეროგენული მოქმედების სავარაუდო მექანიზმი [3].

ზემოაღნიშნულის გათვალისწინებით, პერსპექტიულად მივიჩნით 1,1^I-ბის-(1-ფენილ-1,4-დიჰიდროქსი-2-ბუტინილ)ფეროცენის, Fe-A-ს პროტოტიპების ადამანტანის და ფეროცენის ერთდროულად შემცველი აცეტილენური რიგის ჰიდროქსინაწარმების სინთეზი და ზოგიერთი გარდაქმნა, მიღებული ნაერთების შედარებითი ბიოლოგიური აქტიურობის შესწავლის მიზნით.

2.1.1. ფეროცენ- და ადამანტანშემცველი ჰიდროქსიაცეტილენების სინთეზი და რადიკალის გავლენის შესწავლა

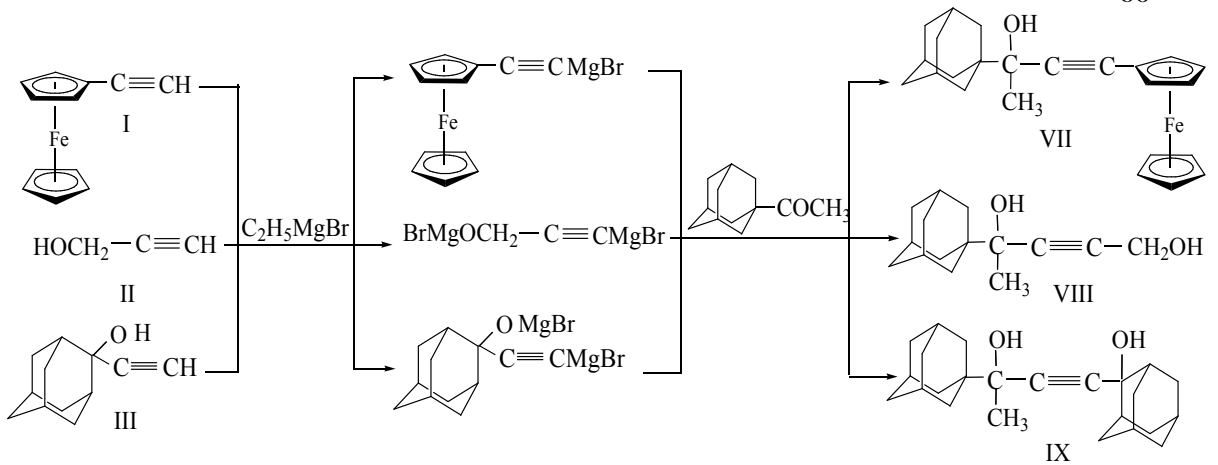
ჩატარებულ იქნა ეთინილფეროცენის (I), პროპარგილის სპირტის (II), 2-ჰიდროქსი-2-ეთინილადამანტანის (III) კონდენსაციის რეაქციები ადამანტანისა და ფეროცენის რიგის კეტონებთან (სქემა 1,2,3).

სქემა 1

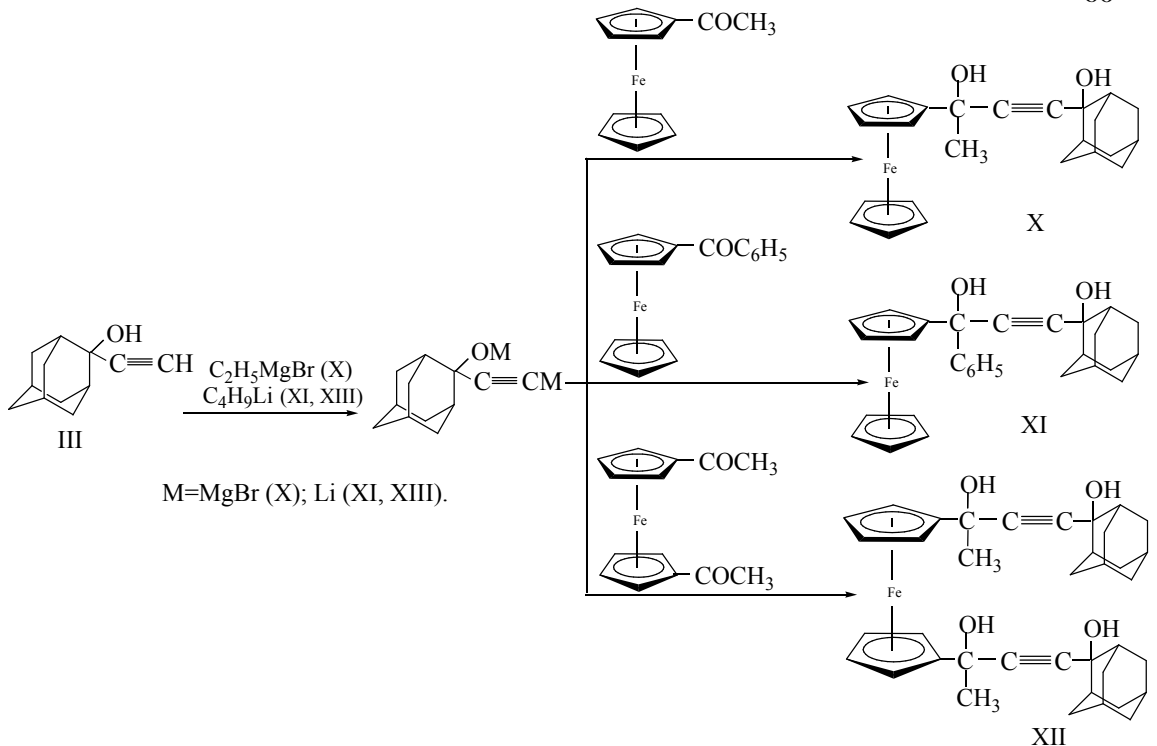


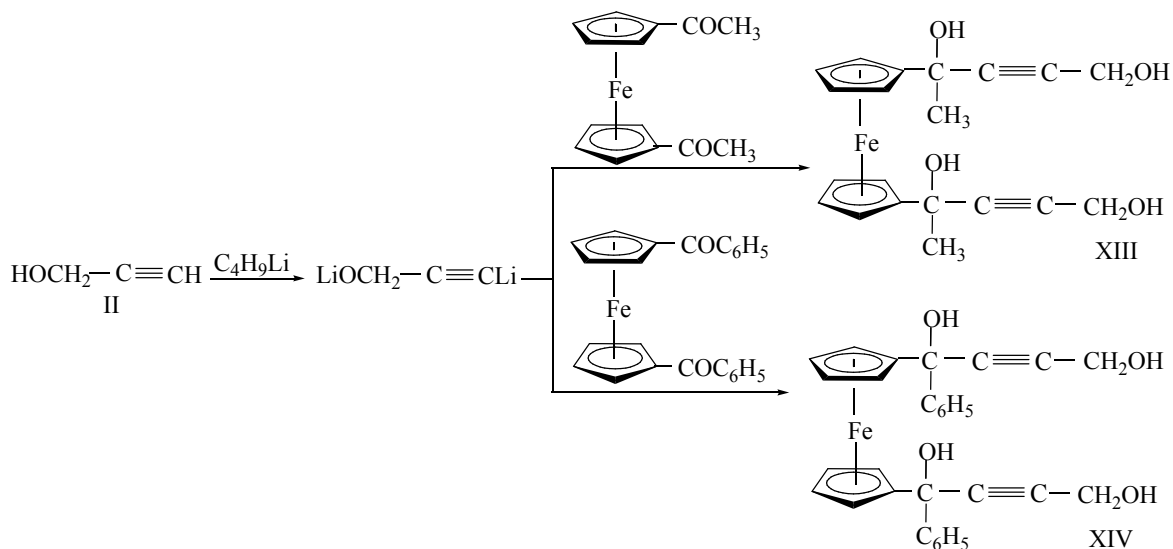
საწყის ეტაპზე მიღებულ იქნა ეთინილფეროცენის (I), პროპარგილის სპირტის (II), 2-ჰიდროქსი-2-ეთინილადამანტანის (III) მაგნიუმბრომწარმოებულები ეთილბრომიდის გამოყენებით აბსოლუტური ეთერის არეში; მიღებული ნაერთების კონდენსაციის რეაქციები ჩავატარეთ ადამანტანონთან მორეაგირე კომპონენტების 2:1 თანაფარდობით ოთახის ტემპერატურაზე, მუდმივი მორევის პირობებში. შესაბამისი სპირტები 2-ჰიდროქსი-2-ფეროცენილეთინილადამანტანი (IV), 2-ჰიდროქსი-2-(1-ჰიდროქსიპროპინილ)ადამანტანი (V) და ბის(2-ჰიდროქსი-2-ადამანტილ)აცეტილენი (VI) წარმოიქმნა 2.5სთ განმავლობაში (სქემა 1). ანალოგიურად ჩავატარეთ ეთინილფეროცენის, პროპარგილის სპირტის, 2-ჰიდროქსი-2-ეთინილადამანტანის მაგნიუმბრომწარმოებულების კონდენსაციის რეაქცია აცეტილადამანტანთან, აბსოლუტურ ტკვ და დიეთილის ეთერის არეში 1-ფეროცენილ-3-(1-ადამანტილ)-3-ჰიდროქსიბუტინ (VII), 4-ადამანტილ-1,4-დიჰიდროქსიოქსიპენტინ-2 (VIII) და 1-(2-ჰიდროქსი-2-ადამანტილ)-3-ჰიდროქსი-3-(ადამანტილ-1)ბუტინის (IX) 50-55% გამოსავლიანობებით (სქემა 2).

სქემა 2



სქემა 3





კვლევის შედეგად დადგენილ იქნა, რომ ნაერთების I-III მაგნიუმბრომწარმოებულები ნუკლეოფილური გამსხნელების (ეთერი, ტპვ) არეში ადვილად შედიან რეაქციაში ადამანტანონთან და აცეტილადამანტანთან, უფრო ძნელად აცეტილ და დიაცეტილფეროცენტანს; ბენზოილ- და დიბენზოილფეროცენტან რეაქცია არ მიმდინარეობს, ხოლო ნაერთების I-III ლითიუმნაწარმოების გამოყენებით მიიღება შესაბამისი ჰიდროქსინაერთები კარგი გამოსავლიანობით.

ეთინილფეროცენტანის (I) მაგნიუმბრომწარმოებულის ურთიერთქმედებით რეაქცია ადამანტანონთან და აცეტილადამანტანთან მიმდინარეობს 50% და 55% გამოსავლიანობით. აღმოჩნდა, რომ წარმოიქმნება ასევე თანამდე პროდუქტი დიფეროცენილდიაცეტილენი. დადგენილია, რომ დიმერიზაცია მიმდინარეობს ეთინილფეროცენტანის მაგნიუმბრომწარმოებულის მომზადებისას ოთახის ტემპერატურაზე ჰელიუმის არეში.

2-ჰიდროქსი-2-ეთინილადამანტანის დიმაგნიუმბრომწარმოებულის კონდენსაცია აცეტილფეროცენტან მიმდინარეობს შესაბამისი კარბინოლის 76% გამოსავლიანობით ეთერ-ბენზოლის არეში, ხოლო რეაქცია დიაცეტილფეროცენტან მიმდინარეობს რთულად, ადგილი აქვს შუალედური პროდუქტის (ერთ კარბინოლის ჯგუფთან), ასევე არაიდენტიფიცირებული მაღალი R_F-ის მქონე ნაერთის წარმოქმნას, ხოლო ძირითადი პროდუქტი მიიღება დაბალი გამოსავლიანობით (სქემა 3,4) [121-125]

იწ სპექტრების და ელემენტური ანალიზის მონაცემები ადასტურებენ სინთეზირებული ნაერთების აგებულებას და შედგენილობას [121-123].

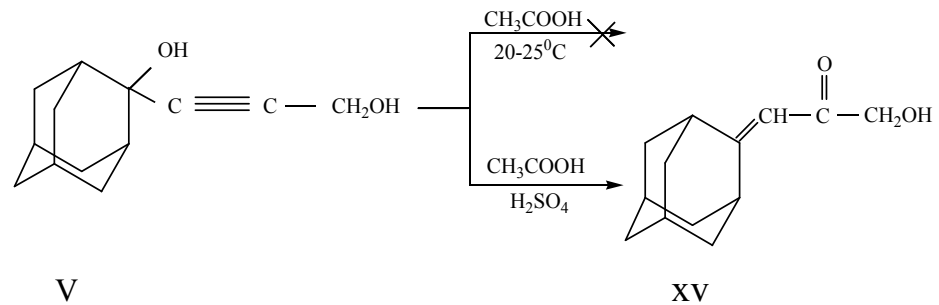
ნაერთების ეთინილფეროცენტანის, პროპარგილის სპირტის, 2-ჰიდროქსი-2-ეთინილადამანტანის მახასიათებელი შთანთქმის ზოლები იწ სპექტრებში მდებარეობს 3310-3300 სმ⁻¹ (≡C-H), და 2100-2090 სმ⁻¹ (-C≡CH) უბანში, ხოლო კეტონების სპექტრებში 1720-1660 სმ⁻¹ (>C=O). აღნიშნული შთანთქმის ზოლები არ შეიმჩნევა კონდენსაციის პროდუქტებში: 2-ჰიდროქსი-2-ფეროცენილეთინილადამანტანი (IV), 2-ჰიდროქსი-2-(1-ოქსიპროპინილ)ადამანტანი(V), ბის(2-ჰიდროქსი-2-ადამანტილ)აცეტილენი (VI), 1-ფეროცენილ-3-(1-ადამანტილ)-3-ჰიდროქსიბუტინი (VII), 4-ადამანტილ-1,4-დიჰიდროქსიპენტინ-2 (VIII), 1(2-ჰიდროქსი-2-ადამან-

ტილ)-3-ჰიდროქსი-3-(ადამანტილ-1)ბუტინი (IX), 1-(2-ჰიდროქსი-2-ადამანტილ)-ფეროცენილბუტინი (X), 1-ფეროცენილ-1-ფენილ-3-(2-ჰიდროქსი-2-ადამანტილ)-პროპინი (XI), 1,1'-ბის-(2-ჰიდროქსი-2-ადამანტილ)-ფეროცენილბუტინი (XII), 1,1'-ბის-(1,4-დიჰიდროქსიფეროცენილპენტინ-2) (XIII), 1,1'-ბის-(1-ფენილ, 1,4-დიჰიდროქსი-2-ბუტინილ)ფეროცენი (XIV). იწ სპექტრებში არის მახასიათებელი შთანთქმის ზოლები 3600-3200 სმ⁻¹ (OH), 3000-2830, 1460, 1355, 1103, 770 სმ⁻¹ (C-H ადამანტილ, ალკილ), 2260-2220 სმ⁻¹ (C≡C-დიანაცვლებული), ხოლო - IV, VII, X-XIV 3120-3030 სმ⁻¹ (C-H არომატული).

2.1.2. სინთეზირებული აცეტილენური რიგის სპირტების ანიონოტროპიული გადაჯგუფება

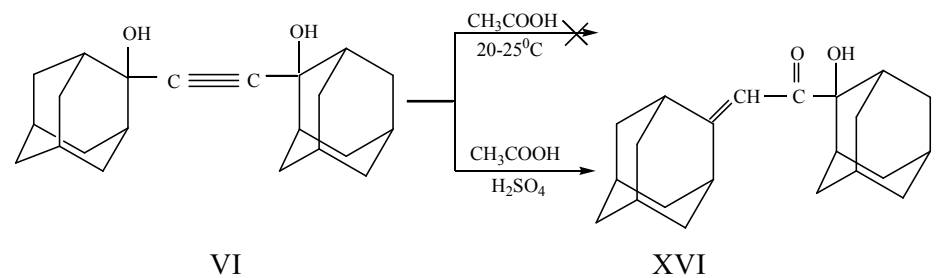
ცნობილია, რომ აცეტილენური რიგის სპირტები განიცდიან გადაჯგუფებას მუავა კატალიზატორების თანაობისას. აღმოჩნდა, რომ ნაერთი 2-ჰიდროქსი-2-(1-ოქსიპროპინილ)ადამანტანი (V), ყინულოვანი ძმარმუავას არეში ოთახის ტემპერატურაზე 30 წთ განმავლობაში გადაჯგუფდება 1-ოქსო-1-ჰიდროქსიმეთილ-2-ადამანტილიდენეთანის (XV) წარმოქმნით; მიღებული ნაერთის გამოყოფის მიზნით სარეაქციო ნარევი დავშალეთ, გამოყვავით, მივიღეთ მოყავისფრო კრისტალები 80% გამოსავლიანობით (სქემა 5)[121].

სქემა 5



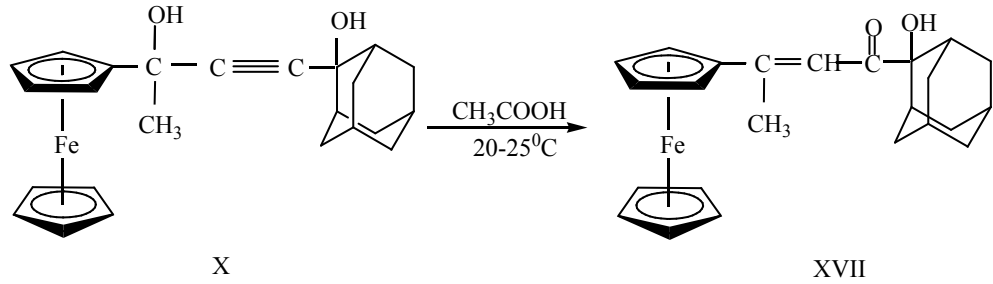
განსხვავებით V ნაერთისგან, ბის(2-ჰიდროქსი-2-ადამანტილ)აცეტილენი (VI) ყინულოვანი ძმარმუავას არეში ოთახის ტემპერატურაზე არ გადაჯგუფდა, ხოლო, გოგირდმუავას დამატებისას გარდაიქმნა უჯერ კეტონოსპირტად, 1-ოქსო-1-(2-ჰიდროქსი-2-ადამანტილ)-2-ადამანტილიდენეთანის (XVI) წარმოქმნით (სქემა 6). გადაჯგუფებაზე მეტყველებს იწ სპექტრში წარმოქმნილი შთანთქმის ზოლები: 1740, 1665, 1610 სმ⁻¹ (>C = C - C = O) [121].

სქემა 6



1-(2-ჰიდროქსი-2-ადამანტილ)-3-ფეროცენილბუტინი (X) ეინულოვან მმარმუა-ვაში ოთახის ტემპერატურაზე განიცდის გადაჯგუფებას 1-ოქსო-1-(2-ჰიდროქსი-2-ადამანტილ)-3-ფეროცენილბუტენის (XVII) ნაერთის წარმოქმნით (სქემა 7). მნიშვნელოვანია ის ფაქტი, რომ ნაერთი X შეიცავს ორ ჰიდროქსილის ჯგუფს, რომელთაგან რბილ პირობებში გადაჯგუფებას განიცდის მხოლოდ ფეროცენის ბირთვთან α მდგომარეოვაში არსებული ჰიდროქსილის ჯგუფი, ხოლო ადამანტანის ბირთვთან მდგომი ჰიდროქსილის ჯგუფი ამ პირობებში ინერტული რჩება.

სქემა 7

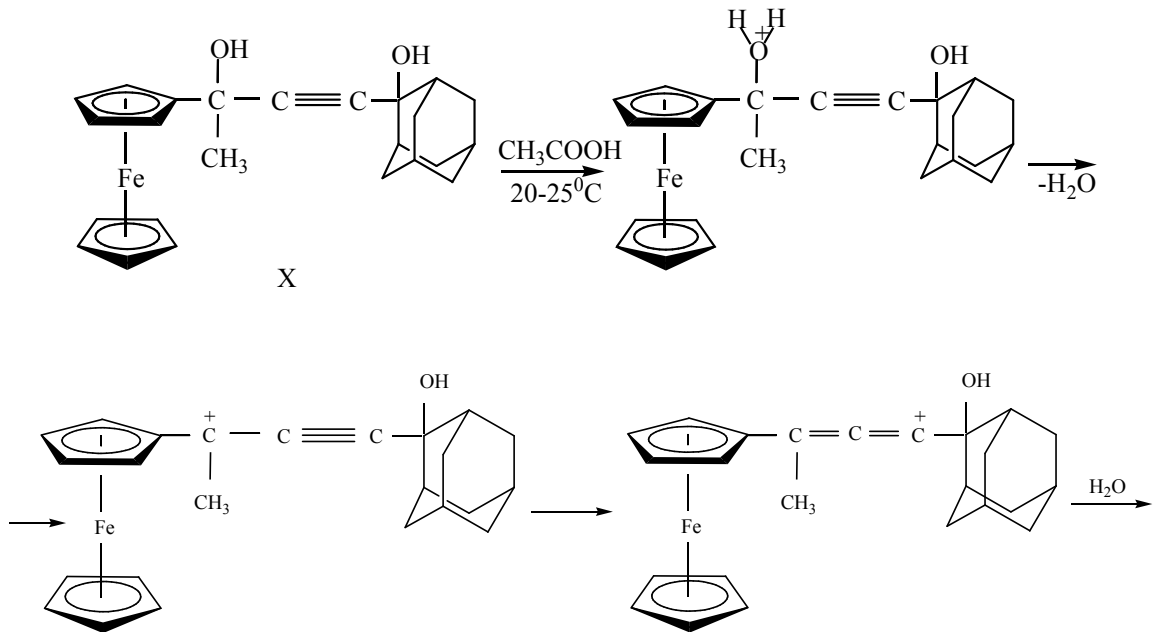


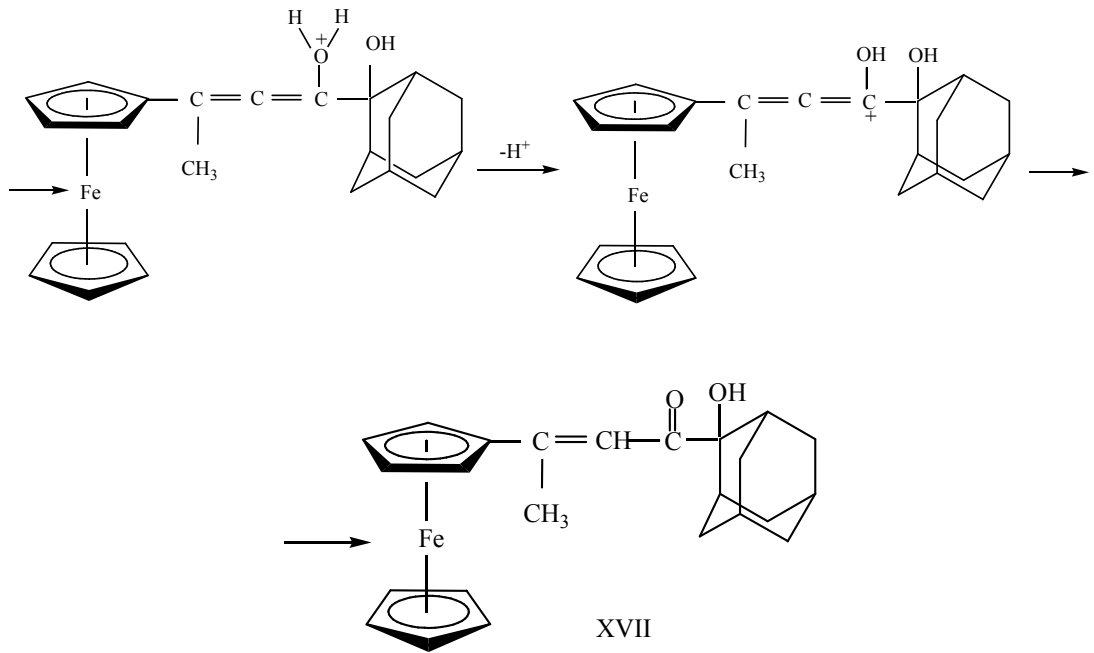
მნიშვნელოვანია ის ფაქტი, რომ ნაერთი X შეიცავს ორ ჰიდროქსილის ჯგუფს, რომელთაგან რბილ პირობებში, გადაჯგუფებას განიცდის მხოლოდ ფეროცენის ბირთვთან α მდგომარეოვაში არსებული ჰიდროქსილის ჯგუფი, ხოლო ადამანტანის ბირთვთან მდგომი ჰიდროქსილის ჯგუფი ამ პირობებში არ გადაჯგუფდა [121].

მოწოდებულია გადაჯგუფების სავარაუდო მექანიზმი (სქემა 8).

სქემა 8

1-(2-ჰიდროქსი-2-ადამანტილ)-3-ჰიდროქსი-3-ფეროცენილბუტინის (X) ანიონოტროპული გადაჯგუფების სავარაუდო მექანიზმი

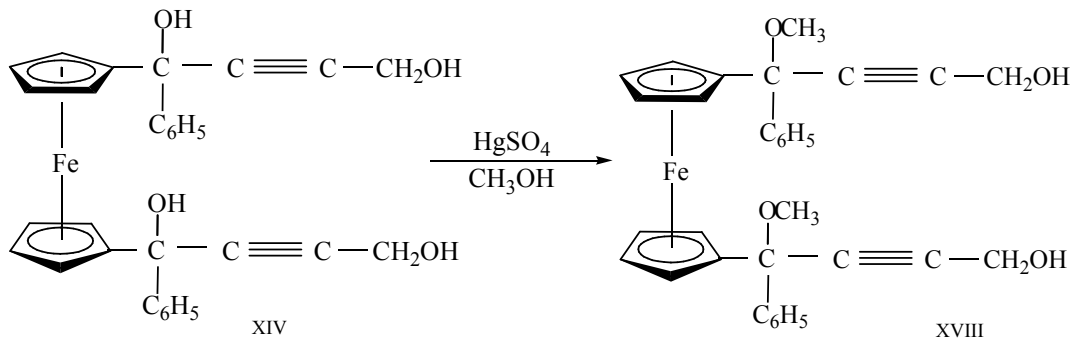




1,1'-ბის-(1-ფენილ-1,4-დიჰიდროქსი-2-ბუტინილ)ფეროცენის (XIV) გადაჯგუფება მეთილის სპირტში HgSO₄-ის თანდასწრებით

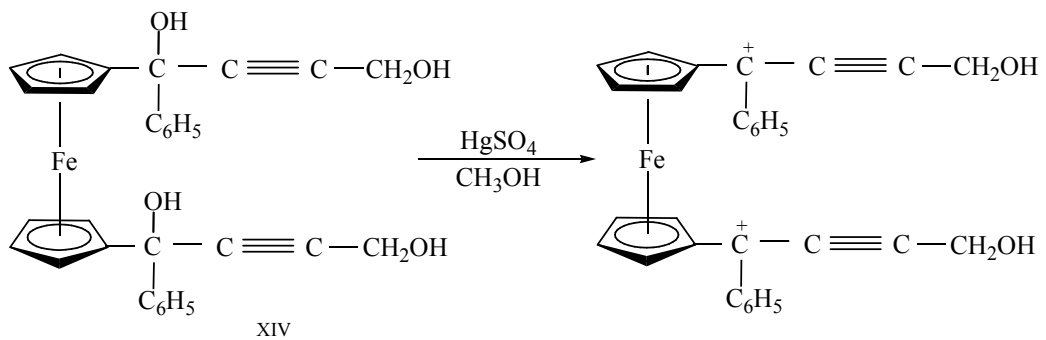
შესწავლილია 1,1'-ბის-(1-ფენილ-1,4-დიჰიდროქსი-2-ბუტინილ)ფეროცენის (XIV) გადაჯგუფება აბსოლუტური ტკფ არეში მეთილის სპირტის თანაობისას კატალიზატორ HgSO₄-ის გამოყენებით პროდუქტის 85% გამოსავლიანობით (სქემა 9) [121]. სავარაუდო მექანიზმი მოცემლია სქემა 10.

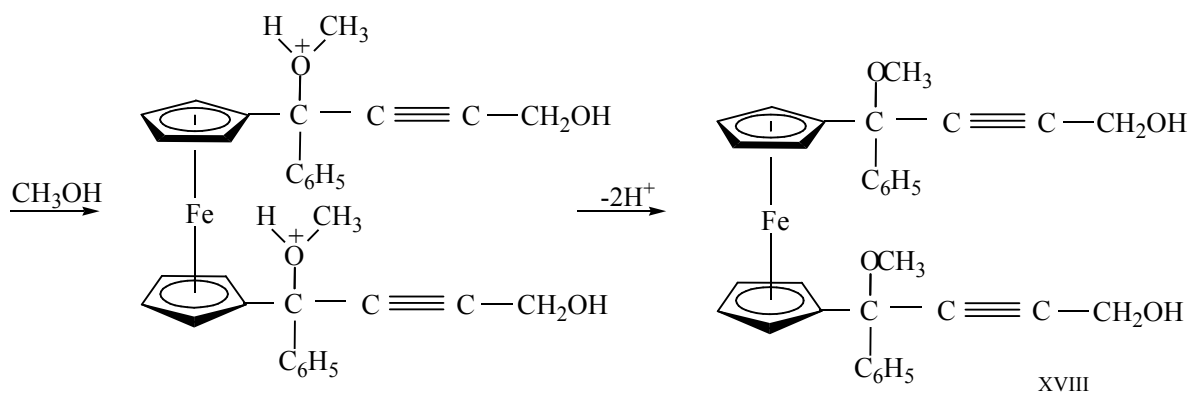
სქემა 9



სქემა 10

1,1'-ბის-(1-ფენილ-1,4-დიჰიდროქსი-2-ბუტინილ)ფეროცენის (XIV) გადაჯგუფების სავარაუდო მექანიზმი



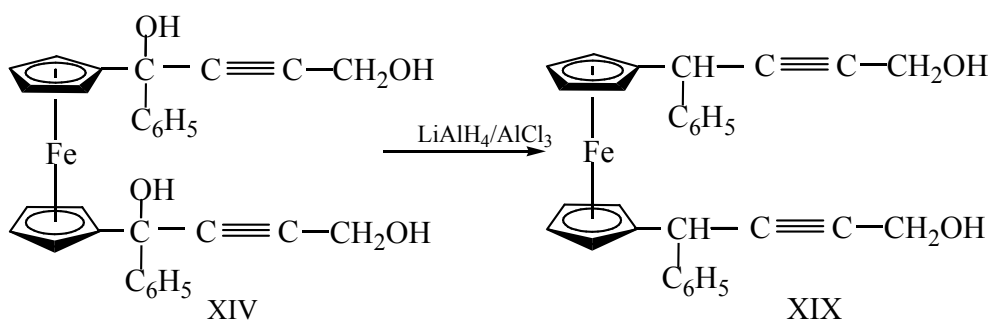


რეაქციის შედეგად მიღებულ იქნა მესამადი ჰიდროქსიდის მეთილირების პროდუქტი XVIII, რომლის იწ სპექტრი შეიცავს შთანთქმის ზოლებს 2255 სმ⁻¹ (C≡C) და 1023, 1075 სმ⁻¹ (C-O-C) [121].

1,1'-ბის(1-ფენილ-1,4-დიჰიდროქსი-2-ბუტინილ)ფეროცენის აღდგენა კომპლექსით LiAlH₄/AlCl₃

ლიტერატურაში ცნობილია აცეტილენური რიგის სპირტების აღდგენა [39]. ჩვენს მიერ განხორციელებულია 1,1'-ბის(1-ფენილ-1,4-დიოქსი-2-ბუტინილ)ფეროცენის (XIV) აღდგენა კომპლექსით LiAlH₄/AlCl₃. რეაქცია მიმდინარეობს სწრაფად მესამადი ჰიდროქსიდის აღდგენით და შესაბამისი დიაცეტილენური რიგის ორატომიანი სპირტის XIX წარმოქმნით (სქემა 11) [121]:

სქემა 11



კვლევის შედეგები გვიჩვენებენ, რომ ჰიდროქსიდის ჯგუფი ფეროცენის ბირთვთან α-მდგომარეობაში ადვილად განიცდის როგორც გადაჯგუფებას, ასევე აღდგენას ადამანტანის ბირთვთან მდგომი, რაც ადასტურებს მოსაზრებას, რომ ფეროცენის ბირთვთან α-კარბკატიონის სტაბილიზაციაში მონაწილეობას იღებს რკინის ატომიც [121,126].

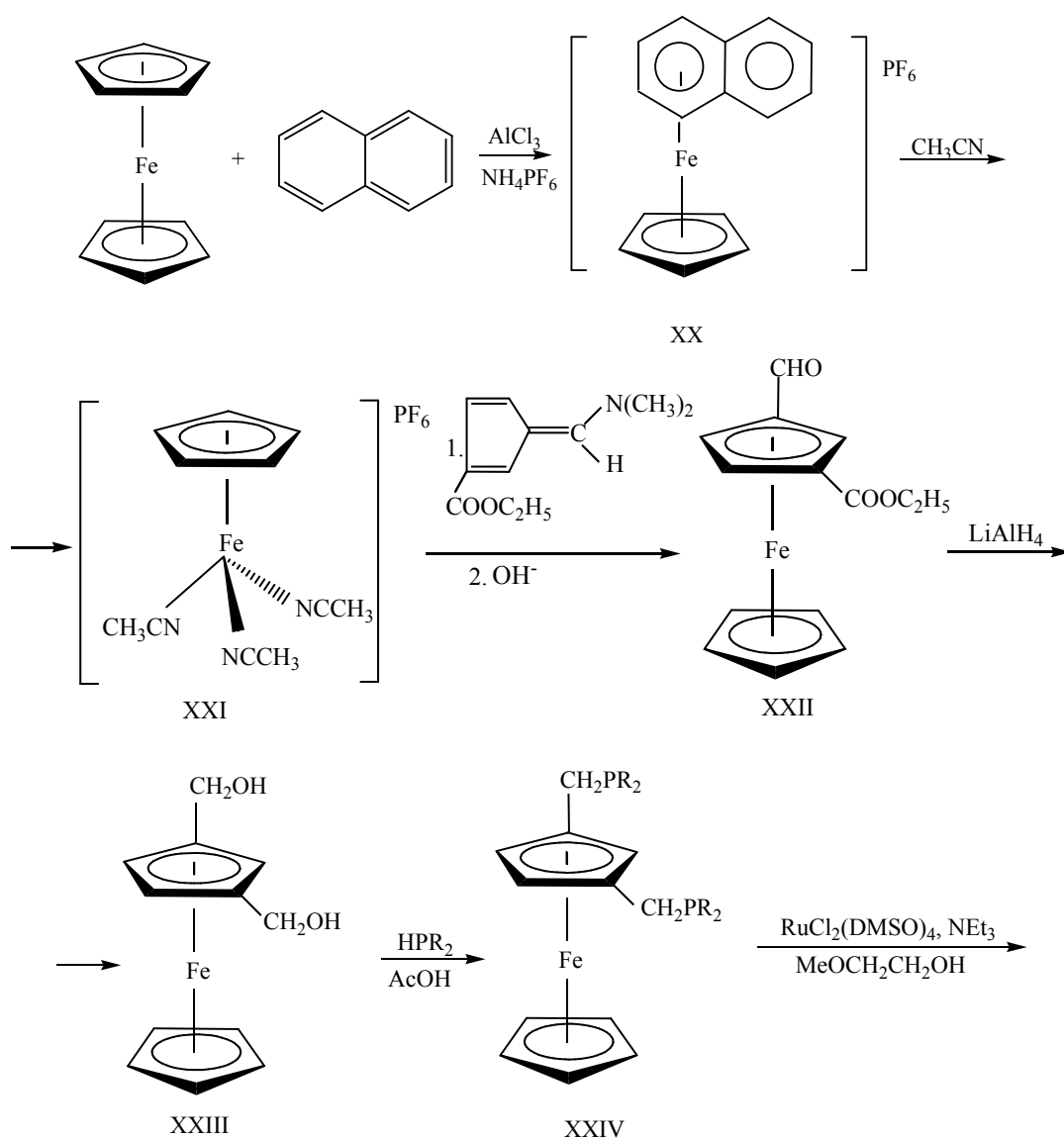
ნაერთები (V, VI, VIII, IX) სინთეზირებულ იქნა ცნობილი მეთოდების მიხედვით [41].

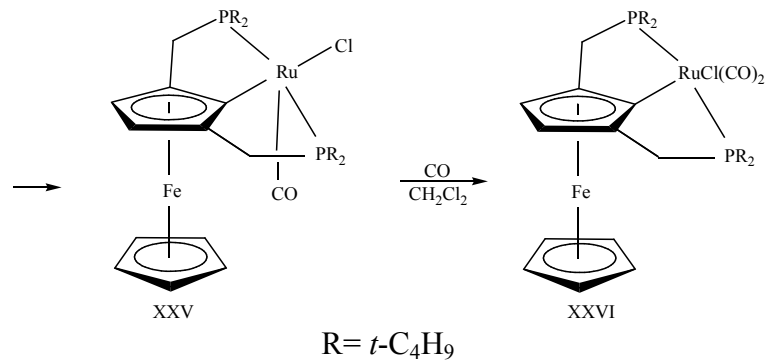
2.2. ფეროცენზე დაფუძნებული P,C,P პინსერული ლიგანდებისა და მათი ზოგიერთი რუთენიუმის კომპლექსის სინთეზი

P,C,P ტიპის პინსერული კომპლექსები წარმოადგენენ მრავალი ქიმიური რეაქციის აქტიურ კომპოგენურ კატალიზატორებს. მათი მეშვეობით შესაძლებელია C-H, C-C, N-H და სხვა ბმების აქტივაცია.

მეტალოცენებზე დაფუძნებული პინსერული ლიგანდების სინთეზი ემყარება 1,3-დიფუნქციონალურ ჩანაცვლებული ფეროცენების მიღებას. ფეროცენები ციკლოპენტადიენილის რგოლში ორი ჩანაცვლებული ფუნქციონალური ჯგუფით შესაძლებელია მიღებულ იქნას შესაბამისი ფულვენებიდან [127]. 1,3-მდგომარეობაში CH₂OH ჯგუფების შემცველი ნაერთები სინთეზირებულ იქნა შემდეგი სქემის (12) მიხედვით [127,128]:

სქემა 12





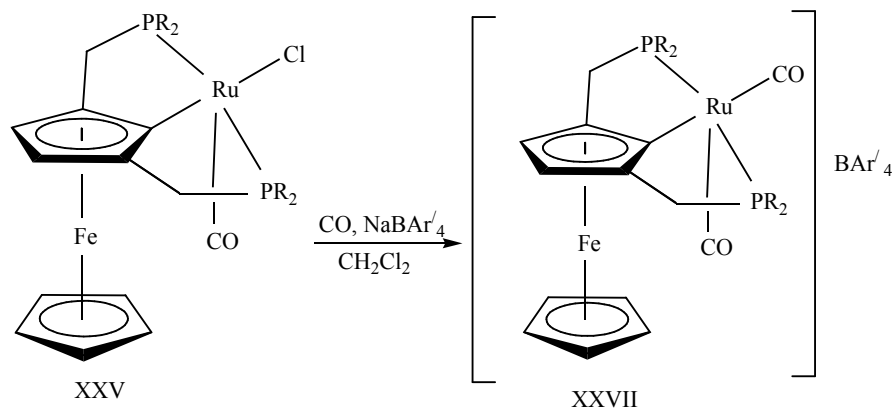
მიღებული ფეროცენზე დაფუძნებული პირველი რუთენიუმის კომპლექსი დახასიათებულ იქნა ბმრ, იწ სპექტროსკოპიის მეთოდებით და ელემენტური ანალიზით. ^{31}P ბმრ სპექტრი შეიცავს ორ ექვივალენტურ ფოსფორის ბირთვის სინგლეტურ სიგნალს 83.06 მნ. ^1H ბმრ სპექტრში ციკლოპენტადიენილის წყალბადის ბირთვების ორი სინგლეტური სიგნალი შეინიშნება, δ 4.05 (5H) და 4.32 (2H) მნ. იწ სპექტრში შეინიშნება კარბონილის ჯგუფის 1914 სმ^{-1} ინტენსიური შთანთქმის ზოლი. CO ლიგანდის წყარო უნდა იყოს გამხსნელი. ცნობილია, რომ პლატინის ჯგუფის მეტალები ადვილად მოხლეჩენ CO-ს პირველადი სპირტებიდან [59]. მიღებული ნეიტრალური კომპლექსის სტრუქტურა დადგენილ იქნა რენტგენოსტრუქტურული კვლევის მონაცემებით. ძირითადი ატომთაშორისი მანძილები და კუთხეები მოცემულია ცხრილში (1). რუთენიუმის კომპლექსს გააჩნია ტეტრაგონალურ-პირამიდული გარემოცვა აპიკალური CO ლიგანდით, რომელსაც უკავია ენდო-მდგომარეობა ფეროცენის ჯგუფის მიმართ. P(1)-Ru(1)-P(2) ატომებს შორის კუთხე უდრის $155.92(4)^\circ$ [128].

მონოკარბონილური კომპლექსი $\text{RuCl}(\text{CO})[\text{t-BuP,C,P}^{\text{Fe}}]$ (XXV) ელექტრონულად გაუჯერებელია, ამიტომ იერთებს CO მოლეკულას ოქტაედრული დიკარბონილური კომპლექსის $\text{RuCl}(\text{CO})_2[\text{t-BuP,C,P}^{\text{Fe}}]$ (XXVI) წარმოქმნით. რეაქცია ტარდება CO-ს ნაკადის ბარბოტირებით მონოკარბონილური კომპლექსის ხსნარში.

დიკარბონილური კომპლექსი $\text{RuCl}(\text{CO})_2[\text{t-BuP,C,P}^{\text{Fe}}]$ დახასიათებულია ბმრ (^1H , ^{13}C , ^{31}P) და იწ სპექტრებით. კომპლექსი საკმაოდ ლაბილურია და ადვილად კარგავს CO მოლეკულას [128].

მონოკარბონილურ კომპლექსის ნატრიუმის ტეტრაარილბორატის NaBAR'_4 ($\text{Ar}' = 3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$) მოქმედებით CO თანაობისას მიღებულ იქნა კატიონური პინსერული კომპლექსი (XXVII) (სქემა 13).

სქემა 13



სინთეზირებული კატიონური კომპლექსის სტრუქტურა დადგენილია იწ, ბმრ და რენტგენოსტრუქტურული კვლევის მეთოდებით [128].

ამრიგად, ფეროცენის საფუძველზე პირველად სინთეზირებულია რუთენიუმის როგორც ნეიტრალური, ასევე კატიონური პინსერული კომპლექსები.

კატიონური კომპლექსის რენტგენოსტრუქტურული კვლევის მონაცემები მოცემულია ცხრილი 1.

ცხრილი 1

{RuCl(CO)₂[^t-BuP,C,P^{Fe}]}BAR₄ (XXVII) კატიონური კომპლექსის რენტგენოსტრუქტურული კვლევის მონაცემები.

ბმის სიგრძეები d/Å		კუთხის ზომები ∠/deg	
Ru(1)—C(1)	2.047(3)	C(29)—Ru(1)—C(30)	94.06(11)
Ru(1)—C(29)	1.978(3)	P(2)—Ru(1)—P(1)	155.08(3)
Ru(1)—C(30)	1.816(3)	C(1)—Ru(1)—C(29)	174.31(10)
Ru(1)—P(1)	2.3936(9)	C(1)—Ru(1)—C(30)	91.24(11)
Ru(1)—P(2)	2.4288(9)		

2.3. აცეტონიტრილ ლიგანდის შემცველი რენიუმის კარბონილ კომპლექსების მიღების ზოგიერთი საკითხი

ლიტერატურაში აღწერილი მეთოდებით აცეტონიტრილ ლიგანდის შემცველი რენიუმის კარბონილ კომპლექსების სინთეზი დიდი რაოდენობით აცეტონიტრილს მოითხოვს. გარდა ამისა, ყველა ლიტერატურულ წყაროში სინთეზები მცირე რაოდენობის რეაგენტებით ტარდება (0.5 ÷ 3 მმოლი) და შესაბამისად მცირე რაოდენობის პროდუქტი მიიღება. მაშასადამე, ამ მეთოდების რეალიზაციისას დიდი რაოდენობით აცეტონიტრილი, აღსორბენტი და ელუენტი იხარჯება; ამავე დროს, მინარევების შემცველობა სხვადასხვა ექსპერიმენტში მიღებულ პროდუქტში განსხვავებულია. აქედან გამომდინარე, ჩვენს მიზანს წარმოადგენდა აცეტონიტრილ ლიგანდის შემცველი დირენიუმის კარბონილ კომპლექსების სინთეზის ისეთი პრეპარატიული მეთოდების შემუშავება, რომლებიც შესაძლებელს გახდიდა ერთი სინთეზის ფარგლებში 6÷10გ Re₂(CO)₉(CH₃CN) და Re₂(CO)₈(CH₃CN)₂ მიღებულიყო, რაც საშუალებას მოგვცემდა შემდგომ მეტალორგანულ სინთეზებში ერთჯერადად მიღებული კომპლექსები გამოგვეყენებინა. ჩვენს მიერ შემუშავებულ მეთოდს საფუძველად დაედო ლიტერატურული წყარო [62], რომელშიც მიზნობრივ პროდუქტებს ღებულობენ აცეტონიტრილში, რომელიც ერთდროულად გამოიყენება როგორც გამხსნელი და რეაგენტი.

Re₂(CO)₁₀ - (CH₃)₃NO - CH₃CN სისტემაში რეაქცია ოთახის ტემპერატურაზე~10 წუთში მთავრდება. რეაქციის დასრულების შემდეგ სარეაქციო არე ძირითადად Re₂(CO)₈(CH₃CN)₂ და CH₃CN შეიცავს. ასევე, ხსნარში არის (CH₃)₃NO, რომელიც მცირე სიჭარბითაა აღებული (Re₂(CO)₁₀ : (CH₃)₃NO = 1 : 2.05) და რეაქციის შედეგად წარმოქმნილი (CH₃)₃N, რომელიც სარეაქციო არეში არგონის ბარბატირებისას ნაწილობრივ გამოიდევნება სარეაქციო ხსნარიდან. ამგვარად, რეაქციის დასრულების შემდეგ, სარეაქციო არე მხოლოდ ძირითადი პროდუქტისა და აცეტონიტრილისაგან შედგება. ჩვენ შესაძლებლად ჩავთვალეთ ამ სისტემის ხელმეორედ გამოყენება და იგივე სინთეზის გამეორება მიღებული პროდუქტის Re₂(CO)₈(CH₃CN)₂ გამოყოფის გარეშე. დადგენილია, რომ სარეაქციო ხსნარში Re₂(CO)₁₀ და (CH₃)₃NO ახალი

ულუფების შეტანა არ იწვევს თანამდე პროცესებს და მხოლოდ ორჩანაცვლებული რენიუმის კარბონილის კომპლექსი წარმოიქმნება. სარეაქციო ნარევი ახალი ულუფის შეტანა 20 წთ-ის შემდეგ მოხდა სარეაქციო ნარევის ტემპერატურის უმნიშვნელო აწევისა (35°C) და არგონის ენერგიული ბარბატირების პირობებში. ცნობილ მეთოდთან [62] შედარებით, ჩვენს მიერ გამოყენებულია ორჯერ ნაკლები რაოდენობის აცეტონიტრილი და სარეაქციო არეში 3÷5 ჯერ მეტი დირენიუმის დეკაკარბონილია შეტანილი მიზნობრივი პროდუქტის გამოყოფის გარეშე. ამ მეთოდით შესაძლებელი გახდა ერთი ექსპერიმენტის პირობებში $6\div 10$ გ $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{CH}_3\text{CN})_2$ -ის მიღება (2,6- და 2,3-იზომერები თანაფარდობით 4:1).

დირენიუმის ერთჩანაცვლებული ნიტრილიანი კომპლექსის მიღება ჩვენს მიერ მოდიფიცირებული მეთოდიკით არის ჩატარებული. $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ -ს ხსნარს აცეტონიტრილში აწვეთებენ CH_3CN -ში გახსნილ ტრიმეთილამინოქსიდს. რეაქციის დასრულების შემდეგ სარეაქციო ნარევი მყარი კარბონილისა და ტრიმეთილამინოქსიდის ხსნარის შეტანა 5-ჯერ განხორციელდა, რის შედეგადაც $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{CH}_3\text{CN})$ 90%-იანი გამოსავლიანობით არის მიღებული.

შემუშავებულია 2,6-იზომერის გამოყოფის მეთოდი შედარებით მცირე რაოდენობის ადსორბენტით (100გ, ელუენტი - ბენზოლი). რეაქციაში გამოყენებული აცეტონიტრილი რეგენერაციის შემდეგ კვლავ იქნა გამოყენებული დირენიუმის აცეტონიტრილიანი კომპლექსის მისაღებად. ამრიგად, $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{CH}_3\text{CN})_2$ -ის სინთეზის ცნობილი მეთოდის ოპტიმიზაციით შესაძლებელი გახდა ერთი ექსპერიმენტის პირობებში პრეპარატიული რაოდენობა ($6\div 10$ გ) აცეტონიტრილიანი კომპლექსის მიღება.

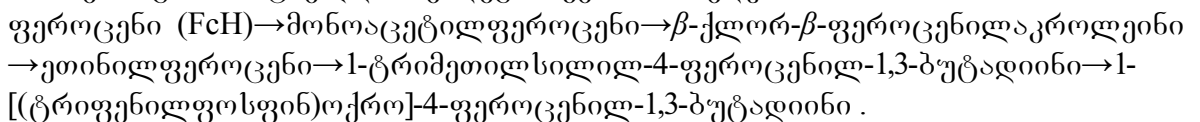
2.3.1. ფეროცენშემცველი ოქრო-რენიუმის ჰეტერომეტალური კლასტერების სინთეზი

ელექტრონის გადატანის პროცესების შესწავლა წარმოადგენს ქიმიისა და ბიოლოგიის ერთერთ მნიშვნელოვან საკითხს. დიდ ინტერესს იწვევს მოლეკულური ნაერთების მიღება ნანოზომის ელექტრონული და ოპტიკური მოწყობილობების შესაქმნელად [129]. ამ თვალსაზრისით ფრიად საინტერესოა რამოდენიმე მეტალის ატომის შემცველი ნაერთების - (კომპლექსები, კლასტერები და სხვ.) მიღება, რომლებიც ერთდროულად შეიცავენ როგორც მეტალ-მეტალ, ასევე მეტალ-ნახშირბადის (ან სხვა ელემენტის) ბმებს. შიდამოლეკულური ელექტრონული კომუნიკაცია ხშირად ხორციელდება ასევე σ -პოლიინილ ფრაგმენტების მეშვეობით, რომლებიც ასრულებენ გამტარის როლს მოლეკულაში. ამჟამად ინტენსიურად იკვლევენ M-C_n-M ჯაჭვების შემცველ ნაერთებს, სადაც C_n წარმოადგენს პოლიინილ ჯგუფს. შერეული ვალენტობის [Mixed-Valence (MV)] ნაერთები შეიძლება განვიხილოთ, როგორც მარტივი სისტემები ელექტროგამტარი მოდელების ტესტირებისათვის. ამ სისტემებში არსებით კომპონენტებს წარმოადგენენ ელექტრონის დონორი (D) და აქცეპტორი (A), რომლებიც დაკავშირებულია ხიდური (სპეისებური) ბმებით. ასევე საინტერესო შედეგებია მიღებული იმ სისტემებისათვის, რომლებიც მეტალ-მეტალ ხიდებს შეიცავენ. ფეროცენი ხასიათდება მაღალი შექცევადი რედოქს-თვისებებით და მდგრადი (+1/0) წყვილის გამო ის ხშირად გამოიყენება ელექტრონის გადატანის შესასწავლად [130-131].

უკანასკნელ წლებში დიდი ძალისხმევაა მიმართული ელექტრონული კომუნიკაციის შესასწავლად მეტალ-შემცველი ფრაგმენტებისა და კლასტერების მეშვეობით. ამ მიზნით, რედოქს-ცენტრებად ფეროცენილ ჯგუფებს იყენებენ და ხშირად, საწყისი ნაერთის როლს ასრულებს ეთინილფეროცენი. ეთინილფეროცენის რეაქციები ოსმიუმისა და რუთენიუმის კლასტერულ კარბონილებთან პირველად აღწერილია ა. ქორიძის მიერ 1987 და 1992 წლებში [67,129,130]. ამჟამად ცნობილია ორბირთვული და კლასტერული კომპლექსების დიდი რიცხვი ფეროცენილეთინილური ლიგანდით. თუმცა, ექვივალენტური ფეროცენილური ჯგუფების შემცველი მეტალური კლასტერების მაგალითები იშვიათია და მხოლოდ რამდენიმე მათგანია სტრუქტურულად დახასიათებული. კლასტერული ფრაგმენტების შემცველ მოლეკულურ ჩონჩხში ელექტრონის გადატანის დამადასტურებელი მაგალითები მცირეა და ორი ექვივალენტური ფეროცენილ ჯგუფების შემცველ ცნობილ კლასტერებში მეტალ-მეტალ სპეისერები არ ახდენენ ფეროცენის ერთეულებს შორის ეფექტურ ელექტრონულ კომუნიკაციას.

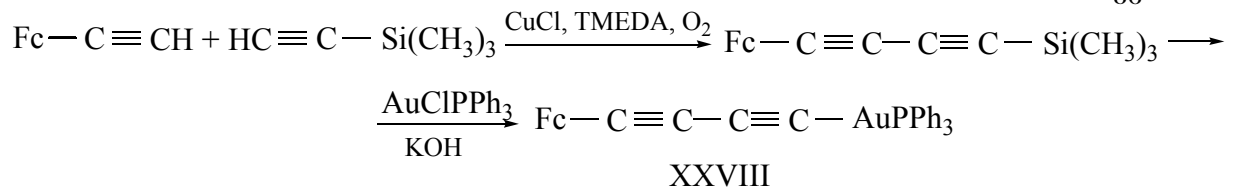
გარდამავალ მეტალთა კლასტერული კარბონილების ალკინური და ალკინილური (აცეტილენილური) ნაწარმები მეტალორგანულ ნაერთთა მნიშვნელოვან კლასს წარმოადგენს [67,129]. მათ მიმართ ინტერესი გამოწვეულია ნახშირწყალბადოვანი ლიგანდების მრავალმხრივი კოორდინაციის შესაძლებლობებით მეტალურ ჩონჩხთან და ლიგანდების უჩვეულო გარდაქმნებით. ეს გარდაქმნები მოიცავს უჯერი ნახშირწყალბადების ოლიგომერიზაციას, რომელსაც ზოგჯერ თან ახლავს CO ჯგუფთან შეუღლება და რაც განსაკუთრებით აღსანიშნავია, C-C და C-H ბმების წარმოქმნა და გაწყვეტა. ამ მხრივ ყველაზე მდიდარია რუთენიუმისა და ოსმიუმის ალკინურ და ალკინილურ ნაწარმების კლასტერების ქიმია. ამავე დროს, რენიუმის კლასტერების შესაბამისი ნაერთები ნაკლებადაა შესწავლილი.

ოქრო-რენიუმის ჰეტერომეტალური კლასტერების მისაღებად საწყისი ნივთიერებების - ეთინილფეროცენისა და ბუტადინილფეროცენის ნაწარმების სინთეზი განხორციელდა შემდეგი სქემის მიხედვით:



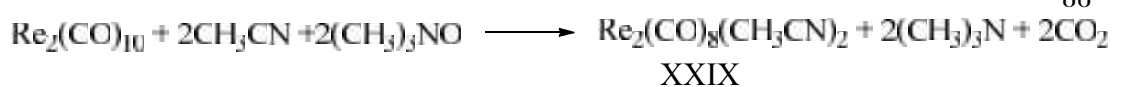
კომპლექსის Au(PPh₃)(C₄Fc) (XXVIII) სინთეზი განხორციელებულია სქემა 14-ის მიხედვით:

სქემა 14



დირენიუმის კარბონილის ბის-აცეტონიტრილიანი კომპლექსი XXVIII მიღებულია აცეტონიტრილში 25-35⁰C-ზე ტრიმეთილამინის ოქსიდის თანაობისას [135] (სქემა 15):

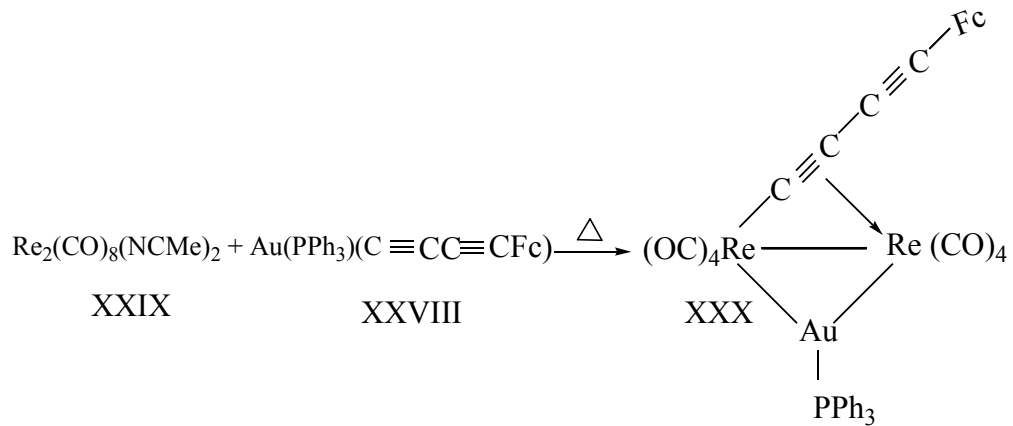
სქემა 15



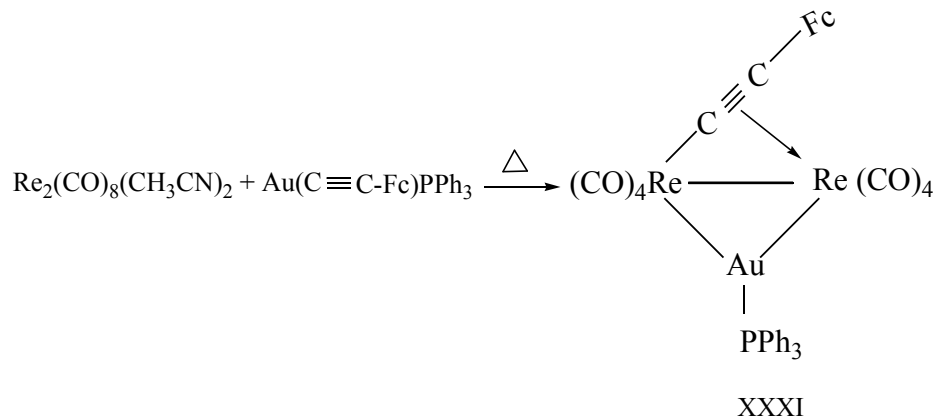
ოქროს ფეროცენილბუტადინილ ნაწარმის Au(PPh₃)(C₄Fc) (XXVIII) ურთიერთქმედებით კომპლექსთან Re₂(CO)₈(NCMe)₂ (XXIX) არომატული ნახშირწყალ-

ბადების არეში (ტოლუოლი, ეთილბენზოლი, ქსილოლი) 80-110°C წარმოიქმება ხიდური ფეროცენილბუტადინილის ლიგანდის შემცველი სამბირთვული დირენიუმ-ოქროს ჰეტერომეტალური კლასტერი XXX (სქემა 16) [132,133]:

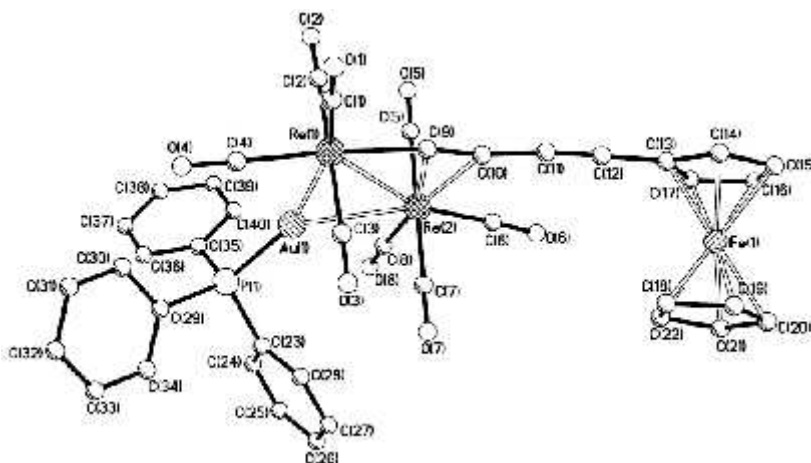
სქემა 16



კლასტერის XXX სპექტრალური მახასიათებლები ფეროცენილბუტადინილის კომპლექსის {Re₂(AuPPh₃)(μ-C₂Fc)(CO)₈} (XXXI), (სქემა 17) მსგავსია და მიუთითებს მათი აღნაგობის ერთგვარობაზე (XXXI კომპლექსის სპექტრალური სქემა 17



მონაცემები მოცემულია ექსპერიმენტულ ნაწილში [57]. პირველად კომპლექსი XXXI მიღებული და დახასიათებული იყო ა. ქორიძისა და თანამშრომლების მიერ [54,57]. კომპლექსის XXX ³¹P{¹H} ბმრ სპექტრში აღინიშნება ერთადერთი სიგნალი δ 81.7მ.ნ. ¹H ბმრ სპექტრში ფეროცენილის ჯგუფის რეზონანსული სიგნალებია δ 4.26 (t, J_{H-H}=1.7 Hz, 2H), 4.27(s, 5H) და 4.56 (t, J_{H-H}=1.7 Hz, 2H), ხოლო ტრიფენილფოსფინის სამი ფენილის ჯგუფის პროტონების მულტიპლეტი აღინიშნება 7.45-7.57მ.ნ. ველის არეში. დადგენილია, XXX კომპლექსთან ერთად დაბალი გამოსავლიანობით წარმოიქმნება მუქი-წითელი კლასტერი Re₄(AuPPh₃)(μ₄-C₂)(μ₃-C₂Fc)(NCMe)(CO)₁₃ (XXXII), რომელიც წარმოადგენს XXVIII-ის და XXIX რეაქციის მთავარ პროდუქტს. კომპლექსების XXX და XXXII სინთეზის პირობები ერთნაირია, მაგრამ მათი გამოსავლიანობა მნიშვნელოვნად განსხვავდება (შესაბამისად 77% და 30%). კომპლექსების XXX და XXXII აღნაგობა დამტკიცებულია მონოკრისტალის რენტგენოსტრუქტურული გამოკვლივით (ნახატი 1) [132-134].



კომპლექსის $\text{Re}_2\text{Au}(\text{PPh}_3)(\mu\text{-C}_4\text{Fc})(\text{CO})_8$ (XXX) მოლეკულური სტრუქტურა.

კომპლექსის XXX –ის ზოგიერთი კრისტალოგრაფიული პარამეტრი მოცემულია ცხრილში 2.

ცხრილი 2

$\text{Re}_2\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{C}_4\text{Fc})(\text{CO})_8$ (XXX) კომპლექსის ზოგიერთი კრისტალოგრაფიული პარამეტრი.

პარამეტრი		მახასიათებელი
მოლეკულური ფორმულა		$\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{PAuFeRe}_2$
მოლური მასა		1288.78
სინგონია		მონოკლინური
სივრცითი ჯგუფი		$\text{P2}_1/\text{c}$
ელემენტური უჯრედის პარამეტრი	a/Å	12.6585(6)
	b/Å	17.3929(7)
	c/Å	17.1033(8)
	α /გრად	90
	β /გრად	97.744(1)
	γ /გრად	90
ელემენტური უჯრედის მოცულობა, $\text{V}/\text{Å}^3$.		3731.3(3)
Z		4
რენტგენული სიმკვრივე, $d_{\text{გამო/გ.სმ}^{-3}}$		2.294
ბრეგის კუთხის მაქსიმალური მნიშვნელობა, $2\theta_{\text{მაქს/გრად}}$		58
დიფრაქტომეტრი		SMART APEX II
გამოსხივება		Mo-K α ($\lambda=0.71073$ Å)
შთანთქმის კოეფიციენტი, $\mu/\text{სმ}^{-1}$		108.63
დამოუკიდებელი არეკვლის რაოდენობა, (R_{int})		9885(0.0780)
R_1 (F არეკვლის მნიშვნელობა, $I > 2\sigma(I)$)		0.0331(7626)
wR_2 (F ² ყველა არეკვლა)		0.0668

რადგან ჩვენს მიზანს წარმოადგენდა ცნობილი [54] ბის-ფეროცენ-ალკინური კომპლექსის, $\text{Re}_4(\text{AuPPh}_3)_2(\mu_3\text{-C}_2\text{Fc})_2(\text{CO})_{12}$ (XXXIII) ბის-ფეროცენდი-ინული ანალოგის $\text{Re}_4(\text{AuPPh}_3)_2(\mu_3\text{C}_4\text{Fc})_2(\text{CO})_{12}$ (XXXIV) სინთეზი, პირველ ეტაპზე მიღებულ იქნა ოქრო-დირენიუმის კომპლექსი $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-C}_4\text{Fc})(\text{CO})_8$

(XXX). როგორც ზემოთ იყო აღნიშნული, მისი სპექტრალური თვისებები მიუთითებს ამ კომპლექსის და ცნობილი კლასტერის $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-C}_2\text{Fc})(\text{CO})_8$ (XXXI) აღნაგობის ერთგვარობაზე. ეს ცალსახად დადგინდა აგრეთვე კომპლექსის XXX რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის შედეგად (ნახატი 1) [132].

XXX კომპლექსთან ერთად დაბალი გამოსავლიანობით წარმოიქმნება მუქი-წითელი კლასტერი $\text{Re}_4(\text{AuPPh}_3)(\mu_4\text{-C}_2)(\mu_3\text{-C}_2\text{Fc})(\text{NCMe})(\text{CO})_{13}$ (XXXII), რომლის აღნაგობა დადგინდა მონოკრისტალის რენტგენოსტრუქტურული კვლევის შედეგად (ნახატი 2).

ჩვენი მრავალი ცდა მიგვეღო კლასტერი $\text{Re}_4(\text{AuPPh}_3)_2(\mu_3\text{-C}_4\text{Fc})_2(\text{CO})_{12}$ (XXXIII) სხვადასხვა პირობებში უშედეგო აღმოჩნდა. სავარაუდოდ, ის წარმოიქმნება ძალიან დაბალი გამოსავლიანობით, მაგრამ მისი გამოყოფა ქრომატოგრაფიული მეთოდებით ჯერ ვერ ხერხდება: თუმცა პროდუქტების ნარევის $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ბმრ სპექტრში აღინიშნება სიგნალი δ 90.26, რომელიც ფაქტიურად ემთხვევა კომპლექსის $\text{Re}_4(\text{AuPPh}_3)_2(\mu_3\text{-C}_2\text{Fc})_2(\text{CO})_{12}$ სიგნალს (δ 90.40) [54].

კომპლექსის XXXII იწ სპექტრი მიუთითებს მხოლოდ ტერმინალურ CO ლიგანდებზე. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ბმრ სპექტრში მხოლოდ სინგლეტი δ 72.46 მ.ნ. არის რეგისტრირებული. ^1H ბმრ სპექტრი შეიცავს სინგლეტს კოორდინაციული აცეტონიტრილის მეთილისა δ 2.17(3H); ციკლოპენტადიენილის ჯგუფის პროტონები აღინიშნება არეში δ 4.09(5H), 4.30(~t, 2H) და 4.73 (br-s, 2H), ხოლო PPh_3 ლიგანდის ფენილის ჯგუფის პროტონები როგორც მულტიპლეტი δ 7.3-7.6 (15 H).

როგორც ჩანს (ნახატი 2) მოლეკულა XXXII შეიცავს Re_3 ჩონჩხს ატომებისაგან Re(1), Re(2) და Re(3); მანძილები Re(1)-Re(2) და Re(1)-Re(3), შესაბამისად 2.9823(5) და 2.8915(5)Å, არიან მაკავშირებელი (უფრო დაშორებული ატომები Re(1)-Re(2) შეკავშირებულნი არიან ხიდით AuPPh_3); მანძილი ატომებს შორის Re(2) ... Re(3) 3.5909(5)Å არ არის დამაკავშირებელი. ყოველ რენიუმის ატომთან კოორდინირებულია სამი ტერმინალური კარბონილური ჯგუფი.

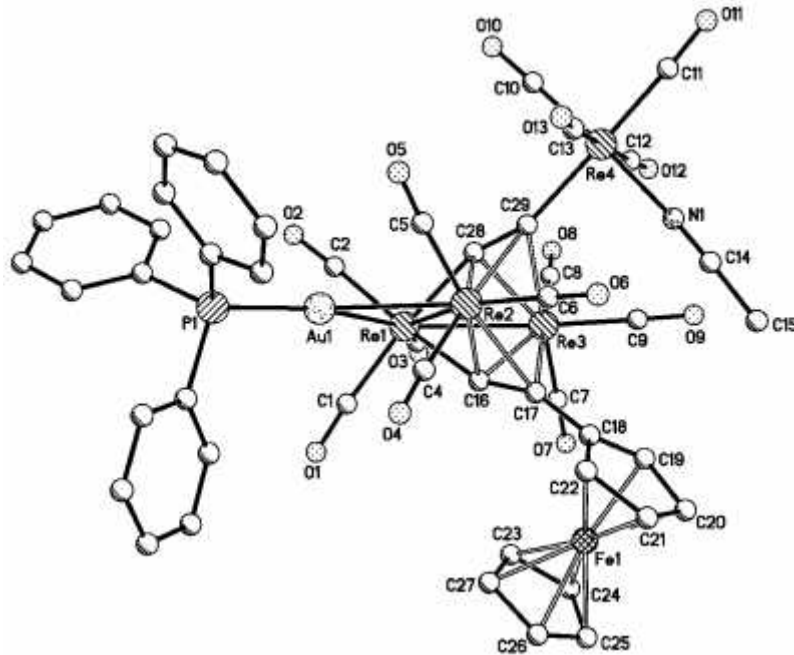
კლასტერის XXXII განსაკუთრებულ თავისებურებას წარმოადგენს ორი ლიგანდის, $\mu_4\text{-C}_2$ და $\mu_3\text{-C}_2\text{Fc}$, არსებობა, რომლებიც წარმოიქმნა ბუტადიენილის ლიგანდის ცენტრალური C-C ბმის გახლეჩის შედეგად. დიკარბიდური ლიგანდი აწარმოებს σ -ბმებს ატომებთან Re(1) და Re(4) (უკანასკნელს აქვს ოქტაედრული გარემოცვა, აცეტონიტრილი ლიგანდი ფრაგმენტში $\text{Re}_4(\text{CO})_4\text{NCMe}$) იკავებს ცის- პოზიციას ბმასთან C(29)-Re(4) მიმართებაში) და π -კოორდინირებულია ატომებთან Re(2) და Re(3). დიკარბიდურ ლიგანდში C(28)-C(29) ბმის სიგრძე არის 1.273(13)Å. ფეროცენალკინური ლიგანდი C_2Fc წარმოქმნის σ -ბმას ატომთან Re(1) და π -ბმებს ატომებთან Re(2) და Re(3). ასე რომ, ლიგანდები $\mu_4\text{-C}_2$ და $\mu_3\text{-C}_2\text{Fc}$ დონირებენ კლასტერზე შესაბამისად ექვს და ხუთ ელექტრონს.

თუმცა არსებობს რამდენიმე მაგალითი დიინის C-C ბმის გახლეჩისა მეტალკლასტერებზე [128], კომპლექსის XXXII წარმოქმნა უნდა იყოს პირველი მაგალითი C-C ბმის გახლეჩისა რენიუმის კარბონილურ კლასტერზე.

ადვილი გახლეჩა ბუტადიენილის C-C ბმისა კომპლექს XXXII მიღებისას გვიხვენებს, რომ უჯერი ორგანული ნაერთების ქიმია რენიუმის კარბონილურ კლასტერებზე შეიძლება იყოს ისეთივე მდიდარი და ხშირად მოულოდნელი,

როგორც ეს ახასიათებს რუთენიუმის და ოსმიუმის კლასტერებს (ნახატი 2) [67, 132, 134].

ნახატი 2



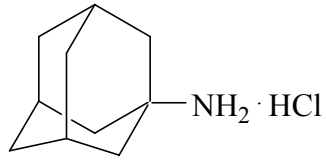
$\text{Re}_4(\text{AuPPh}_3)(\mu_4\text{-C}_2)(\mu_3\text{-C}_2\text{Fc})(\text{NCMe})(\text{CO})_{13}$ (XXXII) კლასტერის მოლეკულური სტრუქტურა.

2.4. ამინოადამანტანის, ადამანტანანილინის, ამინოადამანტანკარბონმჟავას და ადამანტან-1-კარბონმჟავას ჰიდრაზიდის საფუძველზე აზომეთინების სინთეზი და კვლევა

მრავალმხრივი გამოკვლევებით დადგენილი იქნა, რომ ცნობილი სამკურნალო პრეპარატებისა და ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთების მსგავსი სტრუქტურის ადამანტანშემცველი ნაერთები ხასიათდებიან მაღალი მემბრანოტროპული და იმუნოტროპული თვისებებით, სპეციფიკური აქტიურობის გაძლიერებული ეფექტით, რაც განპირობებულია ადამანტანის რადიკალის ლიპოფილობით, იმუნოტროპულობით და ფარმაკოლოგიური მოქმედების ფართო სპექტრით [10-16].

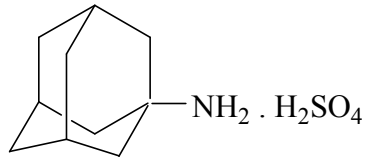
ადამანტანის წარმოებულების საფუძველზე შექმნილია ანტიმიკრობული, ანტივირუსული, ანტიდეპრესიული, ანტიკატალექტიკური სამკურნალო საშუალებები, როგორცაა: ამანტადინი, მიდანტანი, რემანტადინი, სიმეტრელი, პროტექსინი, დოპამანტინი, ბემანტანი და სხვ., რომლებიც აინჰიბირებენ ვირუსის აპლიკაციას ინფიცირების ადრეულ სტადიაზე, და ის გადაყავს ტრანს-მემბრანულ არეში. ასევე მათ აღმოაჩნდათ H1N1 და H3N1 გრიპის წარმომშობი ვირუსის აგენტის გაპასიურების უნარი [11].

ადამანტანის შემცველი ცნობილი სამკურნალო საშუალებები მოცემულია ქვემოთ:



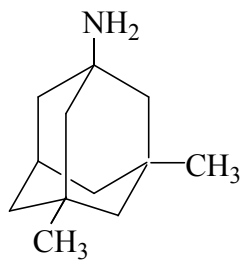
ამანტადინი

ანტივირუსული
საშუალება



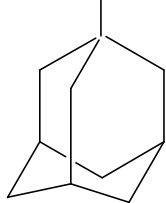
ტრივალინი

პარკინსონის საწინააღმდეგო
საშუალება



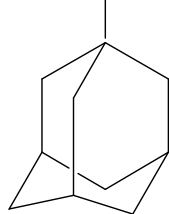
მემანტინი

პარკინსონის და თავის ტვინის
დეგენერაციული დაავადების
სამკურნალო საშუალება



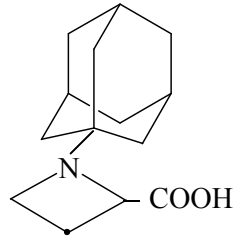
ადაპრომინი

პარკინსონის საწინააღმდეგო,
ანტიდეპრესიული,
ანტივირუსული საშუალება



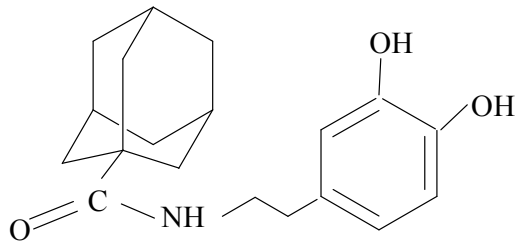
რემანტადინი

ანტივირუსული საშუალება



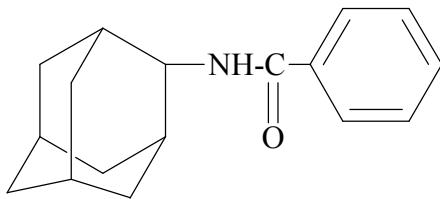
კარმანტადინი

პარკინსონის საწინააღმდეგო
საშუალება



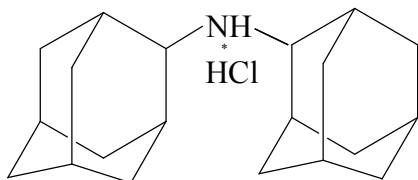
დოპამანტინი

პარკინსონის საწინააღმდეგო
საშუალება



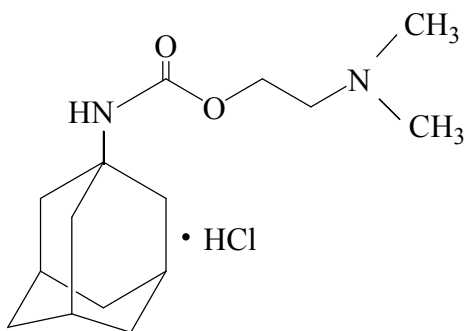
ბემანტანი

პარკინსონის საწინააღმდეგო
საშუალება



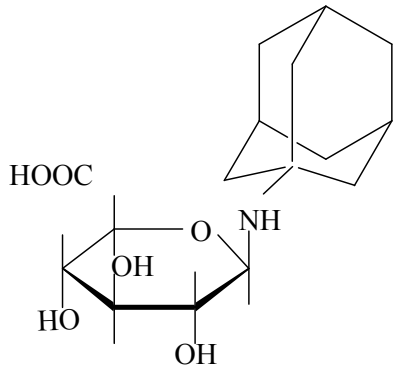
დიმანტანი

პარკინსონის საწინააღმდეგო
საშუალება



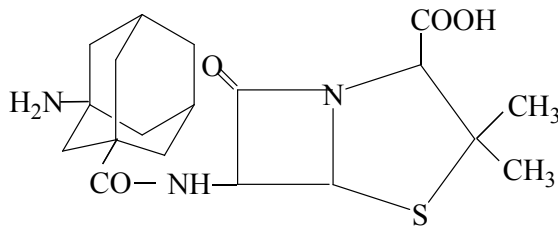
ტრომანტადინი

ანტივირუსული (ჰერპესის
საწინააღმდეგო)
საშუალება



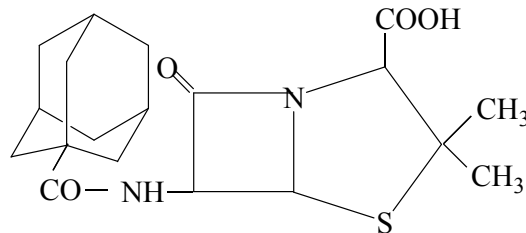
პარკისონის საწინააღმდეგო,
ანტიდეპრესიული,
ანტივირუსული საშუალება

გლუდანტანი



ანტიბიოტიკი

ამანტოცილინი



ანტიბიოტიკი

ადამანტოილპენიცილინი

ასევე ცნობილია, რომ ორგანიზმში ბიომეტალების ნაკლებობა ან სიჭარბე იწვევს ნორმალური ფიზიოლოგიური და ბიოქიმიური პროცესების მოშლას, სხვადასხვა დაავადებების განვითარებას. კოორდინაციული ნაერთების როლის ცოდნა ეფექტური სამკურნალო პრეპარატების შექმნის საშუალებას იძლევა.

ცხადია ასეთი მიდგომა პერსპექტიული გზაა სასურველი შედეგის მისაღწევად. მნიშვნელოვანია, რომ კომბინირებულ თერაპიაში მეტალშემცველი პრეპარატების გამოყენებისას აღმოჩენილ იქნა სინერგიზმის ეფექტი.

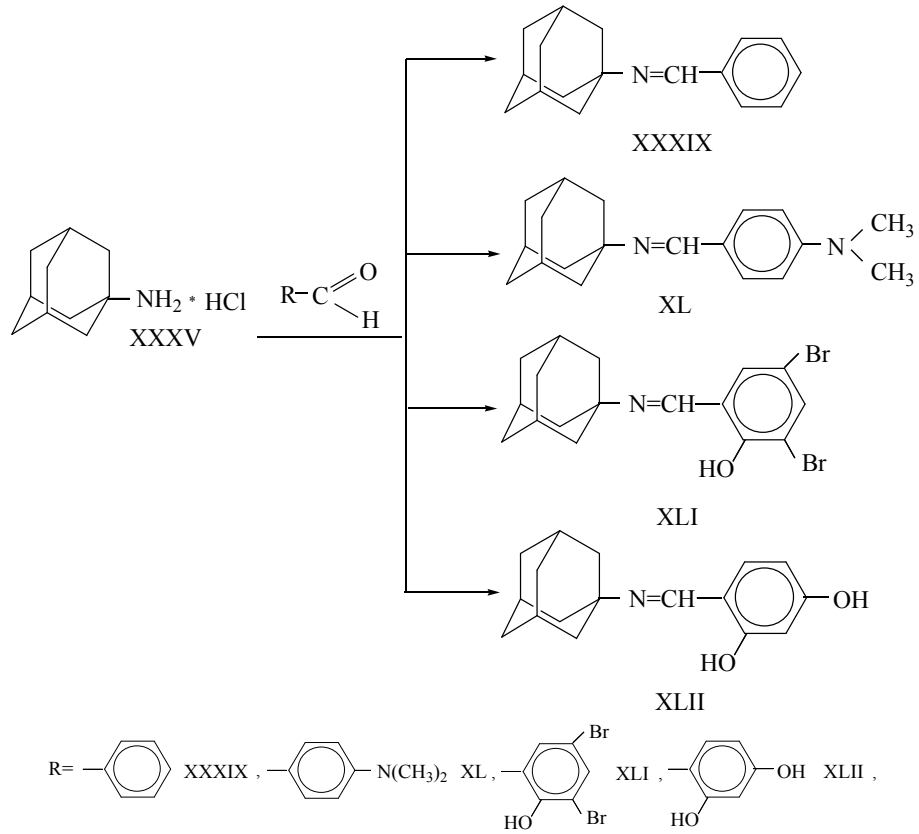
თუმცა ყველაზე უკეთესი პრეპარატებიც კი მოკლებულია სრულფასოვან სელექტიურობას დაავადებული უჯრედის მიმართ და აზიანებს ჯანმრთელ უჯრედებსაც.

დაბალტოქსიკური და მაღალეფექტური ფარმაკოლოგიური საშუალებების ძიების მიზნით, ასევე d-მეტალების ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთების მისაღებად პერსპექტიულად მივიჩნიეთ ცნობილი პრეპარატების ტიპიური სტრუქტურების: ადამანტანშემცველი შიფის ფუძეების, ამინების, ჰიდრაზიდ-ჰიდრაზონების, დი- და ტრიაცილჰიდრაზიდების სინთეზი.

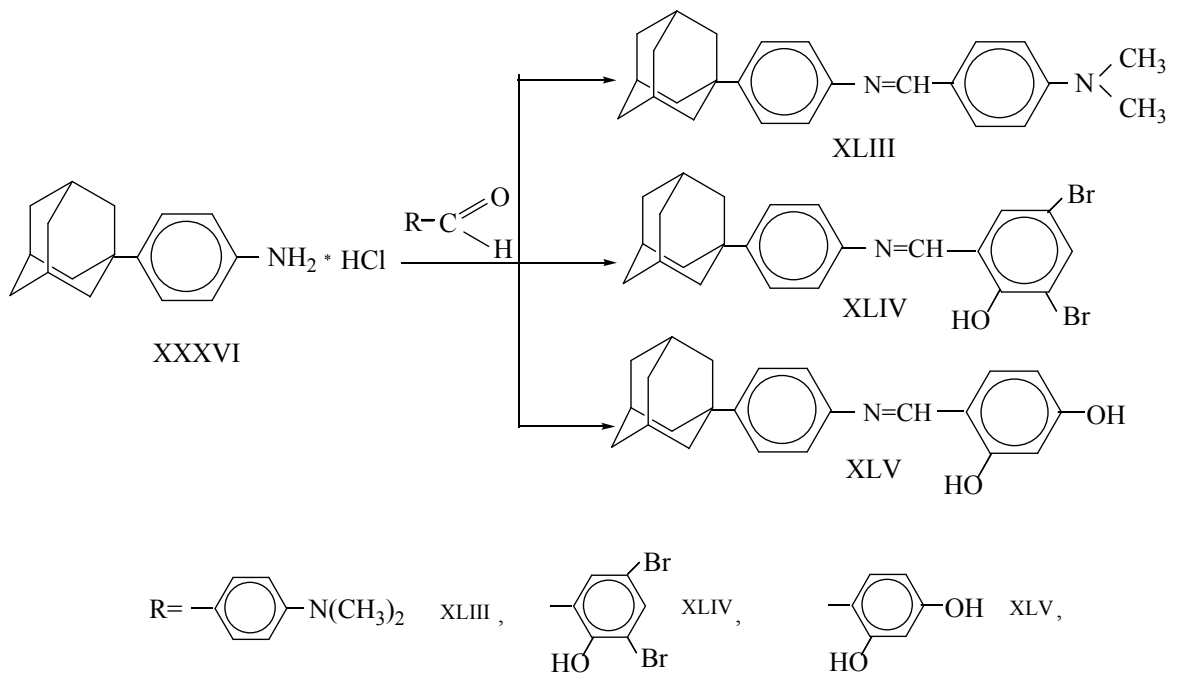
ჩატარებულ იქნა 1-ამინოადამანტანის ჰიდროქლორიდის (XXXV), 4-(1-ადამანტილ)-ანილინის ჰიდროქლორიდის (XXXVI), 3-ამინოადამანტან-1-კარბონმუავას (XXXVII) ჰიდროქლორიდის, ადამანტან-1-კარბონმუავას ჰიდრაზიდის (XXXVIII) ურთიერთქმედების რეაქცია არომატული რიგის ალდეჰიდებთან (სქემა 18-21) [135-138].

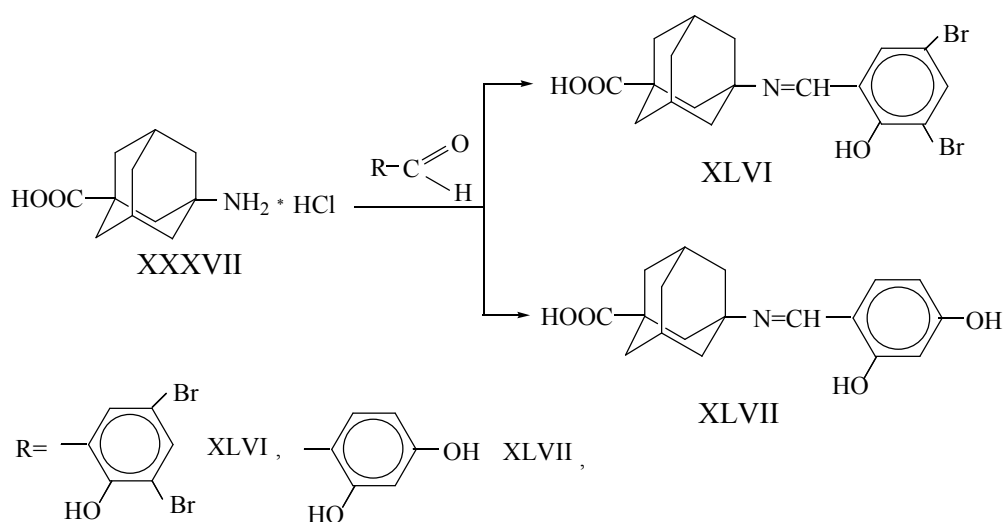
აზომეთინები (XXXIX–XLVII) მიღებულია შესაბამისი ამინის ჰიდროქლორიდის, ალდეჰიდის და ნატრიუმის აცეტატის დუღებით ტოლუოლში. თავისუფალი ამინების შემთხვევაში რეაქცია ჩატარებულ იქნა ეთილის სპირიტის არეში ცინულთან ძმარმუჟავას გამოყენებით, სამიზნე პროდუქტები წარმოიქმნება 95-97% გამოსავლიანობით (სქემა 18, 19, 20) [135-137].

სქემა 18

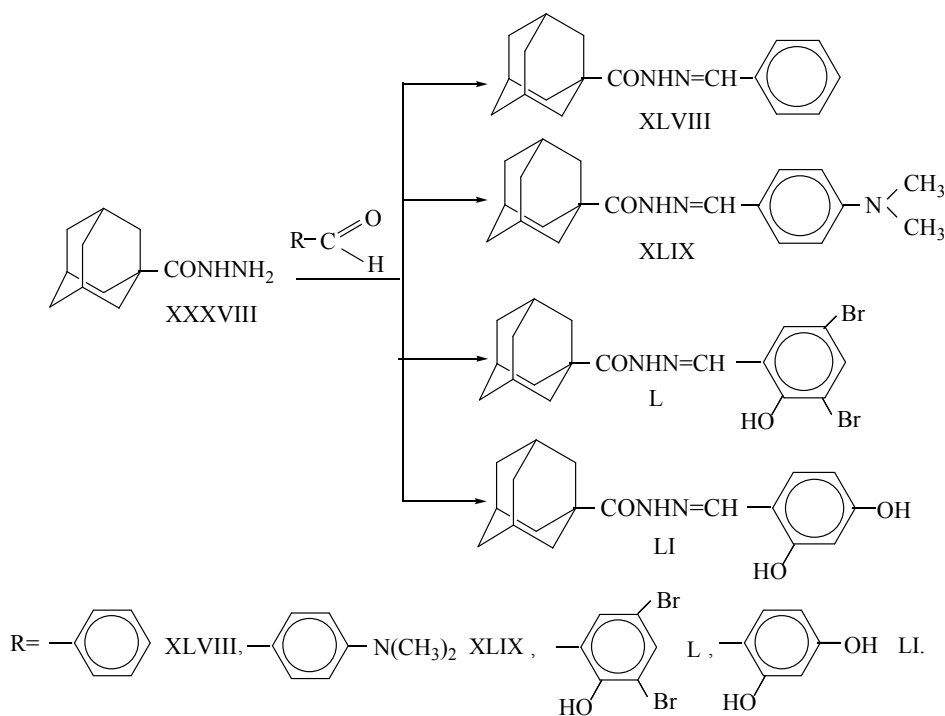


სქემა 19





ჰიდრაზიდოჰიდრაზონები (XLVIII-LI) სინთეზირებულია – ეთილის სპირტის არეში ყინულოვან ძმარმუკავას თანაობისას, 90-95% გამოსავლიანობით (სქემა 21) [137,138].

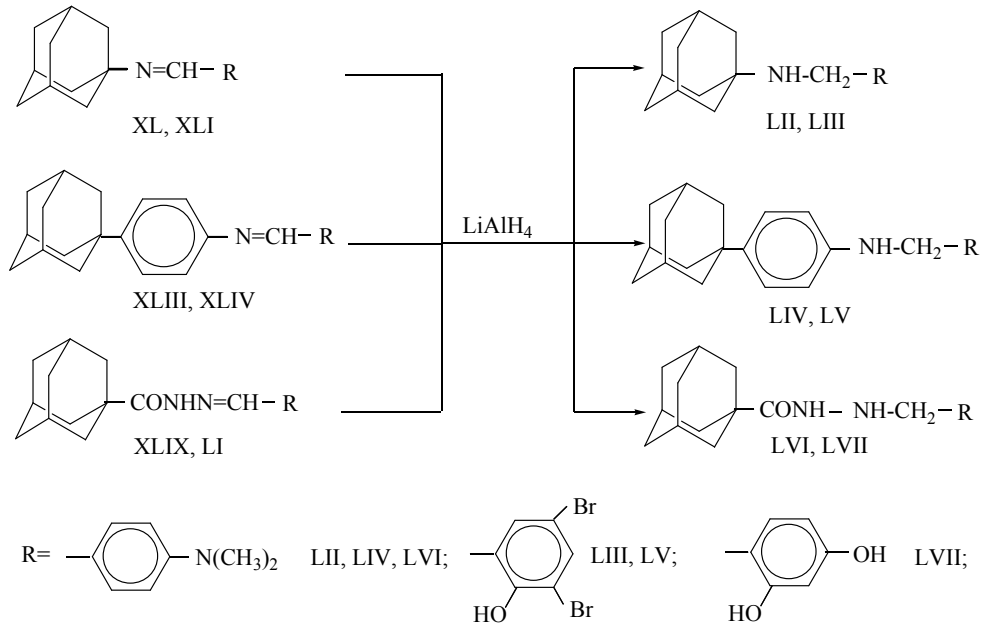


4-(1-ადამანტილ)ანილინის ჰიდროქლორიდი (XXXVI) მიღებულ იქნა 4-აცეტამიდოფენილადამანტანის [78,79] მუკავა ჰიდროლიზით, ხოლო ფუძის სახით-ჰიდროქლორიდის სპირტიანი ტუტით დამუშავებით [75]. 3-ამინო-ადამანტან-1-კარბონმუკავა (XXXVII) მიღებულ იქნა ადამანტან-1-კარბონმუკავიდან რიტტერის რეაქციით, ხოლო ადამანტილჰიდრაზიდი (XXXVIII) სინთეზირებულია ადამანტან-1-კარბონმუკავას ეთერიფიკაციით კონც. H_2SO_4

თანაობისას მიღებული ეთერის ჰიდრაზინოლიზით დიეთილენგლიკოლის არეში [86, 137].

ჩატარებულ იქნა სინთეზირებული ნაერთების (XL, XLI, XLIII, XLIV, XLIX, LI) აღდგენა LiAlH_4 მშრალი ეთერის არეში (სქემა 22) [136].

სქემა 22

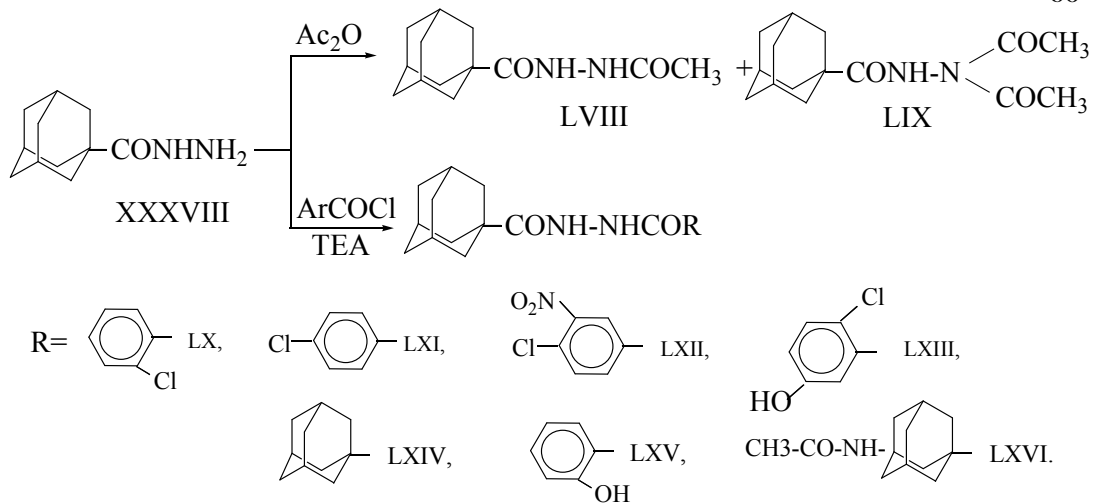


კვლევის ერთ-ერთ მიზანს წარმოადგენდა ადამანტან-1-კარბონმუავას ჰიდრაზიდის აცილირების რეაქციის შესწავლა.

ამ მიზნით ჩატარებულ იქნა ადამანტან-1-კარბონმუავას აცილირება ანჰიდრიდებითა და არომატულ მუავათა ქლორანჰიდრიდებით ფუჟე აგენტების ($\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, Na_2CO_3) თანაობისას მშრალი ეთერისა და ბენზოლის არეში 65-75% გამოსავლიანობით, მუავათა ქლორანჰიდრიდები მიღებულ იქნა შესაბამისი მუავასა და PCl_5 დუღებით CCl_4 -ის არეში. (სქემა 23) [123,137, 139-140].

აცილირების შემთხვევაში, რეაქციის პირობების მიხედვით, ადგილი აქვს დი- და ტრიაცილირებული პროდუქტების წარმოქმნას, რომელთა დაყოფა მოხდა LVIII და LIX ნაერთების შემთხვევაში [140] (სქემა 23).

სქემა 23



სპექტრული (იწ, უი, ^1H და ^{13}C ბმრ) მონაცემების საშუალებით დადგენილია მიღებული ნაერთების აღნაგობა 137-139].

ჩატარებულია სინთეზირებული აზომეთინების (XXXIX-LI) და N,N'-დიაცილჰიდრაზიდების (LVIII-LXVI) ბმრ სპექტრული ანალიზი (ცხრილი 6,7) [137,141]. როგორც ^1H ბმრ სპექტრების შესწავლამ გვიჩვენა, ყველაზე სუსტ ველში რეზონანსულ სიგნალს იძლევა უჯერი ნახშირწყალბადური ფრაგმენტის შესაბამისი პროტონი, ხოლო ძლიერ ველში – ადამანტანის მეთილენური პროტონები. რაც შეეხება ამიდურ წყალბადს, მისი შესაბამისი პროტონის ქიმიური ძვრა (CDCl_3) $\delta 8,04$ მ.ნ-ის ტოლია, დეიტერო-დიმეთილსულფოქსიდში კი (ნაერთები XLIII და XLIX), შესაბამისად, $\delta 11,54$ ვ.ნ და $\delta 11,57$ ვ.მ.ნ. კიდევ უფრო სუსტ ველში ვლინდება ფენოლური ჰიდროქსილი $[(\text{CD}_3)_2\text{SO}]$ -ხსნარში, ძლიერი წყალბადური ბმის წარმოქმნის გამო ($\delta 12,8$ ვ.მ.ნ).

$\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -ჯგუფის პროტონების რეზონანსული სიგნალები ვლინდება შედარებით ძლიერ ველში ($\delta 3.0$ მ.ნ.).

არომატული პროტონები XLIX- LI ნაერთებში შეესაბამება A_2M_2 ტიპის სპექტრებს; AM ტიპის სპექტრს „იძლევა“ XLI, XLIV, LI ნაერთების არომატული ნაწილი. რაც შეეხება L ნაერთს, მისი არომატული ნაწილის პროტონების ბმრ სპექტრი AMX ტიპს მიეკუთვნება.

გამხსნელის შეცვლა გავლენას არ ახდენს სპექტრის არომატული ნაწილის ქიმიური ძვრის მნიშვნელობაზე.

ჩატარებულია (XLI, LI, L) ნაერთების ^{13}C ბმრ სპექტრული ანალიზი [137, 142]. სპექტრში მკაფიოდ არის გამოყოფილი 4 უბანი:

1. sp^3 ჰიბრიდიზებული ნახშირბადის ატომების დიაპაზონი (ადამანტანის, ჯგუფები) $\delta 0-40$ მ.ნ.;

2. ელექტროუარყოფით ელემენტთან დაკავშირებული მეთილის ჯგუფების ქიმიური წანაცვლება ($\delta 40-50$ მ.ნ.);

3. არომატული ბირთვის შემადგენლობაში შემავალი ნახშირბადის sp^2 ჰიბრიდიზებული ატომების უბანი.

4. დაბალველში კარბონილის ჯგუფის ნახშირბად ატომის სიგნალი.

რაც შეეხება N,N'- დიაცილჰიდრაზიდების ბმრ სპექტრულ გამოკვლევას, მათი ამიდური პროტონების შესაბამისი რეზონანსული სიგნალი ვლინდება 8.8-11.6 მ.ნ.-მდე (გამხსნელი $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$), რაც ადვილად გამოარჩევს მათ დანარჩენი პროტონებისაგან. ადამანტანის პროტონების რეზონანსული სიგნალები ველის ყველაზე ძლიერ ნაწილშია განთავსებული და მათი ცვლილების დიაპაზონი $\delta 1.68-2.14$ მ.ნ.-ს შეადგენს.

სინთეზირებული ნაერთების (იმინები, ჰიდრაზიდო-ჰიდრაზონები) ზოგიერთი თვისება და სპექტრული (იწ, უი, ბმრ) მონაცემები

ნაერთი №	ღლ. ტ. °C	R _f 1:12 (მეთ/ქლ ოროფ.)	იწ სპექტი, v, სმ ⁻¹	უი სპექტრი λ _{max} , ნმ (Abs)	¹ H ბმრ სპექტრი (დმსო - D ₆) δ, მნ, J, ჰც	¹³ C ბმრ სპექტრი (დმსო - D ₆) δ, მნ, J, ჰც
1	2	3	4	5	6	7
XL	152-153	0,40	3448 (N-H), 3093(C-H არომ), 2908, 2846 (C-H Ad), 1604 (C=N), 1527, 1481 (C-N)	242(0.86), 337 (3.01), 394 (0.42)	8.18 (s, 1H), 7.73 (d, J 8.8, 1H), 6.68 (d, J 8.8, 2H), 7.73 (d, J 8.8, 2H), 3.09 (s, 6H), 2.15 (s, 3H), 1.79 (m, 6H), 1.71 (m, 6H)	
XLI	173-174	0,90	3448, 3240 (O-H), 3090, 3060 (C-H არომ), 2908, 2846 (C-H Ad), 1627 (N=C), 1558 (C-N), 686 (C-Br)	242(1.44), 289(0.56), 336(0.22), 432 (0.41)	8.07 (s, 1H), 7.26 (d, J 2.4, 1H), 7.69 (d, J 2.4, 1H), 2.22 (s, 3H), 1.88 (m, 6H), 1.72 (m, 6H)	164.43, 158.07, 138.48, 133.03, 117.32, 115.78, 56.9, 42.57, 35, 87, 29.13
XLII	221-222	0,44	3425 (OH), 2916, 2854 (C-H Ad), 1627.7 (C=N), 1535, 1473 (C-N)	241(0.76), 278(0.82), 301(0.98), 385 (0.43)		
XLIII	213-215	0,83	3080, 3031 (C-H არომ), 2900, 2846 (C-H Ad), 1589 (C=N), 1527, 1365 (C-N)	243(1.32), 348 (3.24), 361 (3.29)	8.35 (s, 1H), 7.76 (d, J 8.8, 2H), 6.73 (d, J 8.8, 2H), 7.35 (d, J 9.2, 2H), 7.35 (D, 9.2, 2H), 3.04 (s, 6H), 2.1 (s, 3H), 1.93 (m, 6H), 1.77 (m, 6H)	

1	2	3	4	5	6	7
XLIV	193-194	0,84	3425(N-H),3085, 3031(C-H ඛණ්ඩ), 2908,2846 (C-H Ad),1612, 1589(C=N), 1558,1450 (C-N)	242(1.38), 275 (0.83), 319 (1.06), 334 (1.15), 358(1.03)	8.54(s,1H),7.73(d,J 2.4,1H), 7.47(d,J 2.4,1H),7.43 (s,1H), 7.25(d,J 8.8,2H),7.34(d,J 8.8,2H), 2.12 (s,3H),1.92 (m, 6H), 1.78 (m, 6H)	
XLVI	210-211		3448-3347 (OH), 3070(C-H ඛණ්ඩ), 2924, 2854 (C-H Ad), 1681, 1658 (COOH), 1596, 1450 (C-N), 678 (C-Br)	241(1.73), 266 (1.70), 348 (0.72), 433 (0.09)	9.84 (s,1H), 8.16 (s, 1H), 7.95(d,J 2.42, 1H), 7.67 (d, J 2.42, 1H), 2.03-1.25 (m,14H)	194.7,158.4, 157.1, 141.9, 138.2,134.8, 133.0, 121.4, 111.4, 58.8, 27.1, 29.2, 35.3, 40.4, 41.5
XLVIII	209-210	0.77	3448(NH), 3054, 3031(C-H ඛණ්ඩ) 2908, 2854-(C-H Ad), 1650(C=O), 1612 (C=N), - 1535,1373(C-N).	234(0.74), 290 (1.78)		
XLIX	214-216	0,78	3425, 3247(N-H), 3047(C-H ඛණ්ඩ), 2908, 2854 (C-H Ad), 1651 (C=O),1635 (C=N), 1519,1357(C-N)		8.52, 8.03 (s,1H), 7.61(d,J 8.8, 2H), 6.66(d,J 8.8,2H), 3.01(s,6H), 2.07((s,3H), 1.96(s,6H), 1.75(s, 6H),	
L	200-202	0,76	3255(N-H), 3070(C-H ඛණ්ඩ) 2908, 2854(C-HAd),1651(C=O), 1604 (C=N),1527,1350(C-N), 694, 555(C-Br).	242(1.31), 285 (1.62), 296 (1.43),339(0.62)	12.82 (s, 1H), 11.54 (s, 1H), 8.44 (s, 1H), 7.78(d, J 2.4, 1H), 7.72(d,J=2.4, 1H), 2.02(s,3H), 1.88 (m, 6H), 1.70(m, 6H)	173.3, 153.5, 145.9 , 135.1 , 131.8, 120.9, 111.0, 110.1, 55.9, 38.0, 35.8, 27.4.
LI	195-196	0,45	3247(N-H), 3070(C-H ඛණ්ඩ) 2908, 2854 (C-H Ad),1651 (C=O),1604 (C=N), - 1527,1350(C-N), 694, 555(C-Br).	242(1.31),285(1.62), 296(1.43),339(0.62)	11.57(s, 1H), 10.88(s, 1H), 9.88 (s, 1H), 8.04(s, 1H) 7.20 (d,J 8.4 1H), 6.33(dd, J 8.4, 2.3, 1H), 6.28 (d, J 2.3, 1H), 2.00(s, 3H), 1.86(m, 6H), 1.69(m, 6H)	172.6, 160.3, 159.3, 148.4, 131.3, 110.4, 107.4, 102.5, 55.9, 38.2, 35.9, 27.4.

სინთეზირებული ჰიდრაზიდების ზოგიერთი თვისება და სპექტრული
(^{15}N და ^1H ბმრ) მონაცემები

ნაერთი №	ღლ.ტ. $^{\circ}\text{C}$	R_f 1:12 (მეთ/ქლ ოროფ.)	^{15}N სპექტი, $\nu, \text{სმ}^{-1}$	^1H ბმრ სპექტრი (დმსო $-\text{D}_6$) δ , მმ, J, კც
1	2	3	4	5
LVIII	161-162	0.81	3240(N-H), 3108(C-H არომ), 2931, 2854(C-H Ad, CH_3), 1697, 1650 (CONH), 1373(C-N)	9.46 (s, 1H), 8.62 (s, 1H), 2.05-1.66(m, 18H)
LX	228-230	0.50	3245(NH), 2908, 2854 (C-H Ad), 1728, 1640 (C=O), 1615, 1373(C-N)	9.9(s, 1H), 9.5(s, 1H), 7.46(m, 4H), 1.99(s, 3H), 1.87(m, 6H), 1.69- (m, 6H).
LXI	182-183	0,64	3448, 3386(N-H), 3178 (C-H არომ.) 2931, 2854 (C-H Ad), 1681, 1643 (C=O), 1373(C-N)	10.08(s, 1H), 9.2(s, 1H), 7.9(d, J=8.8Hz, 2H), 7.4(d, J=8.8Hz, 2H), 2.05(s, 3H), 1.9(s, 6H), 1.66(s, 6H).
LXII	110-112	0,35	3448, 3394 (N-H), 3093, 3030(C-H არომ), 1681, 1643(C=O), 1357(C-N).	10.54(s, 1H), 9.36(s, 1H) 8.2(d, J 8.8, 2.4Hz, 1H), 8.56(d, J 8.8 Hz, 1H), 7.66 (d, J 2.4Hz, 1H), 2.06 (s, 3H) 1.93(s, 6H), 1.74(s, 6H)
LXIII	140-142	0.52	3355, 3278(N-H), 2905, 2854, (C-H Ad), 1689(C=O), 1589, 1373 (C-N).	9.9(s, 1H), 9.6 (s, 1H) 9.4 (s, 1H), 7.64 (d, J 2.4Hz, 1H), 7.53(dd, J 8.8, 2.4Hz, 1H), 2.06(s, 3H), 1.96(m, 6H), 1.68(m, 6H)
LXVI	220-225	0.45	3487, 3270(N-H), 1650 (C=O), 1573, 1373(C-N)	8.98 (s, 1H), 8.91(s, 1H), 7.12 (s, 1H), 2.2-1.6 (m, 32H)

2.4.1 ადამანტანშემცველი დი- და ტრიაცილჰიდრაზიდების ქვანტურ-ქიმიური გამოკვლევა

წყალბადატომების რეაქციისუნარიანობა მააცილირებელი აგენტის მიმართ განვსაზღვრეთ ქვანტურ-ქიმიური მეთოდით [143,144]. ქვანტურ-ქიმიური გათვლები შევასრულეთ CS MOPAC-ის (Chem 3 ultra-version 8.03) საშუალებით. AM1 (Austin Model 1) თითოეულ გათვლას წინ უსწრებდა ნაერთის გეომეტრიული სტრუქტურის ოპტიმიზაცია – ენერჯის მინიმიზაცია, როგორც MM2, ისე AM1 მეთოდებით [143-144]. გლობალური მინიმუმის მიღწევისათვის ოპტიმიზირებული მოლეკულის გეომეტრიას ვარღვევდით უმნიშვნელოდ და ხელახლა ვანხორციელებდით მინიმიზაციას. მინიმალური ენერჯის იგივე სიდიდის მიღების შემთხვევაში ოპტიმიზებულ სტრუქტურას ვთვლიდით შემდგომი გათვლებისათვის საჭიროდ. რიგ შემთხვევაში, გლობალური მინიმუმის მისაღებად, შევისწავლეთ ნაერთის ბმის სიგრძის დამოკიდებულება წარმოქმნის სითბოს ცვლილებაზე.

მოდელურ რეაქციად შევარჩიეთ ადამანტოილჰიდრაზიდის (XXXVIII) აცილირების რეაქცია პარაქლორბენზოისმჟავას ქლორანჰიდრიდით 1:1, 1:2 მოლური თანაფარდობით (სქემა 24) [140,143].

ნახევრად-ემპირიული მეთოდით გავიანგარიშეთ საწყისი ნაერთის მოლეკულაში ატომთაშორისი მანძილები (ცხრილი 3), ეფექტური მუხტები (ცხრილი 4), და სავალენტო კუთხეები (ცხრილი 5), რეაგენტის, შესაძლო პროდუქტთა წარმოქმნის სითბოები ($\Delta H_{\text{წარმ.}}$) და რეაქციის სითბური ეფექტი ($\Delta H_{\text{რეაქ.}}$) [137,143].

ცხრილი 3

ატომური მანძილები N-(1-ადამანტოილ)-N'-4-ქლორბენზოილჰიდრაზიდის მოლეკულაში

ატომები	ბმის სიგრძე, Å	ატომები	ბმის სიგრძე, Å
C(1)-C(2)	1.531	C(9)-H(36)	1.123
C(1)-C(6)	1.541	C(10)-H(37)	1.120
C(1)-C(7)	1.532	C(10)-H(38)	1.120
C(1)-C(11)	1.525	C(11)-O(12)	1.245
C(2)-C(3)	1.527	C(11)-N(13)	1.416
C(2)-H(24)	1.119	N(13)-N(14)	1.342
C(2)-H(25)	1.121	N(13)-H(39)	1.010
C(3)-C(4)	1.524	N(14)-C(15)	1.407
C(3)-C(8)	1.525	N(14)-H(40)	1.006
C(3)-H(26)	1.123	C(15)-C(16)	1.485
C(4)-C(5)	1.525	C(15)-O(23)	1.244
C(4)-H(27)	1.120	C(16)-C(17)	1.397
C(4)-H(28)	1.120	C(16)-C(21)	1.401
C(5)-C(10)	1.525	C(17)-C(18)	1.394
C(5)-H(29)	1.123	C(17)-H(41)	1.102
C(6)-H(30)	1.120	C(18)-C(19)	1.399
C(6)-H(31)	1.120	C(18)-H(42)	1.101
C(7)-C(9)	1.526	C(19)-C(20)	1.399
C(7)-H(32)	1.120	C(19)-Cl(22)	1.698
C(7)-H(33)	1.118	C(20)-H(43)	1.101
C(8)-H(34)	1.120	C(21)-H(44)	1.102
C(8)-H(35)	1.120		

ეფექტური მუხტები N-(1-ადამანტოილ)-N'-4-ქლორბენზოილჰიდრაზიდის
მოლეკულაში

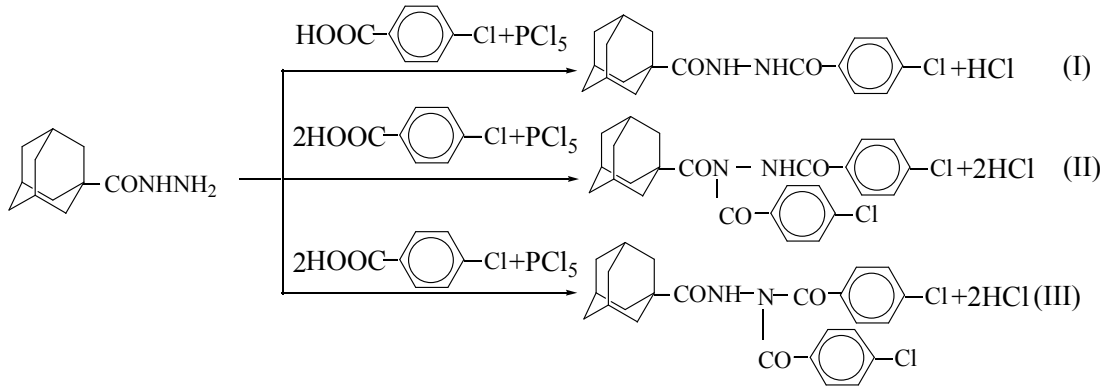
ატომი	მუხტი	ატომი	მუხტი
C(1)	-0.054066	H(24)	0.087386
C(2)	-0.148388	H(25)	0.086053
C(3)	-0.098849	H(26)	0.096319
C(4)	-0.151508	H(27)	0.083117
C(5)	-0.102800	H(28)	0.085012
C(6)	-0.139692	H(29)	0.095660
C(7)	-0.138015	H(30)	0.096343
C(8)	-0.152297	H(31)	0.100387
C(9)	-0.102054	H(32)	0.095390
C(10)	-0.150812	H(33)	0.078391
C(11)	0.273802	H(34)	0.084532
O(12)	-0.340073	H(35)	0.086421
N(13)	-0.257243	H(36)	0.094217
N(14)	-0.276524	H(37)	0.084515
C(15)	0.323973	H(38)	0.084454
C(16)	-0.123725	H(39)	0.237666
C(17)	-0.092839	H(40)	0.247749
C(18)	-0.126868	H(41)	0.144439
C(19)	-0.041173	H(42)	0.156860
C(20)	-0.131518	H(43)	0.155311
C(21)	-0.071606	H(44)	0.157062
Cl(22)	-0.001455		
O(23)	-0.333553		

ვალენტური კუთხეები N-(1-ადამანტოილ)-N'-4-ქლორბენზოილჰიდრაზიდის
მოლეკულაში

ატომები	კუთხე,°	ატომები	კუთხე,°
C(1)-C(2)-C(3)	109.732	C(1)-C(2)-H(24)	111.198
C(2)-C(3)-C(4)	109.750	C(1)-C(2)-H(25)	109.488
C(3)-C(4)-C(5)	109.264	C(2)-C(3)-H(26)	108.953
C(2)-C(1)-C(6)	108.274	C(3)-C(4)-H(27)	109.918
C(2)-C(1)-C(7)	110.007	C(3)-C(4)-H(28)	109.822
C(2)-C(3)-C(8)	109.500	C(4)-C(5)-H(29)	109.581
C(1)-C(7)-C(9)	109.720	C(1)-C(6)-H(30)	109.237
C(4)-C(5)-C(10)	109.590	C(1)-C(6)-H(31)	109.209
C(2)-C(1)-C(11)	111.686	C(1)-C(7)-H(32)	109.389
C(1)-C(11)-O(12)	121.752	C(1)-C(7)-H(33)	111.234
C(1)-C(11)-N(13)	123.162	C(3)-C(8)-H(34)	109.892
C(11)-N(13)-N(14)	126.418	C(3)-C(8)-H(35)	109.720
N(13)-N(14)-C(15)	126.208	C(7)-C(9)-H(36)	108.984
N(14)-C(15)-C(16)	120.063	C(5)-C(10)-H(37)	109.919
C(15)-C(16)-C(17)	121.954	C(5)-C(10)-H(38)	109.878
C(16)-C(17)-C(18)	120.115	C(11)-N(13)-H(39)	113.932
C(17)-C(18)-C(19)	119.609	N(13)-N(14)-H(40)	114.214
C(18)-C(19)-C(20)	120.559	C(16)-C(17)-H(41)	120.646
C(15)-C(16)-C(21)	117.987	C(17)-C(18)-H(42)	119.933
C(18)-C(19)-Cl(22)	119.724	C(19)-C(20)-H(43)	120.424
N(14)-C(15)-O(23)	116.842	C(16)-C(21)-H(44)	119.640

AdCONHNH₂-ის აცილირების სავარაუდო მექანიზმის დადგენის მიზნით, ნახევრადემპირიული კვანტურ-ქიმიური AM1 მეთოდით გამოვთვალეთ AdCONHNH₂-ის, მისი აცილირებული ნაერთების და შუალედური პროდუქტების (AdCONHNH₂-ის კომპლექსი მათააცილირებელ ნაერთთან) წარმოქმნის ენთალპიები. AdCONHNH₂-ის აცილირების პროცესი წარმოვადგინეთ შემდეგი სქემის (24) მიხედვით:

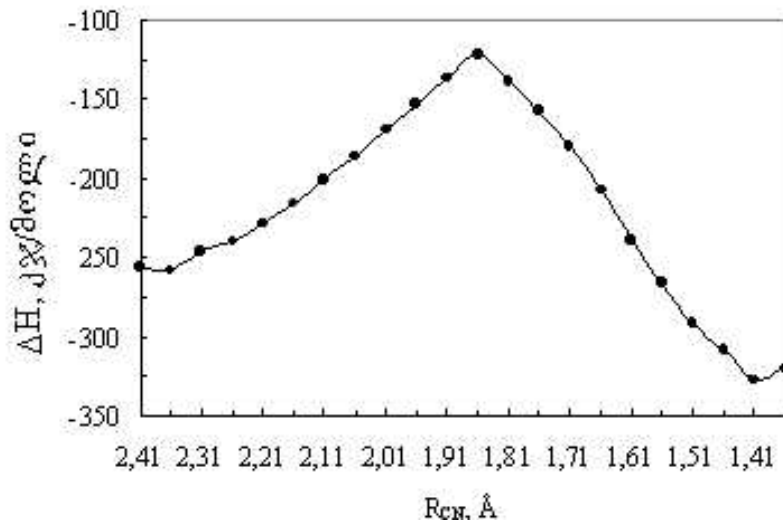
სქემა 24



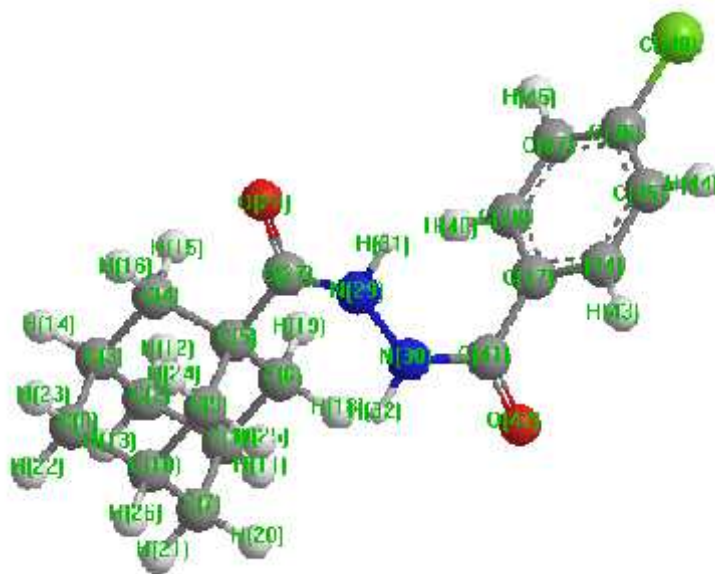
საწყისი მანძილი პირველ, მეორე და მესამე რეაქციაში (სქემა 24) AdCONHNH₂-ის მოლეკულის პირველ აზოტის ატომსა და მათააცილირებელი ნაერთის ნახშირბადის ატომს შორის (R_{CN}) აღებული იყო 2.41 Å, ხოლო მეორე რეაქციაში აზოტის მეორე ატომსა და მათააცილირებელი ნაერთის მეორე მოლეკულის ნახშირბადის ატომს შორის, 2.45 Å. Cl-CO-C₆H₄Cl-ის მიახლოება AdCONHNH₂-ის მოლეკულასთან ხორციელდებოდა 0.05 Å ბიჯით. რაც შეეხება ქლორის ატომს, მანძილი მასა და AdCONHNH₂-ის მოლეკულის ჩასანაცვლებელ წყალბადის ატომს შორის მცირდებოდა R_{CN}-ის ცვლილების სინქრონულად [137-143].

სისტემის ენთალპიის ცვლილების დამოკიდებულება შემტევი ნაერთის მანძილზე გვიჩვენებს, რომ სამივე შემთხვევაში თვისობრივი სურათი ერთი და იგივეა. ეს დამოკიდებულება მოცემულია (ნახაზზე 1, 2, 3).

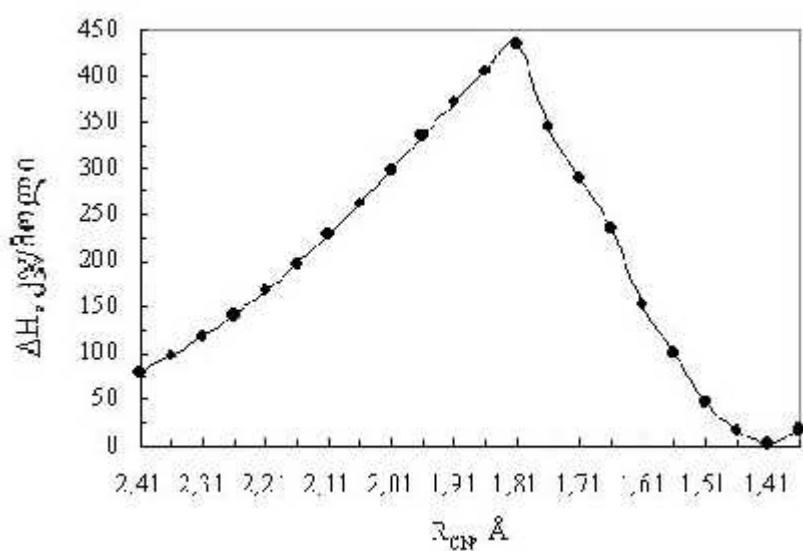
ნახაზი 1



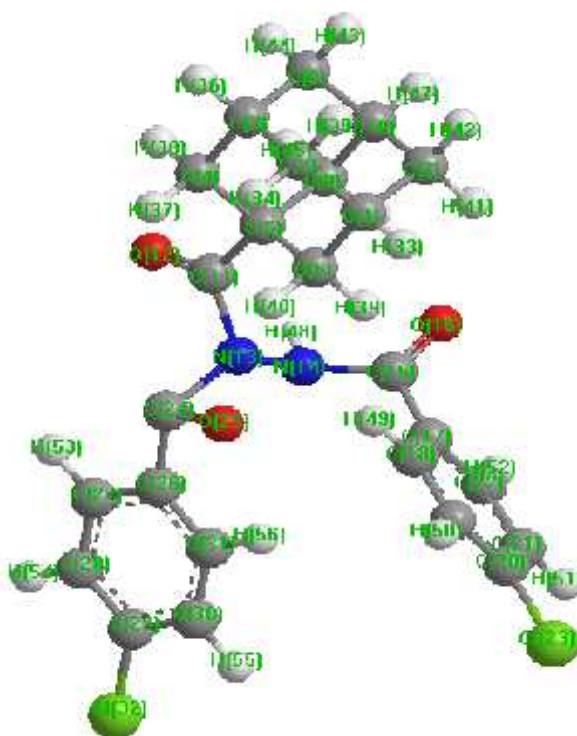
ენტალპიის (ΔH) დამოკიდებულება რეაქციის (R_{CN}) კოორდინატაზე რეაგენტების ექვიმოლური თანაფარდობისას



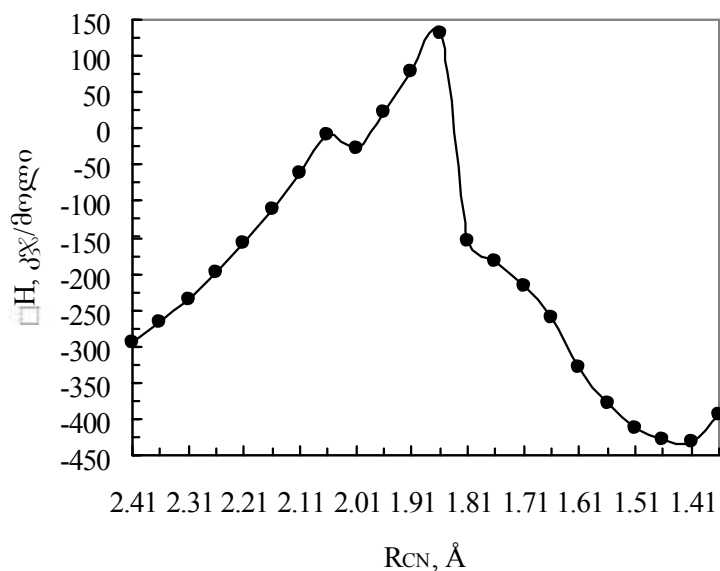
N-(1-ადამანტოილ)-N'-4-ქლორბენზოილჰიდრაზიდის (I) მოლეკულის 3D მოდელი



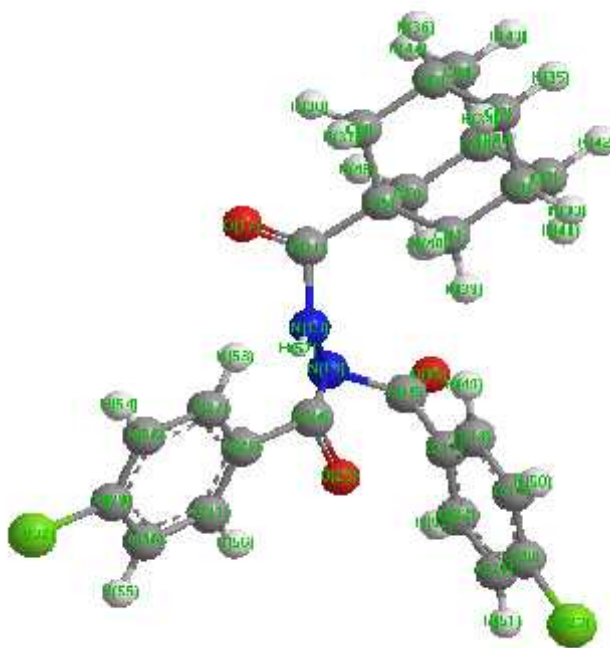
ენთალპიის (ΔH) დამოკიდებულება რეაქციის (R_{CN}) კოორდინატაზე რეაგენტების მოლური თანაფარდობისას 1:2



N-(1-ადამანტოილ)-N-4-ქლორბენზოილ-N'-4-ქლორბენზოილჰიდრაზიდის (II)
მოლეკულის 3D მოდელი



ენთალპიის (ΔH) დამოკიდებულება რეაქციის (R_{CN})კოორდინატზე რეაგენტების მოლეური თანაფარდობისას 1:2.



N-(1-ადამანტოიდ)-N',N'-ბის-4-ქლორბენზოიდ ჰიდრაზიდის (III) მოლეკულის 3D მოდელი

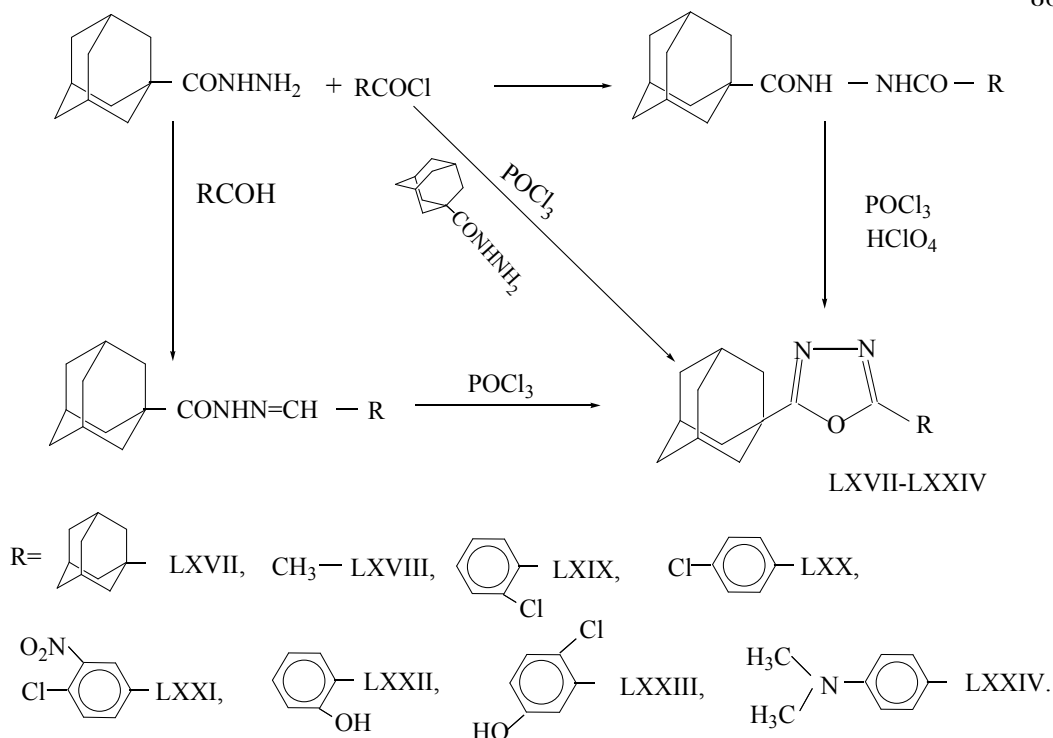
სისტემის ენთალპია დასაწყისში იზრდება $R_{CN} = 1.86 \text{ \AA}$. მნიშვნელობის მიღწევამდე, რის შემდეგაც ის მონოტონურად მცირდება. აქტივაციის ენერჯია პირველი რეაქციისათვის შეადგენს $\Delta\Delta H^\ddagger = 136.3 \text{ კჯ/მოლ-ს}$ ($R_{CN} = 1.86 \text{ \AA}$), მეორე რეაქციისათვის $\Delta\Delta H^\ddagger = 355.4 \text{ კჯ-ს}$ ($R_{CN} = 1.81 \text{ \AA}$), ხოლო მესამე რეაქციისათვის $\Delta\Delta H^\ddagger = 428.3 \text{ კჯ-ს}$ ($R_{CN} = 1.86 \text{ \AA}$). სამივე შემთხვევაში აცილირების პროცესი ეგზოთერმულია ($\Delta\Delta H = -69.9 \text{ კჯ}$, $\Delta\Delta H = -78.2 \text{ კჯ/მოლ-ს}$, $\Delta\Delta H = -135.7 \text{ კჯ}$ შესაბამისად). აქტივაციის ენერჯიის მაღალი და წარმოქმნის სითბოს (ენტალპიის) დადებითი მნიშვნელობა რეაქციის კოორდინატის მთელს ინტერვალში მეორე და მესამე რეაქციისათვის მიუთითებს მათი განხორციელების მცირე ალბათობაზე.

2.4.2 ადამანტანშემცველი 2,5-დიხანაცვლებული-1,3,4-ოქსადიაზოლების სინთეზი და მათი α -ფეროცენილალკილირება

ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ ადამანტანის, ფეროცენის და ოქსადიაზოლების ნაწარმები გამოირჩევიან სპეციფიკური ბიოლოგიური აქტიურობით. ადამანტან-1-კარბონმუავას N,N'-დიაცილჰიდრაზიდები ავლენენ ადამანტანის იმუნოდეფიციტური ვირუსის ინჰიბირებას, ხოლო ოქსადიაზოლები და ფეროცენილალკილირებული ნაწარმები ანტიმიკრობულ აქტიურობას [11-16, 29].

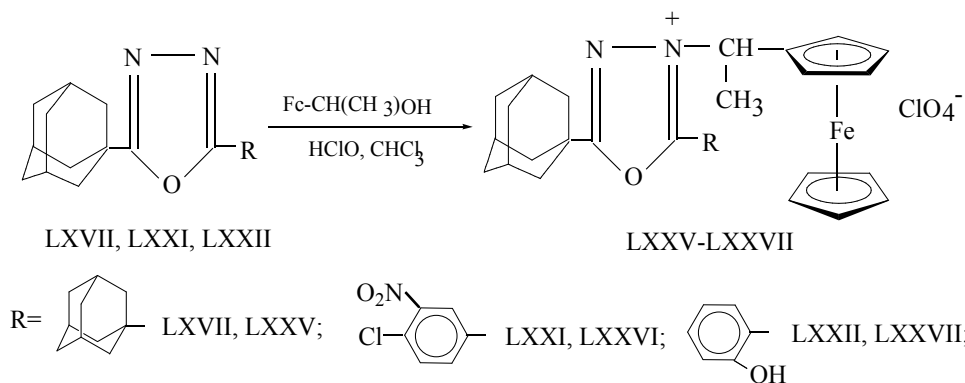
ახალი ფარმაკოლოგიური მოქმედების ნაერთების ძიების მიზნით პერსპექტიულად მივიჩნით ადამანტანშემცველი 2,5-დიხანაცვლებული-1,3,4-ოქსადიაზოლების სინთეზი და მათი α -ფეროცენილალკილირება.

2,5-დიხანაცვლებული-1,3,4-ოქსადიაზოლების სინთეზი განხორციელდებულ იქნა შემდეგი სქემის მიხედვით (სქემა 25):



ოქსადიაზოლები (LXVII-LXXIV) სინთეზირებულ იქნა რამოდენიმე მეთოდით: N,N'-დიაცილჰიდრაზიდების POCl_3 - თან 10 -15 წთ ცხელების პირობებში; N,N'-დიაცილჰიდრაზიდების აცეტანჰიდრიდის არეში 30-45წთ დუღილის პირობებში 60%-იან HClO_4 გამოყენებით; შესაბამისი ჰიდრაზიდ-ჰიდრაზონების POCl_3 - თან ცხელებით 10 წთ განმავლობაში, აღსანიშნავია, რომ ოქსადიაზოლების გამოსავლიანობა 1 და 2 მეთოდის შემთხვევაში მაღალია (85-95%), ხოლო მესამე მეთოდის შემთხვევაში გამოსავლიანობა არ აღემატება 40% [135,136,145,146].

ოქსადიაზოლების α -ფეროცენილაკილირება განხორციელდა ორფაზიან სისტემაში [145,146]: ოქსადიაზოლის LXVII, LXXI, LXXII, α -ფეროცენილეთანოლის და HClO_4 წყალხსნარის(70%), ნარევის ინტენსიური მორევის პირობებში, ოთახის ტემპერატურაზე. ნაერთები LXXV-LXXVII მიიღება მარილების სახით 75-80 % გამოსავლიანობით.

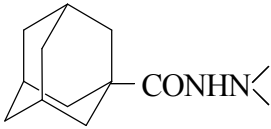


საწყისი α -ფეროცენილეთანოლი მიღებულია აცეტილფეროცენის აღდგენით LiAlH_4 -ით.

სინთეზირებული 2,5-დიანაცვლებული-1,3,4-ოქსადიაზოლების ზოგიერთი თვისება
და სპექტრული (იწ, უი, ზმრ) მონაცემები

ნაერთი №	ღღ.ტ · °C	R _f 1:12 (მეთ/ქლ ოროფ.)	იწ სპექტი, ν, სმ ⁻¹	უი სპექტრი λmax, ნმ (Abs)	¹ H ბმრ სპექტრი (დმსო -D ₆) δ, მმ, J, ჰც	¹³ C ბმრ სპექტრი (დმსო -D ₆) δ, მმ, J, ჰც
1	2	3	4	5	6	7
LXVII	209- 210	0.65	2923, 2854 (C-H Ad), 1581, 1558, 1049	296(0.37), 362(0.13)	2.08(s, 6H), 1.98 (s, 12H), 1.78 (s, 12H)	170.45, 39.23, 35.78, 33.50, 27.10
LXVIII	155- 156	0.70		268(0.15), 356(0.07)	2.12-1.28 (m, 18H)	
LXIX	168- 170	0.72	3080(C-H არომ.), 2915, 2854 (C-H Ad), 1596, 1551, 1041		7.8-7.5(m, 4H), 2.2-1.6 (m, 15H)	
LXX	176- 177	0.68	3070 (C-H არომ), 2923, 2854(C-H Ad), 1596, 1551, 1087	286(2.77)	7.88 (d, J 8.02, 2H), 7.42 (d, J 8.02, 2 H), 2.08 (m, 9H), 1.82(m, 6H)	
LXXI	184- 185	0.85		280(3.7), 288 (3.8)	8.62(d, J 1.54), 8.28(dd, J 8.4, J 1.54, 1H), 7.99(d, J 8.4), 2.07(m, 9H), 1.77 (m, 6H)	172.66, 161.34, 148.00, 132.74, 131.00, 127.74, 123.70, 123.19, 35.51, 33.8, 26.7
LXXII	192- 194	0.80	3162.8(OH), 1627.7, 1596 .8, 1542, 1049		7.77-7.01 (m, 4H) 2.05-1.77 (m, 15H)	161.50, 158.02, 151.60, 133.74, 131.71, 121.18, 112.53, 111.11, 42.63, 38.0, 36.5, 28.26

- წარმოადგენენ რამდენიმე სარეაქციო ცენტრის შემცველ პოლიფუნქციურ ნაერთებს d-მეტალებთან კომპლექსწარმოქმნის უნარით;
- შეიცავენ ადამანტანის ფრაგმენტს, რამაც გარდამავალ მეტალებთან ერთად, არსებითი როლი უნდა შეასრულოს მიზნობრივი კოორდინაციული ნაერთების ბიოლოგიურ აქტიურობის გამოვლენაში;
- შერჩეული ლიგანდების სინთეზი ხელმისაწვდომია.

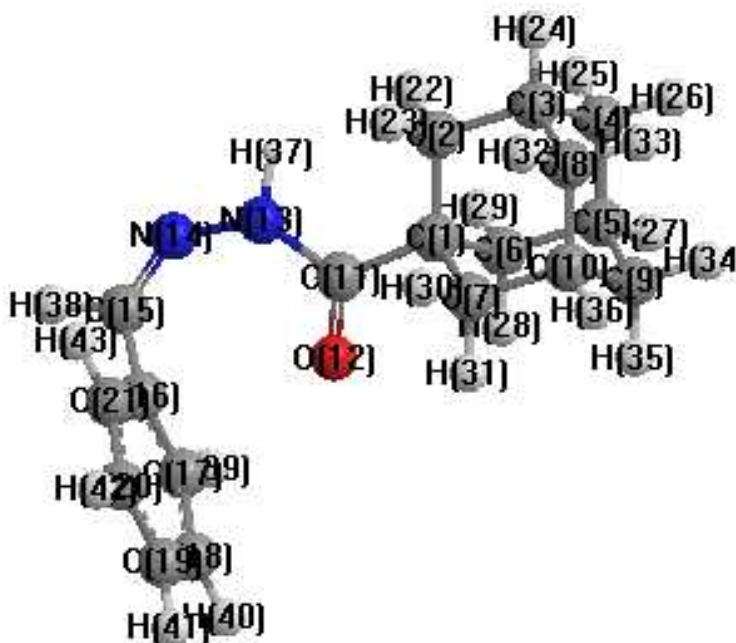


მიღებული ლიგანდებისათვის საერთო სტრუქტურული ჯგუფია ადამანტან-1-კარბონმუავას ჰიდრაზიდული ფრაგმენტი, რომელიც შედის სინთეზირებულ ყველა ლიგანდის შედგენილობაში. ელექტრული სიმკვრივების განაწილება ლიგანდში ძირითადად დამოკიდებულია ადამანტან-ჰიდრაზიდულ ფრაგმენტთან დაკავშირებულ რადიკალებზე.

ჩატარებულია საწყისი ლიგანდების ელექტრონული სტრუქტურისა და კომპლექსწარმოქმნის უნარის კვლევა ნახევრადემპირიული კვანტურ-ქიმიური მეთოდით AM1 (Austin Model 1) [CS MOPAC-ის (Chem 3D Ultra-version 8.03) [144], განსაზღვრულია მათი ენერგეტიკული და გეომეტრიული მახასიათებლები, ატომებზე ევექტური მუხტები და ელექტრონული დასახლება ატომურ ორბიტალებზე (ელექტრონული სიმკვრივე) (ცხრილი 8-13).

დადგენილია, რომ ლიგანდის მოლეკულები შეიცავენ პოტენციურად ელექტროდონორულ ატომებს – O და N, ამიტომ შეუძლიათ d-მეტალებთან კოორდინაციული ნაერთები წარმოქმნა.

N-(1-ადამანტოიდ)-N'-ბენზალდეჰიდის ჰიდრაზონი (XLVIII) (ნახატი 6) ნახშირბადის C₁₁ ატომის მეზობელ ატომებთან ბმის სიგრძეები და სავალენტო კუთხეები ($\angle C_1-C_{11}-O_{12} = 120.1^\circ$, $\angle C_1-C_{11}-N_{13} = 118.6^\circ$ და $\angle O_{12}-C_{11}-N_{13} = 121.4^\circ$) მიუთითებს მის sp² ჰიბრიდულ მდგომარეობაზე. ჟანგბადის O₁₂ ატომი სავალენტო კუთხეების მიხედვით იმყოფება sp² ჰიბრიდულ მდგომარეობაში. აზოტის ატომი N₁₃ სავალენტო კუთხეების ($\angle C_{11}-N_{13}-N_{14} = 128.9^\circ$, $\angle C_{11}-N_{13}-H_{40} = 117.0^\circ$, $\angle N_{14}-N_{13}-H_{40} = 110.0^\circ$) სიდიდის მიხედვით იმყოფება sp² ჰიბრიდულ მდგომარეობაში. იმავე ნაერთის მოლეკულაში ატომებზე ფარდობითი მუხტების სიდიდეთა ანალიზი გვიჩვენებს, რომ პოტენციურად ელექტრონოდონორულ ატომებს წარმოადგენენ O₁₂ (q₁₂ = -0.355295) და N₁₃ (q₁₃ = -0.315839) (ცხრილი 8). ატომთა ორბიტალების ელექტრონული დასახლება გვიჩვენებს, რომ ჟანგბადის ატომის ერთ-ერთი ელექტრონული წყვილი იმყოფება 2s ორბიტალზე [ელექტრონული დასახლება 1.91546 (O₁₂)] (ცხრილი 9). მას შეუძლია მეტალის ატომთან ქიმიური ბმის დამყარება დონორულ-აქცეპტორული მექანიზმით. N₁₃ ატომს არ შეუძლია იგივე ბმის წარმოქმნა, რადგანაც ელექტრონული წყვილი იმყოფება ჰიბრიდიზაციის გარეშე დარჩენილ 2p_z ორბიტალზე (ელექტრონული დასახლება 1.71795-ია). ამავე დროს, n-ელექტრონების ხარჯზე ადგილი აქვს N₁₄-ის აზოტის ატომის კოორდინაციას მეტალის იონთან (ნახატი 6).



N-(1-ადამანტოილ)-N'-ბენზალდეჰიდის ჰიდრაზონი (XLVIII) 3D მოდელი

ცხრილი 8

N-(1-ადამანტოილ)-N'-ბენზალდეჰიდის ჰიდრაზონის (XLVIII) მოლეკულაში ატომთა ფარდობითი მუხტი (q_i) და ელექტრონული სიმკვრივე [$q_i(d)$]

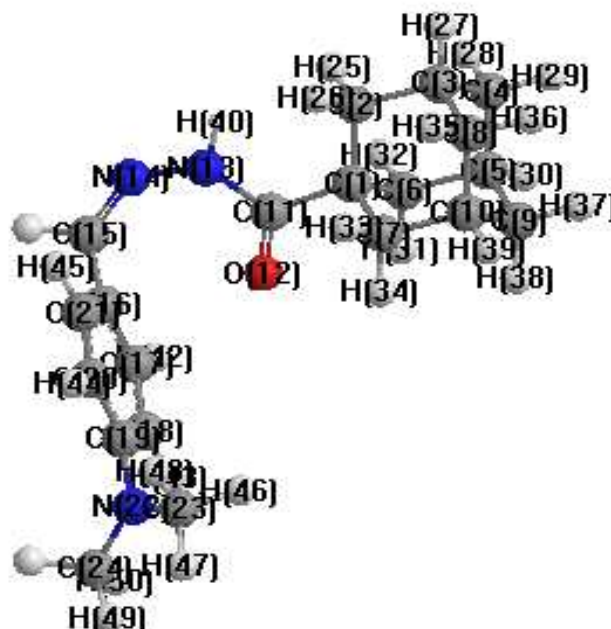
ატომი, i	ფარდობითი მუხტი, q_i	ელექტრონული სიმკვრივე $q_i(d)$	ატომი, i	ფარდობითი მუხტი, q_i	ელექტრონული სიმკვრივე, $q_i(d)$
C ₁	-0.057107	4.0571	H ₂₃	0.086037	0.9140
C ₂	-0.151028	4.1510	H ₂₄	0.090760	0.9092
C ₃	-0.099041	4.0990	H ₂₅	0.081184	0.9188
C ₄	-0.151232	4.1512	H ₂₆	0.083797	0.9162
C ₅	-0.101033	4.1010	H ₂₇	0.093275	0.9067
C ₆	-0.144070	4.1441	H ₂₈	0.108483	0.8915
C ₇	-0.143182	4.1432	H ₂₉	0.084429	0.9156
C ₈	-0.151055	4.1511	H ₃₀	0.087674	0.9123
C ₉	-0.149775	4.1498	H ₃₁	0.106152	0.8938
C ₁₀	-0.101055	4.1011	H ₃₂	0.081559	0.9184
C ₁₁	0.298916	3.7011	H ₃₃	0.083639	0.9164
O ₁₂	-0.355295	6.3553	H ₃₄	0.081572	0.9184
N ₁₃	-0.315839	5.3158	H ₃₅	0.086234	0.9138
N ₁₄	-0.058157	5.0582	H ₃₆	0.093301	0.9067
C ₁₅	-0.057711	4.0577	H ₃₇	0.246457	0.7535
C ₁₆	-0.090905	4.0909	H ₃₈	0.159347	0.8407
C ₁₇	-0.079603	4.0796	H ₃₉	0.154388	0.8456
C ₁₈	-0.134203	4.1342	H ₄₀	0.133685	0.8663
C ₁₉	-0.122547	4.1225	H ₄₁	0.129615	0.8704
C ₂₀	-0.139128	4.1391	H ₄₂	0.130326	0.8697
C ₂₁	-0.112389	4.1124	H ₄₃	0.131873	0.8681
H ₂₂	0.081651	0.9183			

N-(1-ადამანტოილ)-N'-ბენზალდეჰიდის ჰიდრაზონის (XLVIII) მოლეკულის (O₁₂ და O₁₃) ატომთა ორბიტალების ელექტრონული დასახლება

ატომი	2s	2p _x	2p _y	2p _z
O ₁₂	1.91546	1.11301	1.86931	1.45751
N ₁₃	1.48926	1.10715	1.00147	1.71795

N-(1-ადამანტოილ)-N'-(4-დიმეთილამინო)-ბენზალდეჰიდის (XL) (ნახატი 7), ნახშირბადის C₁₁ ატომის მეზობელ ატომებთან ბმის სიგრძეები და სავალენტო კუთხეების მნიშვნელობები ($\angle C_1-C_{11}-O_{12} = 120.1^\circ$, $\angle C_1-C_{11}-N_{13} = 118.6^\circ$ და $\angle O_{12}-C_{11}-N_{13} = 121.4^\circ$) მიუთითებს მის sp² ჰიბრიდიზებულ მდგომარეობაზე. ჟანგბადის ატომის O₁₂ სავალენტო კუთხეების მნიშვნელობების მიხედვით ის sp² ჰიბრიდიზებულ მდგომარეობაშია. აზოტის ატომი N₁₃ სავალენტო კუთხეების მნიშვნელობების ($\angle C_{11}-N_{13}-N_{14} = 128.9^\circ$, $\angle C_{11}-N_{13}-H_{40} = 117.0^\circ$, $\angle N_{14}-N_{13}-H_{40} = 110.0^\circ$) მიხედვით იმყოფება sp² ჰიბრიდულ მდგომარეობაში. ატომებზე ფარდობითი მუხტების სიდიდეთა ანალიზი გვიჩვენებს, რომ პოტენციურად ელექტრონოდონორულ ატომებს წარმოადგენენ O₁₂ (q₁₂ = -0.357779), N₁₃ (q₁₃ = -0.316683) და N₂₂ (q₂₂ = -0.247934) (ცხრილი 10). ატომთა ორბიტალების ელექტრონული დასახლება გვიჩვენებს, რომ ჟანგბადის ატომის ერთ-ერთი ელექტრონული წყვილი იმყოფება 2s ორბიტალზე [ელექტრონული დასახლება 1.91538 (O₁₂)], ხოლო N₂₂ ატომის ერთ-ერთი ელექტრონული წყვილი – 2p_y ორბიტალზე [ელექტრონული დასახლება 1.66458 (N₂₂)] (ცხრილი 11). მათ შეუძლიათ მეტალის ატომთან σ-ბმის წარმოქმნა დონორულ-აქცეპტორული მექანიზმით.

ნახატი 7



N-(1-ადამანტოილ)-N'-(4-დიმეთილამინო)-ბენზალდეჰიდის ჰიდრაზონი (XLIX) 3D მოდელი

N₁₃ ატომს არ შეუძლია მეტალის ატომთან σ-ბმის წარმოქმნა დონორულ-აქცეპტორული მექანიზმით, რადგანაც ელექტრონული წყვილი იმყოფება ჰიბრიდიზაციის გარეშე დარჩენილ 2p_z ორბიტალზე (ელექტრონული

დასახლება 1.71838-ია). ისევე როგორც ნაერთის LXVIII შემთხვევაში, XLIX ნაერთის N₁₄ ატომის n-ელექტრონების ხარჯზე შესაძლებელია მისი კოორდინაცია მეტალის იონთან.

ცხრილი 10

N-(1-ადამანტოიდ)-N'-(2,4-დიჰიდროქსიბენზალდეჰიდის ჰიდრაზონის (LI) მოლეკულაში ატომთა ფარდობითი მუხტი (q_i) და ელექტრონული სიმკვრივის განაწილება [q_i(d)]

ატომი, i	ფარდობითი მუხტი, q _i	ელექტრონული სიმკვრივე, q _i (d)	ატომი, i	ფარდობითი მუხტი, q _i	ელექტრონული სიმკვრივე, q _i (d)
C ₁	-0.057304	4.0573	H ₂₇	0.090132	0.9099
C ₂	-0.150719	4.1507	H ₂₈	0.080779	0.9192
C ₃	-0.099080	4.0991	H ₂₉	0.083243	0.9168
C ₄	-0.151132	4.1511	H ₃₀	0.092632	0.9074
C ₅	-0.100942	4.1009	H ₃₁	0.108193	0.8918
C ₆	-0.144102	4.1441	H ₃₂	0.083973	0.9160
C ₇	-0.143255	4.1433	H ₃₃	0.088542	0.9115
C ₈	-0.150886	4.1509	H ₃₄	0.107413	0.8926
C ₉	-0.149676	4.1497	H ₃₅	0.081540	0.9185
C ₁₀	-0.101113	4.1011	H ₃₆	0.082911	0.9171
C ₁₁	0.300749	3.6993	H ₃₇	0.080906	0.9191
O ₁₂	-0.357779	6.3578	H ₃₈	0.086244	0.9138
N ₁₃	-0.316683	5.3167	H ₃₉	0.093330	0.9067
N ₁₄	-0.063519	5.0635	H ₄₀	0.244874	0.7551
C ₁₅	-0.045319	4.0453	H ₄₁	0.156109	0.8439
C ₁₆	-0.130050	4.1301	H ₄₂	0.156681	0.8433
C ₁₇	-0.056046	4.0560	H ₄₃	0.136952	0.8630
C ₁₈	-0.174723	4.1747	H ₄₄	0.131550	0.8685
C ₁₉	0.072916	3.9271	H ₄₅	0.129939	0.8701
C ₂₀	-0.195247	4.1952	H ₄₆	0.089986	0.9100
C ₂₁	-0.082310	4.0823	H ₄₇	0.084522	0.9155
N ₂₂	-0.247934	5.2479	H ₄₈	0.053323	0.9467
C ₂₃	-0.099723	4.0997	H ₄₉	0.083461	0.9165
C ₂₄	-0.096510	4.0965	H ₅₀	0.088774	0.9112
H ₂₅	0.080743	0.9193	H ₅₁	0.057048	0.9430
H ₂₆	0.086587	0.9134			

ცხრილი 11

N-(1-ადამანტოიდ)-N'-(2,4-დიჰიდროქსიბენზალდეჰიდის ჰიდრაზონის (LI) მოლეკულაში ატომთა ორბიტალების ელექტრონული დასახლება

ატომი	2s	2p _x	2p _y	2p _z
O ₁₂	1.91538	1.11148	1.87005	1.46087
N ₁₃	1.48939	1.10730	1.00162	1.71838
N ₂₂	1.52343	1.03460	1.66458	1.02532

ამგვარად, LI ნაერთის მოლეკულაში არის ორი პოტენციურად ელექტრონოდონორული ატომი – O₁₂ და N₂₂, რის გამოც ის გვევლინება როგორც ბიდენტატური ლიგანდი. ამის გამო მას შეუძლია d-მეტალებთან

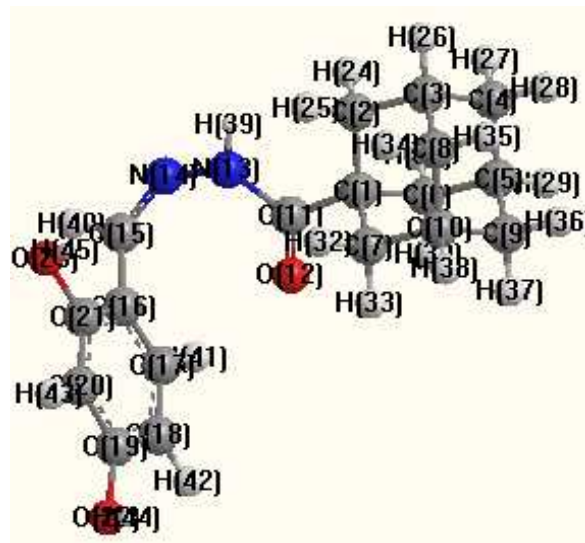
წარმოქმნას კოორდინაციული ნაერთები ცხრაწევრიანი ციკლის სახით, თუმცა, არარეალური სიგრძეების $M \rightarrow O$ და $M \rightarrow N(CH_3)_2$ ბმების წარმოქმნის გამო, უფრო მეტად სააღბათოა 5-წევრიანი ციკლური კოორდინაციული ნაერთის წარმოქმნა, რადგან შესაბამისი კოორდინაციული ნაერთის იწ სპექტრში არ იცვლება $N(CH_3)_2$ ჯგუფის $C-N$ ბმის შთანთქმის ზოლი (1357 სმ^{-1} (ცხრილი 14) მაშინ როდესაც $C=N$ ბმის შთანთქმის ზოლი შესაბამისი ლიგანდისთვის ვლინდება, 1535.6 სმ^{-1} , ხოლო კოორდინაციული ნაერთისთვის – 1519.5 სმ^{-1} უბანში.

ბენზოლის ბირთვში $N(CH_3)_2$ ჯგუფის პარამდგომარეობაში მდებარეობა კიდევ უფრო დამაჯერებელს ხდის ხუთწევრიანი სტრუქტურის წარმოქმნის ალბათობას.

ორთო- და პარა-მდგომარეობაში მდებარე $(CH_3)_2N$ ბენზოლის ბირთვის ნახშირბად ატომზე ზრდის ელექტრონულ სიმკვრივეს, რაც თავის მხრივ, გავლენას ახდენს $C(O)-NH-N=CH-C_6H_4-$ ჯაჭვის π -შეუღლებების ხარისხზე და ცვლის d-მეტალის იონის კოორდინაციის ხარისხს.

მოლეკულაში ატომებზე ფარდობითი მუხტების სიდიდეთა (ცხრილი 12) ანალიზი გვიჩვენებს, რომ პოტენციალურად ელექტრონოდონორულ ატომებს წარმოადგენენ O_{12} ($q_{12} = -0.367069$), N_{13} ($q_{13} = -0.315532$), O_{22} ($q_{22} = -0.247015$) და O_{23} ($q_{23} = -0.246929$). ატომთა ორბიტალების ელექტრონული დასახლება (ცხრილი 13) გვიჩვენებს, რომ უანგბადის ატომების ერთ-ერთი ელექტრონული წყვილი იმყოფება 2s ორბიტალზე [ელექტრონული დასახლება 1.91548 (O_{12}), 1.86221 (O_{22}) და 1.86235 (O_{23})]. მათ შეუძლიათ მეტალის ატომთან σ -ბმის წარმოქმნა დონორულ-აქცეპტორული მექანიზმით. N_{13} ატომს არ შეუძლია მეტალის ატომთან σ -ბმის წარმოქმნა დონორულ-აქცეპტორული მექანიზმით, რადგანაც ელექტრონული წყვილი იმყოფება ჰიბრიდიზაციის გარეშე დარჩენილ $2p_z$ ორბიტალზე (ელექტრონული დასახლება 1.72162-ია). თუმცა N_{14} -ის n-ელექტრონების ხარჯზე შესაძლებელია ადგილი ჰქონდეს კოორდინაციას მეტალის იონთან (ცხრილი 13).

ნახატი 8



N-(1-ადამანტოილ)-N'-2,4-დიოქსიბენზალდეჰიდის ჰიდრაზონი (LI)
3D მოლეკლი

N-(1-ადამანტოილ)- N'-2,4-დიოქსიბენზალდეჰიდის ჰიდრაზონის (LI) ატომთა ფარდობითი მუხტი (q_i) და ელექტრონული სიმკვრივე [$q_i(d)$]

ატომი, i	ფარდობითი მუხტი, q_i	ელექტრონული სიმკვრივე, $q_i(d)$	ატომი, i	ფარდობითი მუხტი, q_i	ელექტრონული სიმკვრივე, $q_i(d)$
C ₁	-0.057074	4.0571	H ₂₄	0.081709	0.9183
C ₂	-0.151109	4.1511	H ₂₅	0.086495	0.9135
C ₃	-0.099029	4.0990	H ₂₆	0.090524	0.9095
C ₄	-0.151220	4.1512	H ₂₇	0.081273	0.9187
C ₅	-0.100990	4.1010	H ₂₈	0.083318	0.9167
C ₆	-0.143852	4.1439	H ₂₉	0.092998	0.9070
C ₇	-0.143079	4.1431	H ₃₀	0.108189	0.8918
C ₈	-0.150923	4.1509	H ₃₁	0.084399	0.9156
C ₉	-0.149631	4.1496	H ₃₂	0.086549	0.9135
C ₁₀	-0.101195	4.1012	H ₃₃	0.106754	0.8932
C ₁₁	0.301548	3.6985	H ₃₄	0.081091	0.9189
O ₁₂	-0.367069	6.3671	H ₃₅	0.083246	0.9168
N ₁₃	-0.315532	5.3155	H ₃₆	0.081189	0.9188
N ₁₄	-0.058028	5.0580	H ₃₇	0.086328	0.9137
C ₁₅	-0.028559	4.0286	H ₃₈	0.092734	0.9073
C ₁₆	-0.154963	4.1550	H ₃₉	0.247735	0.7523
C ₁₇	-0.018753	4.0188	H ₄₀	0.160669	0.8393
C ₁₈	-0.194474	4.1945	H ₄₁	0.167054	0.8329
C ₁₉	0.124353	3.8756	H ₄₂	0.156007	0.8440
C ₂₀	-0.310972	4.3110	H ₄₃	0.135141	0.8649
C ₂₁	0.134033	3.8660	H ₄₄	0.217940	0.7821
O ₂₂	-0.247015	6.2470	H ₄₅	0.219122	0.7809
O ₂₃	-0.246929	6.2469			

N-(1-ადამანტოილ)- N'-2,4-დიოქსიბენზალდეჰიდის ჰიდრაზონის (LI) ატომთა ორბიტალების ელექტრონული დასახლება

ატომი	2s	2p _x	2p _y	2p _z
O ₁₂	1.91548	1.11072	1.87127	1.46960
N ₁₃	1.48458	1.10805	1.00129	1.72162
O ₂₂	1.86221	1.40948	1.78825	1.18708
O ₂₃	1.86235	1.34561	1.75314	1.28583

ამგვარად, მოლეკულაში არის სამი პოტენციალურად ელექტრონოდონორული ატომი – O₁₂, O₂₂ და O₂₃, ამავე დროს d-მეტალებთან კოორდინაციის უნარი შეიძლება გამოავლინოს N₁₃-მა.

ამ გათვლების საფუძველზე შემუშავებულ იქნა აღნიშნული ლიგანდების ზოგიერთ d-მეტალთან [Cu(II), Fe(II)] კოორდინაციული ნაერთების სინთეზის ოპტიმალური პირობები [138, 140-142]. სინთეზი ჩატარდა ორგანული ლიგანდის ეთანოლ ხსნარის და შესაბამისი მეტალის მარილის წყალხსნარების ნარევის (მოლური თანაფარდობა MX_n: L – 1:1 და 1:2) დუღილით 1-1,5 საათის განმავლობაში [138] .

მიღებული კოორდინაციული ნაერთები LXXVIII-LXXXII წარმოადგენენ სხვადასხვა ფერის წვრილკრისტალურ ნივთიერებებს. ამ ნაერთების აღნაგობა დადგენილ იქნა ინფრაწითელი სპექტროსკოპიული და ელემენტური თერმოგრაფიკური ანალიზის მეთოდებით [138, 151,152] (ცხრილი 14, ნახაზი 4,5,6).

მიღებული კოორდინაციული ნაერთების და ადამანტანშემცველი ლიგანდების ინფრაწითელი სპექტრების ანალიზმა გვიჩვენა (ცხრილი 14), რომ ორგანული ლიგანდის მოლეკულა მეტალების ცენტრალურ ატომებთან კოორდინირებულია კარბონილის ჯგუფის ჟანგბადატომისა და აზოტოვანიის N-ატომით (სქემა 27) [138].

ცხრილი 14

კოორდინაციული ნაერთების LXXVIII-LXXXII ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებელი.

№	ნაერთი	შეფერილობა	t ⁰ დაშლ.	იწ სპექტრი, ν სმ ⁻¹
LXXVIII	Fe(L ^{II}) ₂ SO ₄ •2H ₂ O	მოყვითალო	320-395	3220 (NH); 2900, 2846, (CH,Ad); 1643 (C=O); 1643 (C=N); 1550, 1357 (C-N) 1172 (C-H ვალ.); 1018 (C-C); 948, 817(C-H დეფ); 725(OCN); 678, 578 (ამიდ MN+MO); 400 (MO).
LXXIX	Cu(L ^{II}) ₂ Cl ₂	მომწვანო-ყვითელი	285-380	3200 (NH), 1590 (C=O); 1650 - (C=N);1457 (CH ₂), 1373 (CH ₃); 1311(C-N); 1172 (C-H ვალ.);1018 (C-C); 948, 817 (C-H დეფ); 725 (OCN); 678, 578 (ამიდ); 400 (MO).
LXXX	Cu(L ^I) ₂ Cl ₂	ღია ყვითელი	270-395	3309(NH), 1650, 1604 (C=O); 1645(C=N); 527 (CN+H+O);457-(CH ₂), 1373, 1311 (CH ₃); 1249 (C-N); 1180, 1103 (C-H ვალ.); 972, 941, 856 (C-H დეფ); 1056 (C-C), 725 (OCN); 694, 609 (CNM+MNN); 516 (MN+ MO); 400 (MO).
LXXXI	Cu(L ^{III}) ₂ Cl ₂	შავი	260-390	3162 (NH), 1652 (C=N); 1596, 1535 (C=O); 1457 (CH ₂); 1373,1303 (CH ₃); 1234(C-N); 1172 (C-H ვალ.); 979, 941, 848 (C-H დეფ); 1072 (C-C), 725 (OCN); 664, 609 (CNM+MNN); 524 (MN+MO).
LXXXII	Fe(L ^{III}) ₂ SO ₄ •2H ₂ O	მუქი მწვანე	310-385	3232 (NH), 1619 (C=N); 1558 (C=O); 1457 (CH ₂); 1373 (CH ₃); 1234 (C-N); 1180(C-H ვალ.); 979, 848 (C-H დეფ); 725 (OCN); 663, 540 (ამიდ); 501, 470 (MN+MO).

კომპლექსური ნაერთების LXXVIII-LXXXII იწ სპექტრებით დადგენილია ლიგანდების უანგბადის ატომებს და შესაბამისი M(II) იონებს შორის კოორდინაცია. შესაბამისად იწ სპექტრში ჩნდება შთანთქმის ახალი ზოლები 400სმ⁻¹~524სმ⁻¹ უბანში. ძლიერი კოორდინაციული ბმა წარმოიქმნება თავისუფალი შიფის ფუძის ტიპის ლიგანდების C=N ჯგუფის N ატომსა და M(II) იონებთან: შესაბამისი შთანთქმის ზოლებია (C=N, IV-1643სმ⁻¹, V-1650სმ⁻¹, VI-1645სმ⁻¹, VII-1652სმ⁻¹, 1619 (C=N) უბანში [138,151,152].

მიღებულ კოორდინაციულ ნაერთთა LXXVIII-LXXXII იწ სპექტრებში კარბონილის ჯგუფის სავალენტო რხევის შესაბამისი შთანთქმის ზოლის წანაცვლება $[\Delta\nu (C=O) \approx 30-40\text{სმ}^{-1}]$ თავისუფალ ლიგანდთან შედარებით მიუთითებს, რომ ორგანული ლიგანდი მეტალის ატომთან კოორდინირებულია კარბონილის უანგბადატომის მეშვეობით ($M \leftarrow O=C <$), ასევე აზოტის ატომის n ელექტრონებით.

მიღებულ კოორდინაციულ ნაერთებში LXXVIII-LXXXII განსაზღვრულია მეტალის შემცველობა და მათი მოლური ელექტროგამტარობა. სპილენძ (II) ქლორიდისა და ლიგანდების (L^I, L^{II}, L^{III}) საფუძველზე მიღებული კომპლექსები ბილიგანდებია და შეიცავენ წყალს (ცხრილი 15). ლიგანდები (L^{II}, L^{III}) FeSO₄•7H₂O -თან წარმოქმნიან ბი(ლიგანდურ)დი(აქვა) კომპლექსებს [138].

სპილენძ(II) და რკინა(II) კოორდინაციული ნაერთის მოლური ელექტროგამტარობა დმფა-ში იცვლება 76-88 S სმ²მოლ⁻¹ ფარგლებში, რაც მიუთითებს 1:1 ტიპის ელექტროლიტზე (69-90 S სმ² მოლ⁻¹ ლიტ.) [138,148].

ცხრილი 15

კოორდინაციულ ნაერთებში (LXXVIII-LXXX II) მეტალის შემცველობა და მოლური ელექტროგამტარობა

№	ნაერთი	λ_M^{**}	მეტალის შემცველობა (%) ნაპოვნი (გამოთვლილი)
LXXVIII	Fe(L ^{II}) ₂ SO ₄ •2H ₂ O	87.5	11.30 (11.45)
LXXIX	Cu(L ^{II}) ₂ Cl ₂	85.2	10.50 (10.76)
LXXX	Cu(L ^I) ₂ Cl ₂	76.4	11.65 (11.82)
LXXX I	Cu(L ^{III}) ₂ Cl ₂	79.7	9.48 (9.55)
LXXX II	Fe(L ^{III}) ₂ SO ₄ •2H ₂ O	84.3	11.35 (11.64)

* λ_M განსაზღვრულია დმფ, 1მმოლ/დმ³ ხსნარში 25⁰ C; S სმ²მოლ⁻¹

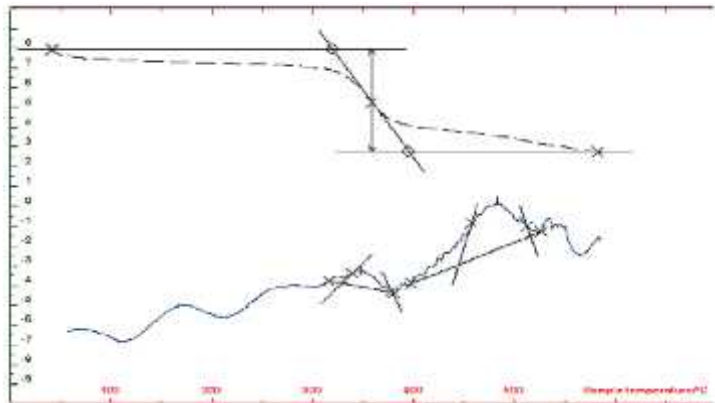
თერმული ანალიზის მეთოდით დადგენილია კომპლექსების თერმოლიზის ტემპერატურული ინტერვალები და მიღებული ნაერთების თერმული მდგრადობა.

LXXVIII-LXXXII კოორდინაციული ნაერთის თერმოგრავიმეტრიულმა ანალიზმა აჩვენა, რომ მათი თერმოლიზი წარმოადგენს რთულ პროცესს. წყლის მოლეკულების მოხლეჩვის შემდეგ ადგილი აქვს ორგანული ლიგანდის მოლეკულების ეტაპობრივ მოწყვეტას. თერმოლიზის საბოლოო პროდუქტს წარმოადგენს შესაბამისი d-მეტალის ოქსიდი ან მარილი.

LXXVIII კოორდინაციული ნაერთის თერმული ანალიზის მრუდებიდან ჩანს (ნახაზი 4), რომ ნიმუშის მასის კლება იწყება 110 ⁰C-დან (ენდოთერმული ეფექტი) ხოლო მეორე ენდოთერმული ეფექტი (200⁰-210⁰) სავარაუდოდ დაკავშირებულია წყლის მოლეკულების მოხლეჩასთან, რადგან

ამავე ინტერვალში ადგილი აქვს მასის შედარებით მცირე ცვლილებას. აღსანიშნავია, რომ ასეთ ენდოთერმულ ეფექტს სპილენძის კომპლექსის DTA მრუდზე ადგილი არა აქვს.

ნახაზი 4

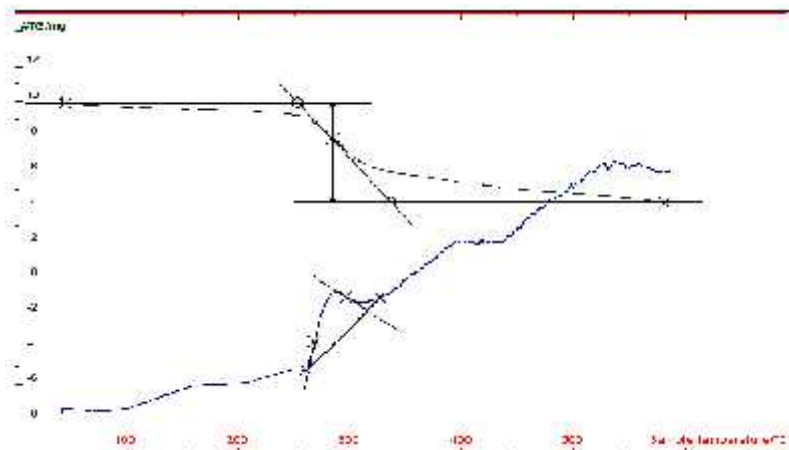


კომპლექსის $[Fe(L^{II})_2SO_4 \cdot 2H_2O]$ (LXXVIII) თერმოგრაფიკული მრუდები

მასის მკვეთრი ცვლილება შეინიშნება $325^{\circ}C-400^{\circ}C$ -ზე, რომელიც შეადგენს ნიმუშის მასის 33%-ს. ამავე ტემპერატურულ ინტერვალში აღინიშნება ეგზოთერმული ეფექტი ($\mu v s / m g = -8.9$). ამ ინტერვალში ეგზოთერმული ეფექტი გამოწვეულია $FeSO_4$ -ის ურთიერთქმედებით ორგანულ ლიგანდთან ან მისი დაშლის პროდუქტებთან. ჩვენს მიერ ცალკე ექსპერიმენტით დადგენილ იქნა, რომ ლიგანდი და $FeSO_4$ ნარევი $300^{\circ}C-350^{\circ}C$ ურთიერთქმედებენ SO_2 -ის გამოყოფით, რაც კიდევ ერთხელ მიუთითებს, რომ ადგილი აქვს SO_4^{2-} იონების ადგენას ორგანული ნაერთებით, რკინას კომპლექსში ლიგანდი დაშლას იწყებს $325^{\circ}C$ -დან. $400^{\circ}C$ ზემოთ მიმდინარე პროცესები დაკავშირებულია პიროლიზის პროდუქტების ურთიერთქმედებასთან, რომელიც მიმდინარეობს რთული მექანიზმით. $300-400^{\circ}C$ -ინტერვალში შესაძლებელია ასევე ლიგანდის არომომატული ბირთვის სულფირება SO_2 -ითა და SO_3 -ით [138].

LXXXI კომპლექსის თერმული ანალიზით დადგენილია (ნახაზი 5), რომ კომპლექსი $Cu(L^{III})_2Cl_2$ დეჰიდრატაციას იწყებს $100^{\circ}C$ -ზე. (შედარებისათვის $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ დეჰიდრატაციას განიცდის $110^{\circ}C$ -ზე). $250^{\circ}C-350^{\circ}C$ -ზე ადგილი აქვს მასის მკვეთრ კლებას, რაც დაკავშირებულია ორგანული ლიგანდის მოწყვეტასთან.

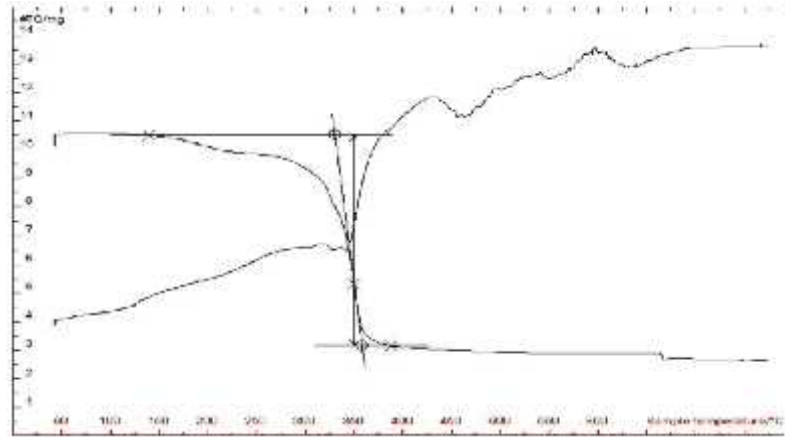
ნახაზი 5



კომპლექსის $[Cu(L^{III})_2Cl_2]$ (LXXXI) თერმოგრაფიკული ანალიზის მრუდები

მასის შემდგომი კლება დაკავშირებულია ქლორიდების, სპილენძის ოქსიდის ან ფუძე ქლორიდების აღდგენასთან და პიროლიზის პროცესის გადრმავებასთან, რაც გულისხმობს აქროლადი პროდუქტების მოცილებას სისტემიდან. 350°C-ს ზემოთ ძირითადად მიმდინარეობს ორგანული პროდუქტების კონდენსაცია და შესაძლოა CuO აღდგენა სპილენძამდე. აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ ეგზოთერმული ეფექტის 80% გამოწვეულია იმ პროცესებით, რომელიც მიმდინარეობს 300°C- მდე.

LXXIX კომპლექსის თერმული ანალიზით დადგენილია (ნახაზი 6), რომ კომპლექსნაერთის მასის კლება 200⁰-250⁰C ინტერვალში შეადგენს საერთო ნახაზი 6



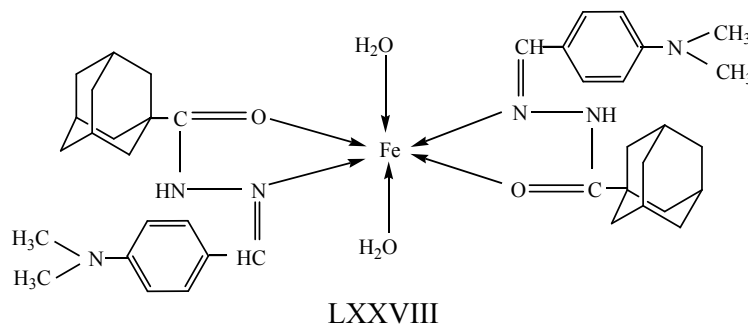
კომპლექსის [Cu(L^{II})₂Cl₂] (LXXIX) თერმოგრავიმეტრიული ანალიზის მრუდები

მასის 10%-ს, 250⁰-275⁰C ინტერვალში მრუდზე სითბური ეფექტი არ შეინიშნება. 275⁰C-დან 375⁰C-მდე აღილი აქვს მასის მკვეთრ ცვლილებას, (საერთო მასის 60%), რაც დაკავშირებულია კომპლექსის თერმულ დისოციაციასთან. ამავე ინტერვალში აღინიშნება ენდოთერმული ეფექტი.

ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით კომპლექსების ანალიზის მონაცემების საფუძველზე ქვემოთ მოტანილია სინთეზირებული კოორდინაციული ნაერთების სავარაუდო სტრუქტურები, სადაც გათვალისწინებულია კარბონილის ჯგუფის ჟანგბადის და C=N-ის ჯგუფის აზოტის ატომების მეტალთან კოორდინაციის უნარი და ციკლის მდგრადობა.

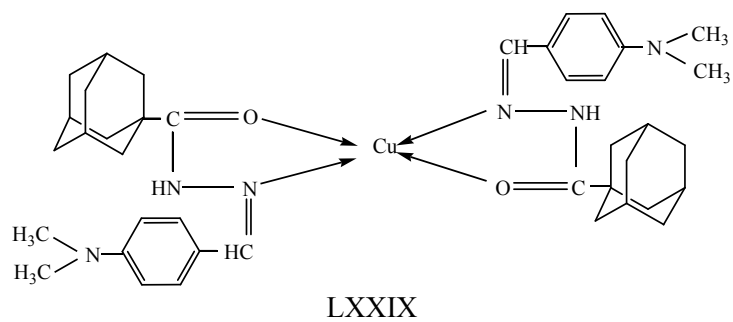
სქემა 27

სინთეზირებული ჰიდრაზიდო-ჰიდრაზონული კომპლექსების LXXVIII-LXXXII სტრუქტურები:

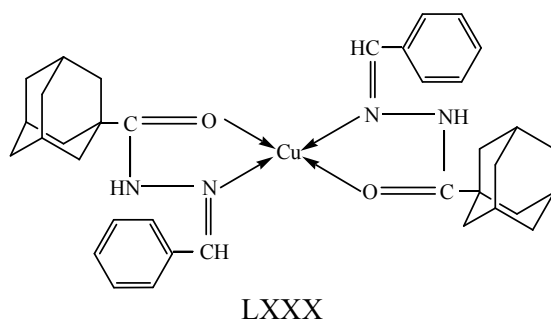


LXXVIII

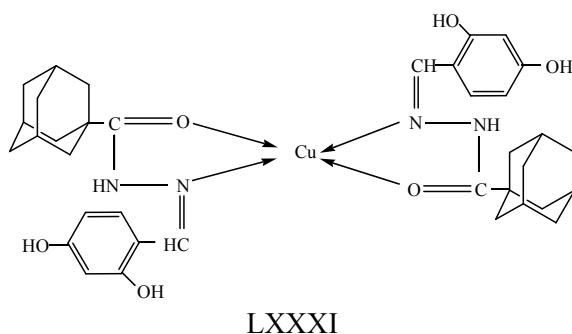
N-(1-ადამანტოიდ)-N'-(4-დიმეთილამინო)-ბენზალდეჰიდის ჰიდრაზონის (L^{II}) რკინა(II)-ის დიაქვა კომპლექსი



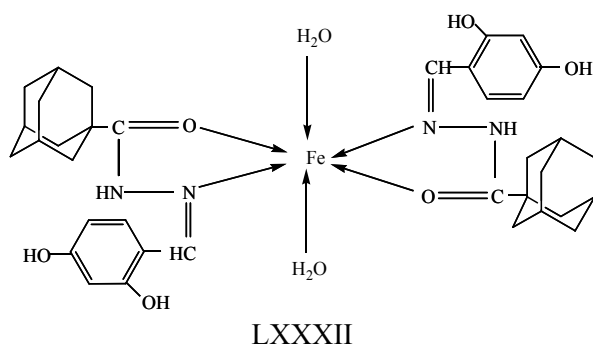
N-(1-ადამანტოიდ)-N'-(4-დიმეთილაზინო)-ბენზალდეჰიდის ჰიდრაზონის (L^{II}) სპილენძ(II)-ის კომპლექსი



N-(1-ადამანტოიდ)-N'-ბენზალდეჰიდის ჰიდრაზონის (L^I) სპილენძ(II)-ის კომპლექსი.



N-(1-ადამანტოიდ)-N'-(2,4-დიოქსიბენზალდეჰიდის)ჰიდრაზონის (L^{III}) სპილენძ(II)-ის კომპლექსი



N-(1-ადამანტოიდ)-N'-(2,4-დიოქსიბენზალდეჰიდის)ჰიდრაზონის (L^{III}) რკინა(II)-ის დიაკვა კომპლექსი.

3. ექსპერიმენტული ნაწილი

ინფრაწითელი სპექტრები გადაღებულია ხელსაწყოზე Specord IR-75, სპექტროფოტომეტრზე FT-IR “THERMONICOLET”, Spectrum BX FT-IR Perkin Elmer (400-4000 სმ^{-1}) – (ვაზელინის ზეთი, ჰექსაქლორბუტადიენი, კალიუმის ბრომიდი). ულტრაიისფერი სპექტრები გადაღებულია სპექტროფოტომეტრზე UV/VIS, “Varian” CARRY-100 ქლოროფორმში. ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსის სპექტრები გადაღებულია სპექტრომეტრებზე BRUKER AM-360 (300 მჰც), UNITY-400 uppkemws 2 (400 მჰც) და Tesla BS-497 (100 მჰც), დეიტერიუმულ გამსხნელებში: $[\text{CD}_3\text{-CO-CD}_3]$, $[(\text{CD}_3)_2\text{SO}]$, $[\text{CDCl}_3]$. $^1\text{H-}^{13}\text{C}$ -ჰეტერობირთვული სპექტრები გადაღებულია ხელსაწყოზე BRUKER drelaman-AD-132 (700 MHz). მას-სპექტრები გადაღებულია ხელსაწყოზე Ribermag 10-10B და MMX-1321A 16, ნიმუშის პირდაპირი შეტანით მაიონიზირებელ არეში, მაიონიზირებელი ელექტრონების ენერჯია 70 ევ.

რეაქციის მსვლელობა, ნაერთთა სისუფთავის კონტროლი და R_f-ის მნიშვნელობები განსაზღვრულია ფირფიტების (Silufol UV-254, Silufol, Alufol) გამოყენებით. სვეტური ქრომატოგრაფიისათვის სორბენტად გამოყენებულია სილიკაგელი L40/100, L100/400.

კომპლექსნაერთების თერმული ანალიზი ჩატარებულია ხელსაწყოზე SETARAM-24. ღღობის ტემპერატურა განსაზღვრულია ხელსაწყოზე Boetius, ვიზუალური მოწყობილობით PHMK 05 და Meelting Point Meter MPM-HV2.

პინსერულ კომპლექსებზე კვლევები ჩატარებულია: ბმრ ^1H და ^{31}P სპექტრები რეგისტრირებულია სპექტრომეტრებზე “Bruker AMX-400”(400.13 და 161.98 მჰც შესაბამისად); იწ სპექტრები – “Bruker-IFS-113” სპექტრომეტრზე. რენტგენოსრუქტურული კვლევები ჩატარებულია დიფრაქტომეტრით “SMART APEX II”, Mo-K α ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$) გამოსხივებით. კლასტერის კრისტალოგრაფიული კვლევების ჩატარებისას გამოყენებულ იქნა SAINT, SADABS და SHELXTL-97 პროგრამები. პინსერულ კომპლექსების ყველა სინთეზი ჩატარდა არგონის ატმოსფეროში.

ადამანტანონი

სამყელა კოლბაში, (მექანიკური მომრევით, თერმომეტრი და გაზგამყვანი მილი), ათავსებენ 13.6გ ადამანტანს, მორევის პირობებში უმატებენ 300 მლ 98%-იან გოგირდმჟავას, ნარევს აცხელებენ წყლის აბაზანაზე 70°C-მდე, შემდეგ ტემპერატურას აწევენ 80°C-მდე. სარეაქციო ნარევს შლიან 800გ ყინულზე. წარმოქმნილ სუსპენზიას წვლილავენ ეთერით, ორგანულ ფენას რეცხავენ ნატრიუმის ქლორიდის წყალხსნარით, წყლით და აშრობენ Na_2SO_4 -ზე. გამსხნელის მოცილების შემდეგ დებულობენ 10.2გ(68%) თეთრი ფერის კრისტალებს. ლღ.ტ. 280-282°C (ჰექსანიდან); ლიტ. 278-282°C [24,153]. იწ სპექტრი, ν , სმ^{-1} : 3000-2800 (C-H-ადამანტანის); 1717, 1670, 1690, 1725 (C=O).

აცეტილადამანტანი

7.5გ კადმიუმის ქლორიდის სუსპენზიას აბსოლიტური ეთერის არეში, წვეთობით უმატებენ გრინიარის რეაქტივს, რომელიც მომზადებული 2გ Mg და 11.6გ CH_3I -დან. შემდეგ უმატებენ 50 მლ აბს. ბენზოლს და სარეაქციო ნარევს აკოცენტრირებენ 25 მლ-მდე. წარმოქმნილ დიმეთილკადმიუმის სუსპენზიას აბს. ბენზოლის არეში წვეთობით უმატებენ AdCOCl ბენზოლხსნარს (მომზადე-

ბუღს 9გ (0.05 მოლი) ადამანტან-1-კარბონმჟავასაგან, მოლიანად დამატების შემდეგ სარეაქციო ნარევეს აღუდებენ 1სთ და შლიან შემჟავებული ყინულოვანი წყლით. ნარევეს წვლილავენ ეთერით, ეთერსხნარს რეცხავენ ნატრიუმის თიოსულფატის ხსნარით, შემდეგ წყლით ნეიტრალურ რეაქციამდე.

ეთერის მოცილების შემდეგ ნაშთს ამუშავებენ 15%-იანი ნატრიუმის ტუტის ხსნარით (რეაქციაში შეუსვლელი ადამანტანკარბონმჟავას მოსაცილებლად). ეთერსხნარს რეცხავენ წყლით ნეიტრალურ რეაქციამდე. აშრობენ Na_2SO_4 -ზე. ეთერის მოცილებისა და მყარი ნაშთის იზოოქტანში გადაკრისტალების შემდეგ მიიღება 6.2გ (69.7%) თეთრი ფერის კრისტალები. ლღ.ტ. $52-54^\circ\text{C}$ (ლიტ. $53-54^\circ\text{C}$) [24,154].

ეთინილფეროცენი (I)

β -ქლორ- β -ფეროცენილაკროლენი სინთეზირებულია ვილსმაიერის კომპლექსის გამოყენებით. აბსოლუტური დიმეთილფორმამიდის ურთიერთქმედებით POCl_3 -თან ($+6 \pm 10^\circ\text{C}$, 30 წთ, Ar) მიღებული იქნა ვილსმაიერის კომპლექსი $[(\text{CH}_3)_2\text{N-CHOPOCl}_2]\text{Cl}$. ამ კომპლექსზე მონოაცეტილფეროცენის დამატებით ($-5 \pm +2^\circ\text{C}$, 90 წთ, Ar) და ნარევის შემდგომი გაცხელებით ($45 \pm 50^\circ\text{C}$, 3 სთ) მიღებულია მოწითალო-იასამნისფერი β -ქლორ- β -ფეროცენილაკროლენი. ფისოვანი მინარევებისაგან მას ასუფთავებენ ქრომატოგრაფიულად (Al_2O_3 , ელუენტი ბენზოლი). ლღ.ტ. $76-78^\circ\text{C}$, გამოსავლიანობა (70-82%).

ეთინილფეროცენის (I) სინთეზი განხორციელდა β -ქლორ- β -ფეროცენილაკროლენის ურთიერთქმედებით 5N NaOH ხსნართან დიოქსანის არეში დუღებით. რეაქცია გრძელდება 3-4 სთ-ის განმავლობაში. რეაქციის დასრულება მოწმდება თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიით (სილუფოლი, ელუენტი ჰექსანი-ეთერი 10:1). სარეაქციო ნარევიდან ეთინილფეროცენის გამოყოფა ხდება სვეტური ქრომატოგრაფიის მეთოდით (Al_2O_3 , ელუენტი ჰექსანი:ეთერი 10:1). მიიღება ნარინჯისფერი ეთინილფეროცენი, ლღ.ტ. $54-56^\circ\text{C}$, ლიტ. 53°C [155], გამოსავლიანობა 65-83%.

2-ჰიდროქსი-2-ეთინილადამანტანი (III)

უფერო კრისტალები ლღ.ტ. $105-106^\circ\text{C}$ (ჰექსანიდან); ლიტ. ლღ.ტ. $106-107^\circ\text{C}$ [41] იწ სპექტრი, ν , სმ⁻¹: 3470, 3370, 3180 (OH); 3310($\equiv\text{C-H}$); 2930, 2855 (C-H ადამანტილი), 2080 ($\text{C}\equiv\text{C}$).

2-ჰიდროქსი-2-ფეროცენილეთინილადამანტანი (IV)

მომზადებულ გრინიარის რეაქტივს (0.48გ (0.02 მოლი) Mg და 2.18გ (0.02 მოლი) ეთილბრომიდი, 50 მლ. აბს. ეთერი), მორევის პირობებში წვეთ-წვეთობით უმატებენ 4.2გ (0,02 მოლი) ეთინილფეროცენის (I) ხსნარს 30 მლ აბს. ეთერში, ოთახის ტემპერატურაზე 1 საათის განმავლობაში. სარეაქციო ნარევეს ურევენ 30 წუთს და წვეთ-წვეთობით უმატებენ 1.5გ (0,01 მოლი) ადამანტანონს გახსნილს 40 მლ აბს. ეთერში. მორევას აგრძელებენ 2 სთ. განმავლობაში. რეაქციის დასრულების შემდეგ სარეაქციო ნარევეს შლიან შემჟავებული ყინულოვანი წყლით, ნარევეს წვლილავენ ეთერით, ეთერსხნარს რეცხავენ ნეიტრალურ რეაქციამდე და აშრობენ ნატრიუმის სულფატზე, აკონცენტრირებენ მშრან ნაშთამდე, ასუფთავებენ ქრომატოგრაფიულად (აღს-ორბენტი- Al_2O_3 , ელუენტი-ჰექსანი). ღებულობენ 1,8გ (50%) ნარინჯისფერ

კრისტალებს ლღ.ტ. 206-208⁰C, იწ სპექტრი, ν, სმ⁻¹: 3500-3200, მაქს. 3420 (O-H); 3080 (C-H ფეროცენის), 2990, 2960, 2940, 2880, 1345, 1110, 970 (C-H ადამანტილის), 2220 (C≡C-დიხანაცვლებული). ნაპოვნია, %: C 73.31, H 6.77; C₂₂H₂₄FeO: გამოთვლილია, %: C 73.34, H 6.71.

ქვემოთ მოყვანილი ნაერთების (V, VI) სინთეზი ჩატარებულ იქნა ანალოგიურად.

2-ჰიდროქსი-2-(1-ჰიდროქსიპროპინილ)ადამანტანი (V)

უფერო კრისტალები ლღ.ტ. 151-152⁰C (ლიტ. 150-151⁰C [41]). იწ სპექტრი, ν, სმ⁻¹ : 3400-3100, მაქს. 3245(OH); 2940, 2920, 2840, 1450(C-H ადამანტილის, CH₃).

ბის(2-ჰიდროქსი-2-ადამანტილ)აცეტილენი (VI)

უფერო კრისტალები. ლღ.ტ. 295-296⁰C (ლიტ. 295-296⁰C [41]). იწ სპექტრი, ν, სმ⁻¹ : 3500-3100, მაქს. 3270(OH); 2920, 2890, 2850, 1355, 1103 (C-H-ადამანტილის).

1-ფეროცენილ-3-(1-ადამანტილ)-3-ჰიდროქსიბუტინი (VII)

გრინიარის რეაქტივს, (0.24გ (0.01 მოლი) Mg და 1.09გ(0.01 მოლი) ეთილბრომიდი 50 მლ აბს. ეთერი), ჰელიუმის არეში წვეთ-წვეთობით უმატებენ 1.05გ(0.01 მოლს) ფეროცენილაცეტილენის ხსნარს 15 მლ ტჰფ-ში 25 წუთის განმავლობაში. შემდეგ უმატებენ 0.5გ(0.005 მოლი) აცეტილადამანტანს გახსნილს 7მლ ტჰფ-ში. რეაქციის დასრულების შემდეგ სარეაქციო ნარევის ამუშავებენ შემჟავებული ყინულოვანი წყლით, წვლილავენ ეთერით, აშრობენ Na₂SO₄-ზე, გამხსნელის მოცილების შემდეგ ღებულობენ ბლანტ მუქი წითელი ფერის მასას, რომელსაც ასუფთავებენ ქრომატოგრაფიულ სეპტზე (სილიკაგელი, ელუენტი-ჰექსანი, ჰექსანი-ეთერი 1:1). ღებულობენ 0.6გ (55%) მუქ წითელი ფერის ბლანტ მასას. იწ სპექტრი, სმ⁻¹: 3670-3200, მაქს. 3470(OH); 3120(C-H Fe); 2990, 2960, 2940, 2880, 1345, 1110, 970(C-H Ad, C₃), 2260(C≡C) ნაპოვნია, %: C 73.9; H 8.1, C₂₄H₂₈OFe: გამოთვლილია, % : C 74.2; H 7.24.

4-ადამანტილ-1,4-დიჰიდროქსიპენტინ-2 (VIII)

გრინიარის რეაქტივს (2.88გ(0.12 მოლი) Mg და 13.08გ(0.12 მოლი) 9 მლ ეთილბრომიდი 50 მლ აბს. ეთერი) მუდმივი მორევის პირობებში წვეთ-წვეთობით უმატებენ პროპარგილის სპირტს 3.36გ (0.06 მოლი) 3.5 მლ განზავებულს 50 მლ აბს. ეთერში. 3 სთ-ის მორევის შემდეგ, ოთახის ტემპერატურაზე წვეთ-წვეთობით უმატებენ 3.56გ(0.02 მოლი) 1-აცეტილადამანტანის ეთერხსნარს. რეაქციის დასრულების შემდეგ სარეაქციო ნარევის ამუშავებენ შემჟავებული ყინულოვანი წყლით, წვლილავენ ეთერით, ეთერხსნარს Na₂SO₄-ზე, გამხსნელის მოცილების შემდეგ ნარჩენს რეცხავენ ჰექსანით, ღებულობენ 1.55გ უფერო კრისტალები ლღ.ტ. 155⁰C. (ლიტ. 153-154⁰C)[41].

1-(2-ჰიდროქსი-2-ადამანტილ)-3-ჰიდროქსი-3-(ადამანტილ-1)ბუტინი (IX)

უფერო კრისტალები, ლღ.ტ. 160-161⁰C (ლიტ. 160-162⁰C) [41].

1-(2-ჰიდროქსი-2-ადამანტილ)-3-ფეროცენილბუტინი (X)

გრინიარის რეაქტივს, რომელიც მიღებულია 0.24გ (0.01 მოლი) Mg და 2.18გ(0.01 მოლი) 15 მლ C₂H₅Br 50 მლ აბს. ეთერში, წვეთ-წვეთობით მუდმივი მორევის პირობებში უმატებენ 30 მლ აბს. ეთერში გახსნილ 3.52გ (0.02 მოლ) 2-ჰიდროქსი-2-ეთინილადამანტანს. სარეაქციო ნარევის ურევინ 2 სთ-ის განმავლობაში ოთახის ტემპერატურაზე. შემდეგ წვეთ-წვეთობით უმატებენ 50

მლ აბს. ბენზოლში გახსნილ 2.28გ(0.01მოლი) აცეტილფეროცენს. სარეაქციო ნარევს აღუდებენ 2 სთ განმავლობაში. რეაქციის დამთავრების შემდეგ სარეაქციო ნარევს შლიან შემუყავებული ყინულიან წყლით, წარმოქმნილ ნალექს ფილტრავენ, რეცხავენ წყლით. ნეიტრალურ რეაქციამდე. ღებულობენ 2გ ნივთიერება, რომელიც ირეცხება ეთერ-ჰექსანის ნარევით(1:1). მიღებულ იქნა 1.7გ ნარინჯისფერი კრისტალები. ლღ.ტ.135-136°C. დარჩენილ ეთერ-ბენზოლ-წყალხსნარს წვლილავენ ეთერით, ორგანულ ფენას რეცხავენ, ღებულობენ 3.2გ (80%) ნარინჯისფერ კრისტალებს. ლღ.ტ. 135-136°C. იწ სპექტრი (C₄Cl₆-ში), ν, სმ⁻¹: 3500-3150, მაქს. 3480, 3320(OH); 3080(C-H Fe); 2990, 2960, 2880, 2870(C-H Ad); 2240(C≡C). ნაპოვნია %: C 70.9; H 7.9; C₂₄H₂₈O₂Fe: გამოთვლილია, % : C 71.3; H 6.98.

1-ფეროცენილ-1-ფენილ-3-(2-ჰიდროქსი-2-ადამანტილ)პროპინი (XI)

ბუტილლითიუმის ხსნარს, რომელიც მიღებულია 0.28გ(0.02 მოლი) Li და 2.1 მლ(0.02 მოლი) ნ-ბუტილქლორიდისაგან 50 მლ აბს. ეთერში, მუდმივი მორევის პირობებში წვეთ-წვეთობით უმატებენ 1.76გ(0.02 მოლი) 2-ჰიდროქსი-2-ეთინილადამანტანს გახსნილს 30 მლ აბს. ეთერში (20°C, He). მთლიანად დამატების შემდეგ სარეაქციო ნარევს ურევვენ 1 სთ-ის განმავლობაში. წარმოქმნილ კომპლექსს წვეთ-წვეთობით უმატებენ 1.45გ(0.01 მოლი) ბენზოილფეროცენის ხსნარს აბს. ტჰფ-ში. შემდეგ სარეაქციო ნარევს ურევვენ 2 სთ-ის განმავლობაში. რეაქციის დასრულების შემდეგ სარეაქციო ნარევს შლიან ყინულოვანი წყლით, ორგანულ ფენას რეცხავენ ნეიტრალურ რეაქციამდე და აშრობენ Na₂SO₄-ზე, გამხსნელის ვაკუუმზე მოცილების შემდეგ ნარჩენს ასუფთავებენ ქრომატოგრაფიულ სვეტზე (აღსორბენტი სილიკაგელი 100/160). პეტროლეინის ეთერით ელუირდება ზედა ლაქა, პეტროლეინის ეთერი-დიეთილის ეთერი (5:1) ნარევით კი რეაქციაში შეუსვლელი 2-ოქსი-2-ეთინილადამანტანი, ძირითადი პროდუქტის ელუირება ხდება დიეთილისეთერით. ღებულობენ მოწითალო ფერის ბლანტი მასა R_f 0,75 (ჰექსანი/ეთერი 2:3) და ბორდოსფერი კრისტალები, ლღ.ტ 149-150°C. R_f 0.5 (ჰექსანი/ეთერი 2:3). იწ სპექტრი, ν, სმ⁻¹ (ვაზელინში) : 3550-3150, მაქს. 3490, 3390, 3320, 3200 (O-H); 3120, 3065, 3030(C-H არომ), 2200(C≡C); იწ სპექტრში არ ჩანს >C=O დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი 1750-1600 სმ⁻¹ უბანში.

1,1'-ბის-(1-ფენილ-1,4-დიჰიდროქსი-2-ბუტინილ)ფეროცენი (XIV)

ბუტილლითიუმის ხსნარს, რომელიც მომზადებულია 2.8გ(0.4 მოლი) Li, 28გ(0.2 მოლი) C₄H₉Br 100 მლ აბს. ეთერში, ჰელიუმის არეში ოთახის ტემპერატურაზე უმატებენ 30 მლ აბს. ტეტრაჰიდროფურანში გახსნილ 5.6გ (0.1 მოლი) პროპარგილის სპირტს 35 წთ-ის განმავლობაში. რეაქცია გრძელდება 2 სთ განმავლობაში. შემდეგ წვეთ-წვეთობით უმატებენ 60 მლ აბსოლუტურ ტჰფ-ში გახსნილ 10გ (0.025 მოლი) დიბენზოილფეროცენს 1 სთ განმავლობაში. 7 საათის შემდეგ ნარევს შლიან ყინულოვანი წყლით. წვლილავენ ეთერით. ეთერფენას რეცხავენ წყლით ნეიტრალურ რეაქციამდე, აშრობენ Na₂SO₄ -ზე. აცილებენ გამხსნელს და ნარჩენს რეცხავენ ჰექსანით. ღებულობენ 11.5გ (90%) ყვითელი ფერის კრისტალებს. ლღ.ტ 193-195°C. იწ სპექტრი, ν, სმ⁻¹: (ვაზელინში და C₄Cl₆): 3570-3100, 3370, 3320(OH); 3090, 3060, 3030(C-H არომატული); 2950, 2870(C-H ალიფატური). ნაპოვნია, %: C 71.09; H 4.89; Fe 10.80; C₃₀H₂₆FeO₄. გამოთვლილია, % : C 71.04; H 5.13; Fe 11.06.

1-ოქსო-1-(2-ჰიდროქსი-2-ადამანტილ)-2-ადამანტილიდენეთანი (XVI)

ბის(2-ჰიდროქსი-2-ადამანტილ)აცეტილენის (VI) 0.3გ-ს უმატებენ 5 მლ ყინულოვან ძმარმჟავას მორევის პირობებში, ოთახის ტემპერატურაზე. სარეაქციო ნარევეს აცივებენ (0-5°C) და წვეთ-წვეთობით უმატებენ 0.5 მლ კონც. H₂SO₄, რეაქცია სრულდება 45 წთ განმავლობაში; რეაქციის მსვლელობას აკვირდებიან თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიის საშუალებით. (სილუფოლი, ელუენტი: ჰექსანი/ეთერი 1:5)

ღებულობენ ლიმნისფერი კრისტალები 0.28გ (80%). ლღ.ტ. 230-231°C. იწ სპექტრი, ν, სმ⁻¹ (C₄Cl₆) : 3500-3150, მაქს. 3250 (O-H); 2920, 2850 (C-H Ad), 1760, 1690, 1625 (C = C - C = O)

1-ოქსო-1-(2-ჰიდროქსი-2-ადამანტილ)-3-ფეროცენილბუტენ-2 (XVII)

1-(2-ჰიდროქსი-2-ადამანტილ)-3-ფეროცენილბუტენის (X) 0.5გ-ს უმატებენ 5 მლ ყინულოვან ძმარმჟავას, სარეაქციო ნარევეს ურევენ ოთახის ტემპერატურაზე. რეაქციის მსვლელობას აკვირდებიან თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიის მეთოდით. სილუფოლი, ელუენტი: ჰექსანი-ეთერი (1:5). რეაქცია მთავრდება 30 წუთში. სარეაქციო ნარევეს შლიანთ ყინულოვანი წყლით და ფილტრავენ. ნალექს რეცხავენ სოდის ხსნარით ნეიტრალურ რეაქციამდე, აშრობენ, ღებულობენ 0,4გ (80,7%) მოყავისფრო კრისტალებს, ლღ.ტ. 135-136°C. იწ სპექტრი, ν, სმ⁻¹, (ვაზელინი): 3650-3140, 3400(O-H); 3100(C-H Fe); 1740, 1720, 1660, 1600 (C = C - C = O)

1,1'-ბის-(1-ფენილ-1-მეთოქსი-4-ჰიდროქსიბუტინ-2-ილ)ფეროცენი (XVIII)

0.5გ (0.001 მოლი) 1,1'-ბის(1-ფენილ-1,4-დიჰიდროქსი-2-ბუტინილ)ფეროცენს 10 მლ აბსოლუტურ ტჰფ-ში გახსნილს, უმატებენ 50 მლ აბს. მეთანოლს და 0.2გ(0.001 მოლი) კატალიზატორს HgSO₄. რეაქცია სრულდება 10 წთ-ში. რეაქციის მსვლელობას აკვირდებიან თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიით. სარეაქციო ნარევეს ფილტრავენ სილიკაგელის ფენაში. გამხსნელს აცილებენ, ღებულობენ 0,46 (85%) მოყვითალო-მოყავისფრო ბლანტ მასას. R_f0,37. ეთერი-ჰექსანი (3:1), R_f 0,43 ეთერი-ჰექსანი (4:1). ნაპოვნია %: C-72.08, 5.95; Fe- 10.56; C₃₂H₃₀O₄Fe: გამოთვლილია % : C-71.91; H-5.80; Fe-10.48.

1,1'-ბის(1-ფენილ-4-ჰიდროქსი-2-ბუტინილ)ფეროცენი (XIX)

სამყელა კოლბაში ⁰C-ზე 15 მლ აბსოლუტური ეთერის არეში ამზადებენ 0.006მოლ აღმდგენ კომპლექსს. [0.23გ 0.006 მოლი LiAlH₄ და 0.8გ 0.006 მოლი AlCl₃], რომელსაც წვეთ-წვეთობით უმატებენ 15 მლ ტჰფ-ში გახსნილ 0.5გ (0.001 მოლი) 1,1'-ბის(1-ფენილ-1,4-დიჰიდროქსი-2-ბუტინილ)ფეროცენს (XIV) ოთახის ტემპერატურაზე. რეაქცია მყისიერად მიმდინარეობს და მთავრდება ნივთიერების დამატებისთანავე. სარეაქციო არეს შლიან ყინულოვანი წყლით. წარმოიქმნება ორი ფენა. ორგანულ ფენას აშორებენ, ხოლო წყალხსნარს წვლილავენ ეთერით. გაერთიანებულ ორგანულ ფენებს რეცხავენ წყლით ნეიტრალურ რეაქციამდე და ფილტრავენ სილიკაგელის ფენაში. გამხსნელის მოცილების შემდეგ ღებულობენ 0.4გ (85%) მოყვითალო-მოწითალო ფერის ბლანტ მასას. R_f0,6 ეთერი/ჰექსანი (2:1); R_f 0,49 ჰექსანი-ეთერი(1:1). ნაპოვნია, %: C-75.18; H-5.54; Fe-11.65. C₃₀H₂₆O₂Fe გამოთვლილია, %: C-75.09; H-5.48; Fe-11.81.

η⁶-ნაფტალინ(η⁵-ციკლოპენტადიენილ)რკინა(II) ჰექსაფტორფოსფატი
[Fe(η⁵-C₅H₅)(η⁶-C₁₀H₈)]PF₆ (XX)

500 მლ სამყელა კოლბაში ათავსებენ 1.3 გ AlCl₃, 0.13 გ Al, 12 გ ნაფტალინს და 2.5 გ ფეროცენს გახსნილს 100 მლ დეკალინში, წვეთწვეთობით უმატებენ 0.5 მლ ტიტან(IV) ქლორიდს; ნარინჯისფერი ხსნარის მიღების შემდეგ სარეაქციო ნარევის ტემპერატურას ზრდიან 140°C-მდე. რეაქციას ატარებენ მუდმივი მორევის პირობებში 32 სთ-ის განმავლობაში. რეაქციის დამთავრების შემდეგ ნარევის აცივებენ ოთახის ტემპერატურამდე და შლიან ყინულოვანი წყლით, რომელშიდაც წინასწარ შეაქვთ 25 მლ 30% HCl და 25მლ 30% H₂O₂-ის ხსნარი. წყლის ფენას ფილტრავენ და უმატებენ 5.2 გ KPF₆. ახდენენ მიღებული ღია ყვითელი ფერის ნალექის ექსტრაქციას CH₂Cl₂-ით (5x100მლ). ორგანულ ფენას აშრობენ Na₂SO₄-ით. აკონცენტრირებენ მშრალ ნაშთამდე, ღებულობენ 6.7გ (80%) [Fe(η⁵-C₅H₅)(η⁶-C₁₀H₈)]PF₆. ლღ.ტ. 155-160°C. ¹H ბმრ (400 მჰც, აცეტონი-d₆): δ 5.15 (s, 5H), 6.47, 6.48 (m, 2H) 7.24, 7.25 (m, 2H), 7.70, 7.73 (m, 2H), 7.89, 7.92(m, 2H), 7.24, 7.25 (m, 2H), 7.70,7.73(m, 2H). 7.89, 7.92 (m, 2H). ¹³C ბმრ (100.5 მჰც, აცეტონი- d₆): δ 79.7, 83.9, 85.9, 97.2, 129.3, 131.5. ³¹P ბმრ (162 მჰც, აცეტონი-d₆): იწ სპექტრი, ν, სმ⁻¹: 3122, 1630, 1530, 1412,818, 554, MS(ESI): m/z 295([M]⁺+H, 100); გამოთვლილია C₁₅H₁₃F₆FeP (439.3021): C 41.01; H 2.98. ნაპოვნია: C 41.66; H 3.35.

ტრიაცეტონიტრილ(η⁵-ციკლოპენტადიენილ)რკინა(II) ჰექსაფტორფოსფატი,
[Fe(η⁵-C₅H₅)(CH₃CN)₃]]PF₆ (XXI)

200 მლ შლენკის კოლბაში ათავსებენ 6გ ნაფტალინის კომპლექსს ([Fe(η⁵-C₅H₅)(η⁶-C₁₀H₈)]PF₆), ატარებენ აზოტს და უმატებენ 60 მლ აცეტონიტრილს. 24სთ-ს მორევის შემდეგ სარეაქციო კოლბაში შეაქვთ 50 მლ პენტანი, 5 წუთის შემდეგ კოლბიდან შპრიცის საშუალებით სარეაქციო ნარევის აცივებენ პენტანის ფენას, რომელშიც გახსნილია ნაფტალინი. ამ ოპერაციას იმეორებენ ორჯერ. სარეაქციო ნარევის კვლავ ურევენ 24 სთ განმავლობაში და ისევ წვლილავენ 3-ჯერ პენტანით (3X50 მლ). 55 სთ-ის მორევის შემდეგ ნარევის აორთქლებენ ვაკუუმში, ხოლო ნაშთს რეცხავენ პენტანით (3X50მლ), რის შედეგადაც ღებულობენ ნარინჯისფერ კრისტალებს, 5.75გ (97%). ¹H ბმრ (400 მჰც, აცეტონი-d₆): δ 4.25 (s, 5H), 2.44 (s, 9H). ¹³C ბმრ (100.5 მჰც, აცეტონი- d₆): δ 79.7, 83.9, 85.9, 97.2, 129.3, 131.5; ³¹P ბმრ (162 მჰც, აცეტონი-d₆) δ 2.4, 68.6, 125.9; იწ სპექტრი, ν, სმ⁻¹: 2282, 1412, 1032, 830, 556.

(1-ეთოქსიკარბონილ)-3-ფორმილფეროცენი (XXII)

ორყელა კოლბაში შეაქვთ 0.7გ [Fe(η⁵-C₅H₅)(CH₃CN)₃]]PF₆, 0.5 გ (2-ეთოქსიკარბონილ)-6-დიმეთილამინო პენტაფულგენი და 90 მლ 1,2-დიქლორეთანი, რეაქციას ატარებენ 14-სთ დუდილის პირობებში. რეაქციის დასრულების შემდეგ ნარევის შლიან 12.5 მლ NaOH-ის 2N ხსნარით მორევის პირობებში. ღებულობენ მოწითალო ნარინჯისფერ ხსნარს, რომელსაც წვლილავენ 1,2-დიქლორეთანით (2x50მლ). ხსნარს აშრობენ CaCl₂-ზე, აკონცენტრირებენ მშრალ ნაშთამდე, რომლის ქრომატოგრაფირებით (სილიკაგელი, ელუენტი-ჰექსანი:ეთერი) ღებულობენ ყვითელი ფერის ნივთიერებას, 0.25გ (27%). ¹H ბმრ (CDCl₃) 1.38 (t, J 7Hz. 3H. CH₂-CH₃), 4.32 (s,5H, C₅H₅)(dd, J₁3Hz, J₂ 1.2 Hz,1H, 5-H)

5.19(dd, J_1 3Hz, J_2 1.2 Hz, 1H, 5-H) 5.19 (dd, J_1 3Hz, J_2 1.2 Hz, 1H, 4-H) 5.45(t, J 1.2Hz, 1H, 2-H) გამოთვლილია, $C_{14}H_{14}FeO_3$ (285.11): C, 58.77; H, 4.93; ნაპოვნია: C, 58.71; H, 4.84.

**1,3-ბის(ჰიდროქსიმეთილ)ფეროცენი,
[1,3-(HOCH₂)₂C₅H₃]Fe(C₅H₅) (XXIII)**

30მლ ეთერში გახსნილ 0.3გ (1-ეთოქსიკარბონილ)-3-ფორმილფეროცენს წვეთ-წვეთობით უმატებენ $LiAlH_4$ -ის სუსპენზიას (120 მგ) 30 მლ ეთერში. ნარევს ურევვენ 5 სთ და შემდეგ შლიან 50 მლ ცივი წყლით. ეთერის ფენის მოცილების შემდეგ ნაშთს ექსტრაგირებენ 2-ჯერ დიქლორმეთანით (2X20მლ). ორგანულ ფენებს აერთიანებენ და აორთქლებენ. მიღებული ზეთისებური ნაშთის ქრომატოგრაფირებით (Al_2O_3 , ელუენტი- CH_3OH) გამოყოფენ ყვითელი ფერის, ფხვნილისებურ ნივთიერებას, 0.200გ (70%). ლღ.ტ. 115-116⁰C. ¹H ბმრ (400 მჰც, აცეტონი-d₆): δ 4.11 (s, 5H, C₅H₅), 4.13 (d, 2H J 1.1Hz, H C₅H₂), 4.25(t, 1H, J 1.1Hz, H C₅H₂), 4.29 (s, 4H, CH₂OH).

**1,3-ბის(დიტრეტბუტილფოსფინომეთილ)ფეროცენი,
[1,3-(Bu^t₂PCH₂)₂C₅H₃]Fe(C₅H₅) (XXIV)**

0.5 მგ 1,3-ბის(ჰიდროქსიმეთილ)ფეროცენს ხსნიან 40 მლ ძმარმუკავაში და უმატებენ 0.6 გ დიტრეტბუტილფოსფინს $HP^t(C_4H_9)_2$; სარეაქციო ნარევს ურევვენ 3 სთ-ს განმავლობაში 95⁰C-ზე. ძმარმუკავას აცილებენ ვაკუუმირებით, ხოლო ნაშთს წვლილავენ (3X50მლ) დიქლორმეთანით. ექსტრაქტს რეცხავენ Na_2CO_3 -ის ნაჯერი ხსნარით და ფენებს ყოფენ. ორგანულ ფენას აკონცენტრირებენ მშრალ ნაშთამდე, ნაშთს ხსნიან უწყლო მეთანოლში. მეთანოლს ხსნარს აცივებენ - 78⁰C-მდე, რის შედეგადაც გამოკრისტალდება ყვითელი ნივთიერება 0.4გ (45%). ¹H ბმრ ($CDCl_3$): δ 1.07(2d, 36H, $J_{P,H}$ 10.7Hz, C(CH₃)₃, 2.53(d, J 2.3Hz., 4H, CH₂P), 4.02 (s, 5H, C₅H₅), 4.11 (s, 2H, C₅H₂H), 4.31(s, 1H, C₅H₂H); ³¹P[¹H] ბმრ ($CDCl_3$), δ 81.70 (s.).m/z 502 [M⁺].

**{2,5-ბის[(დიტრეტბუტილფოსფინო)მეთილ]ფეროცენ-1-ილ}
ქლოროკარბონილრუთენიუმი, $RuCl(CO)[^t-Bu P,C,P^{Fe}]$ (XXV)**

0.42 გ 1,3-ბის(დიტრეტბუტილფოსფინომეთილ)ფეროცენის სუსპენზიას მშრალ 2-მეთოქსიეთანოლში (50მლ) უმატებენ 0.4გ $RuCl_2(DMSO)_4$ და 0.1 გ ტრიეთილამინს. ნარევს ადულებენ 3სთ განმავლობაში, შემდეგ აცივებენ, ფილტრავენ და ხსნარს აკონცენტრირებენ ვაკუუმში. ნაშთის ქრომატოგრაფირებით (Al_2O_3 , ელუენტი - ჰექსანი:ეთილაცეტატი 2:2), გამოყოფენ მუქ მწვანე კრისტალებს, 0.32გ (58%). ¹H ბმრ ($CDCl_3$): δ 1.08 (18 H, CH₃, $J_{H,P}$ 6.4 Hz); 1.53 (18 H, CH₃, $J_{H,P}$ 7.0 Hz); 2.79 (dt, 2H, CH₄H_BP, $J_{H,H}$ 16.7 Hz, $J_{H,P}$ 4.8 Hz); 3.22 (dt, 2 H, CH₄H_BP, $J_{H,H}$ 16.7Hz, $J_{H,P}$ 2.7Hz); 4.05 (s, 5H, C₅H₅); 4.32 (s, 2 H, C₅H₂). ³¹P[¹H] ბმრ ($CDCl_3$), δ: 83.0 (s, 2P). იწ (CH_2Cl_2): ν_{CO} 1914 სმ⁻¹, , m/z(%): 666.1 [M]⁺ (100). ნაპოვნია, (%): C 52.50; H 6.89; C₂₉H₄₇ClFeOP₂Ru გამოთვლილია (%): C, 52.30; H, 7.11.

**{2,5-ბის[(დიტრეტბუტილფოსფინო)მეთილ]ფეროცენ-1-ილ}
ქლოროდიკარბონილრუთენიუმი, RuCl(CO)₂[^t-Bu P,C,P^{Fc}] (XXVI)**

60 მგ RuCl(CO)[^t-Bu P,C,P^{Fc}]-ს ხსნიან 5 მლ CDCl₃-ში და ხსნარში ატარებენ CO ბარბატირებით 30 წთ-ის განმავლობაში. ხსნარის შეფერილობა გადადის მომწვანო-ყავისფერიდან ყვითელში. ბმრ (¹H, ³¹P) და იწ სპექტრული მონაცემებით დამტკიცებულია დიკარბონილური კომპლექსის წარმოქმნა. გამსხნელის აორთქლებით ზემოთაღნიშნულ კომპლექსს წყდება 1 მოლეკულა CO. ¹H ბმრ (CDCl₃): δ 1.46 (18 H, CH₃, J_{H,P} 6.6 Hz), 1.65 (18 H, CH₃, J_{H,P} 6.5 Hz), 2.82 (2H, CH₄H_BP, J_{H,H} 16.5 Hz, J_{H,P} 3.7), 3.91 (s, 5H, CH₄H_BP, J_{H,H} 16.5 Hz, J_{H,P} 3.7Hz); 3.91 (s, 5H, C₅H₅); 4.19 (s, 2 H, C₅H₂). ³¹P[¹H] ბმრ(CDCl₃), δ 99.94 (s, 2P). იწ (CDCl₃): ν_{CO}, სმ⁻¹, 1945, 2024.

**{2,5-ბის[(დიტრეტბუტილფოსფინო)მეთილ]ფეროცენ-1-ილ}-
დიკარბონილრუთენიუმი (II) ტეტრაკის{3,5-ბის(ტრიფტორმეთილ)ფენილ}
ბორატი, {RuCl(CO)₂[^t-Bu P,C,P^{Fc}]}BAR₄ (XXVII)**

70 მგ RuCl(CO)[^t-Bu P,C,P^{Fc}]-ს ხსნიან 50 მლ CH₂Cl₂-ში და ხუთი წუთის განმავლობაში ატარებენ ნახშირბადის მონოოქსიდს. ხსნარის შეფერილობა იცვლება მომწვანო-ყავისფერიდან ყვითლამდე, წვეთწვეთობით უმატებენ 89 მგ NaBAR₄ (CH₂Cl₂). ხსნარი დებულობს მუქ მწვანე შეფერილობას. რეაქციის დასრულების შემდეგ, ხსნარს ფილტრავენ, გამსხნელს აშორებენ ვაკუუმში, ხოლო ნაშთს აკრისტალევენ ნ-ჰექსანი: CH₂Cl₂ ნარევიდან. დებულობენ 130მგ მუქი მწვანე ფერის ნივთიერებას (85%). ¹H ბმრ (CDCl₃) δ 0.95 (18 H, CH₃, J_{H,P} 6.8 Hz), 1.50 (18 H, CH₃, J_{H,P} 7.6 Hz), 3.15 (2H, CH₄H_BP, J_{H,H} 16.6 Hz, J_{H,P} 4.5 Hz), 3.27 (2 H, CH₄H_BP), 4.32 (s, 5H, C₅H₅), 4.93 (s, 2 H, C₅H₂). ³¹P[¹H] ბმრ (CDCl₃), δ 98.9 (s, 2P). ¹¹B; ბმრ (CDCl₃), δ: 6.70 (s, 1B). იწ (KBr), ν_{CO}, სმ⁻¹, 1979, 2042. MS, m/z(%): 658.9 [M-BAR₄]⁺ (100). ნაპოვნია (%): C 48.17; H 3.43; C₆₂H₅₉BF₂₄ FeO₂P₂Ru. გამოთვლილია (%): C 48.93; H 3.90.

**1-[(ტრიფენილფოსფინ)ოქრო]-4-ფეროცენილ-1,3-ბუტადიინი,
FcC₄AuPPh₃ (XXVIII)**

ეთინილფეროცენისა (I) და ტრიმეთილსილილაცეტილენის კონდენსაციით ტეტრამეთილეთილენდიამინისა და CuCl-ის თანაობისას ტეტრაჰიდროფურანში დებულობენ 1-ტრიმეთილსილილ-4-ფეროცენილ-1,3-ბუტადიინი. FcC₄AuPPh₃ სინთეზი ხორციელდება მეთანოლში: 75 მლ კალიუმის ტუტის (500 მგ KOH, 9 მმოლი) მეთანოლხსნარში შეაქვთ 360 მგ (1.175 მმოლი) Fc-C≡C-C≡C-SiMe₃ და 525 მგ (1.06 მმოლი) AuCl(PPh₃) ნარევი. 1 სთ-ის შემდეგ ხსნარს აცივებენ -3 ÷ -5°C-მდე. გამოყოფილ ნალექს რეცხავენ ცივი მეთანოლით (2x15 მლ) და აშრობენ ვაკუუმში. მიიღება 646 მგ (92%) მოწითალო-ნარინჯისფერი FcC₄AuPPh₃. იწ (CH₂Cl₂), ν_{CO}, სმ⁻¹, 2065, 2007, 1978, 1943; ν(C≡C)/სმ⁻¹: 2194, 2077. ბმრ ¹H სპექტრი (CDCl₃), δ, მნ., J/Hz): 4.26 (t, J_{H-H} 1.7 Hz; 2 H), 4.27 (s, 5 H), 4.56 (t, J_{H-H} 1.7 Hz; 2 H), 7.52 (m, 15 H). ³¹P ბმრ (CDCl₃): δ 81.70 (s).

დირენიუმის კარბონილის ბის-აცეტონიტირილიანი კომპლექსი,
 $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{CH}_3\text{CN})_2$ XXIX

სამყელა კოლბაში შეაქვთ 400 მლ აცეტონიტირილი და 30 წთ-ის განმავლობაში ატარებენ არგონს. შემდეგ შეაქვთ ახლად სუბლიმირებული 5 გ დირენიუმდეკაკარბონილი და 1.2 გ ტრიმეთილაამინოქსიდი, (ტრიმეთილაამინოქსიდი მიღებულია $(\text{CH}_3)_3\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -ის გაუწყლოებით დიმეთილფორმამიდის მეშვეობით). სარეაქციო ხსნარში 20 წთ-ის შემდეგ უმატებენ დირენიუმდეკაკარბონილისა (5 გ) და ტრიმეთილაამინოქსიდის (1.2 გ) ახალ ულუფებს. 40 წთ-ის შემდეგ სარეაქციო ნარევი კვლავ შეაქვთ იგივე ნივთიერებების ნარევი. სარეაქციო ხსნარს ურევვენ 35°C -ზე 40 წთ-ის განმავლობაში, შემდეგ კი აკონცენტრირებენ როტორული ამორთქლებელით. მიიღება ~15 გ მყარი ნაშთი. მიღებული ნარევიდან მიზნობრივი ნივთიერებების გამოყოფა ხდება ქრომატოგრაფიულ სვეტზე (80სმ x 2.5სმ), რომელიც შევსებულია სილიკაგელით (40 ± 100 მკმ). ელუენტად გამოყენებულია ბენზოლი. ელუენტის ჰაერზე ან როტორულ ამორთქლებელზე კონცენტრირებით მიიღება 6.4 გ ყვითელი ფერის კრისტალური ნივთიერება, 2,6- $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{CH}_3\text{CN})_2$, ლღ. ტ. $155-159^\circ\text{C}$, და 2,6- და 2,3-იზომერების ნარევი (~3.0 გ). გამოსავლიანობა 60-63%. იწ (CH₂Cl₂), ν_{CO}, სმ⁻¹, 2070, 2016, 2002, 1969, 1930, 1905.

1-[(ტრიფენილფოსფინ)ოქრო]4-ფეროცენილ-1,3-ბუტადიინილ-დირენიუმ
ოქტაკარბონილი, $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-C}_4\text{Fc})(\text{CO})_8$ (XXX)

კომპლექსი მიღებული იქნა $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{CH}_3\text{CN})_2$ და $\text{FcC}_4\text{AuPPh}_3$ ურთიერთქმედებით არომატული ნახშირწყალბადების არეში (ბენზოლი, ტოლუოლი, ან ეთილბენზოლი). 103 მგ (0.152 მმოლი) $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{CH}_3\text{CN})_2$ და 105 მგ (0.152 მმოლი) $\text{FcC}_4\text{AuPPh}_3$ ნარევს ხსნიან 40 მლ აბს. ტოლუოლში (არგონის ნაკადი). 5 წთ-ის შემდეგ სარეაქციო ნარევის ფერი ნარინჯისფერიდან გადადის მუქ წითელში, ხოლო 15-20 წთ-ის შემდეგ მუქდება. რეაქცია მთავრდება 1 სთ-ში. სარეაქციო ნარევს აცივებენ არგონის ნაკადში. გამხსნელის მოშორების შემდეგ სარეაქციო ნარევს ყოფენ ქრომატოგრაფიულ სვეტზე, რომელიც შევსებულია სილიკაგელით (სილიკაგელი L40/100 სვეტი, $d=1.5$ სმ, $h=50$ სმ, ელუენტი ეთერი:დიქლორმეთანი 2:1), მიიღება 70 მგ (30%) მუქი ნარინჯისფერი კრისტალური ნივთიერება. ¹H ბმრ (CDCl₃): δ 4.26 (t, J_{H-H} 1.7 Hz, 2H, C₅H₄); 4.27(s, 5H, C₅H₅), 4.56 26 (t, J_{H-H} 1.7 Hz, 2H, C₅H₄), 7.45-7.57(m, 15H, C₆H₅). ³¹P[¹H] ბმრ (CDCl₃): δ 81.7 (s, 1P). იწ (CH₂Cl₂): ν(CO) 2065(საშ.), 2007 (d.ძლ), 1978 (საშ. გაფართ.), 1943 (საშ.) სმ⁻¹, C₄₀H₂₄AuFeO₈PRE₂ გამოთვლილია: C, 37.28; H, 1.88, ნაპოვნია: (%): C, 36.94; H 1.76%;

1-[(ტრიფენილფოსფინ)ოქრო]4-ფეროცენილ-1,3-ეთინილ-დირენიუმ
ოქტაკარბონილი, $\{\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-C}_2\text{Fc}(\text{CO})_8\}$ (XXXI)

ორყელა ორმაგკედლიან ბრტყელძირა მინის რეაქტორში შეაქვთ 400 მგ (0.808 მმოლი) AuCl(PPh₃) და 40 მლ აბს. ეთანოლი (ან მეთანოლი). წარმოქმნილ სუსპენზიას უმატებენ ნატრიუმის ეთილატს, რომელიც მიღებულია 20 მგ მეტალური ნატრიუმის გახსნით 5 მლ ეთანოლში. 5 წუთის შემდეგ რეაქტორში შეაქვთ 169 მგ ახლად სუბლიმირებული ეთინილფეროცენი (0.808 მმოლი). სარეაქციო ნარევს ადუღებენ 1 სთ-ს და შემდეგ გამხსნელს

აცილებენ ვაკუუმით. ეთერით ნაშთის ექსტრაქციით აცილებენ ეთინილფეროცენს. სამიზნო ნაერთს გამოწვლილავენ დიქლორმეთილენით (2x40 მლ) და ხსნარს ფილტრავენ; შემდეგ აკონცენტრირებენ 20 მლ-მდე და უმატებენ 100 მლ პენტანს. გამოლექილ ნარინჯისფერ ნალექს აშრობენ. მიიღება 385 მგ (72%) პროდუქტი. ^1H ბმრ სპექტრი (CDCl_3) δ , მ.ნ., J/Hz): 4.10 (t, 2 H, C_5H_4 , $J=2,0$), 4.21 (s, 5 H, C_5H_5), 4.43 (t, 2 H, C_5H_4 , $J=2,0$), 7.40-7.60(m, 15 H, C_6H_5). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ბმრ სპექტრი (CDCl_3 , δ მ.ნ.): 43.18 (s).

**1-[(ტრიფენილფოსფინ)ოქრო]-4-ფეროცენილ-1,3-ბუტადიინილ-ტეტრაარენიუმ
კარბონილის აცეტონიტრილიანი კომპლექსი,
 $\text{Re}_4(\text{AuPPh}_3)(\mu_4\text{-C}_2)(\mu_3\text{-C}_2\text{Fc})(\text{NCMe})(\text{CO})_{13}$ (XXXII)**

$\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{C}_4\text{Fc})$ (128 მგ, 0.186 მმოლი) და $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$ (126 მგ, 0.186 მმოლი) ნარევს მშრალ ტოლუოლში (60 მლ) ურევდნენ 92°C 5 სთ განმავლობაში. რეაქციის მსვლელობას აკვირდებიან თფქ მეთოდით სილიკაგელზე (ელუენტი: ჰექსან- CH_2Cl_2 1:1). ხსნარის შეფერილობა იცვლებოდა ნარინჯისფერიდან ყავისფრამდე. გაცივების შემდეგ ტოლუოლს აშორებდნენ ვაკუუმზე და ნარჩენის ქრომატოგრაფირებას ახდენდნენ სვეტზე (7/1 სმ) სილიკაგელით. გამოყოფენ 3 ფრაქციას: ნარინჯისფერს რომელიც ელუირდებოდა (ჰექსან- CH_2Cl_2 3:1) ნარევით შეიცავს კომპლექსს XXX (7 მგ), წითელი ფრაქცია (ელუენტი ჰექსან- CH_2Cl_2 2:1) შეიცავს არაიდენტიფიცირებულ ნაერთს (12 მგ) და წითელ-ნარინჯისფერი (ელუენტი ჰექსან- CH_2Cl_2 1:1) შეიცავს კომპლექსს $\text{Re}_4(\text{AuPPh}_3)(\mu_4\text{-C}_2)(\mu_3\text{-C}_2\text{Fc})(\text{NCMe})(\text{CO})_{13}$ (XXXII).

წითელ-ნარინჯისფერი კრისტალური ფხვნილს (63 მგ, 13 %) სახით. ^1H ბმრ სპექტრი (CDCl_3): δ 2.17 (s, 3H, NCCH_3), 4.09 (s, 5H, C_5H_5), 4.30 (გაფართ. t, 2H, C_5H_4), 4.73 (გაფართ. 2H, C_5H_4), 7.3-7.6 (m, 15H, C_6H_5). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ბმრ სპექტრი (CDCl_3): 72.46 (s, 1P). იწ (CH_2Cl_2): (CO) 2033 (საშ.), 2019 (დ.ძლ.), 2006 (დ.ძლ.), 1992 (დ.ძლ.), 1964 (საშ., გაფართ), 1945 (საშ., გაფართ), 1920 (დ.ძლ., გაფართ)სმ⁻¹. $\text{C}_{47}\text{H}_{27}\text{AuFeN}_{13}\text{PRe}_4$ ანალიზი: გამოთვლილია: C 30.64; H 1.47; N 0.76 ნაპოვნია: C 30.39; H 1.41; N 0.74 %

ამინოადამანტანის ჰიდროქლორიდი (XXXV)

სინთეზში გამოყენებულ იქნა 1-ამინოადამანტანის ჰიდროქლორიდი (Fluka AG, 06651, >99%). ჰიდროქლორიდს (XXXV) ამუშავებენ 40%-იანი ნატრიუმის ტუტის წყალხსნარით, ნარევს წვლილავენ ეთერით. აშრობენ კალიუმის ჰიდროქსიდზე, გამხსნელის მოცილების შემდეგ ნარჩენს აშრობენ ვაცუუმ-ექსიკატორში, ღებულობენ ამინოადამანტანს თეთრი ფერის ფხვნილის სახით, რომელსაც იყენებენ სინთეზში.

4-(1-ადამანტილ)ანილინის ჰიდროქლორიდი (XXXVI)

4-(1-ადამანტილ)აცეტანილიდს [78] ამუშავებენ 2%-იანი კალიუმის ჰიდროქსიდის სპირტიანი ხსნარით, ნარევს ადულებენ 15-20 წუთის განმავლობაში, შლიან ყინულოვანი წყლით, წარმოქმნილ ნალექს ფილტრავენ, რეცხავენ ცივი წყლით, აშრობენ, იღებენ 4-(1-ადამანტილ)ანილინის თეთრი ფერის

კრისტალებს, ლღ.ტ. 104-105⁰C (ლიგ. 105-106⁰C), მარილმჟავაში დუღებით გამოყოფენ ქლორჰიდრატის სახით, ლღ.ტ 258-260⁰C. ლიგ. 262⁰C [75].

3-ამინოადამანტან-1-კარბონმჟავას ჰიდროქლორიდი (XXXVII)

40მლ HNO₃ (d=1.39), 120მლ კონც. H₂SO₄ და 160მლ 20% ოლეუმის ნარევის აცივებენ ყინულოვანი წყლით და მორევის პირობებში ულუფებით უმატებენ 53.6გ ადამანტან-1-კარბონმჟავას ისეთი სიჩქარით, რომ ტემპერატურამ არ გადააჭარბოს 10-15⁰C. ნარევის ურევინ ამ ტემპერატურის ინტერვალში 2საათი. შემდეგ წვეთ-წვეთობით უმატებენ 160მლ აცეტონიტრილს (ახლად გამოხდილი). სარეაქციო მასას ურევინ 4საათი 10⁰C, შემდეგ გადმოსხამენ ყინულიან წყალზე. წარმოქმნილ ნალექს ფილტრავენ, ტუტე ხსნარიდან გადალექვით დებულობენ 60.2გ (76.7%) 3-აცეტილადამინოადამანტან-1-კარბონ-მჟავას თეთრი ფიფქების სახით, ლღ.ტ. 255-257⁰C (ლიგ. 257-258⁰C) [156].

ორყელა კოლბაში, რომელსაც მორგებული აქვს უკუმაცივარი, ათავსებენ 4გ 3-აცეტილადამინოადამანტან-1-კარბონმჟავას, ამატებენ 80მლ წყალს და 100მლ კონც. მარილმჟავას; ადუღებენ 7საათის განმავლობაში. შემდეგ სარეაქციო ნარევის ამოაშრობენ მშრალ ნაშთამდე, ამუშავებენ აცეტონით, ფილტრავენ, აშრობენ, დებულობენ 1.2გ თეთრი ფერის ფხვნილს ლღ.ტ. >300⁰C (იშლება) [156].

ადამანტან-1-კარბონმჟავას ჰიდრაზიდი (XXXVIII)

20გ ადამანტან-1-კარბონმჟავას ეთილის ესტერის, 70 მლ 80%-იანი ჰიდრაზი-ნიდრატის ნარევის 100მლ დიეთილენგლიკოლში ადუღებენ უკუმაცივარზე 38-40 საათის განმავლობაში. სარეაქციო ნარევის შლიან ყინულოვანი წყლით მუდმივი მორევის პირობებში, წარმოქმნილ ნალექს ფილტრავენ, რეცხავენ და აშრობენ. დებულობენ 16.2გ (91%) თეთრი ფერის კრისტალებს. ლღ.ტ. 153-154⁰C (მეთანოლი), (ლიგ. 156-157⁰C მეთანოლი/წყალი) [86,138]. R_f 0.45 (მეთანოლი/ქლოროფორმი 1:12). იწ სპექტრი, ν, სმ⁻¹: 3594.8, 3540.8, 3479 (NH₂); 3332.6, 3278.6 (NH); 1612 (C=O); 1520 (CONH); 1373 (C-N).

N-(1-ადამანტილ)ბენზილიდენიმინი (XXXIX)

250 მლ ორყელა კოლბაში (უკუმაცივრით, დინისა და სტარკის ხელსაწყოთი და სარეველით) ათავსებენ 8გ (0.05 მოლი) ამინოადამანტანს, გაცხელებით ხსნიან 100 მლ ტოლუოლში და უმატებენ 10 მლ (0.1 მოლი) ახლად გამოხდილ ბენზალდეჰიდს. სარეაქციო ნარევის ადუღებენ წყლის გამოყოფის შეწყვეტამდე. გამხსნელს აცილებენ წყლის ვაკუუმზე, ნარჩენს აკრისტალებენ ეთილის სპირტში. დებულობენ 9.6გ (75,6%) თეთრი ფერის კრისტალებს. ლღ.ტ. 55-56⁰C (ლიგ. 59-61⁰C მეთანოლი)[76].

N-(1-ადამანტილ)-4-დიმეთილაბინობენზილიდენიმინი (XL)

1.9გ (0.01მოლი) 1-ამინოადამანტანის ჰიდროქლორიდს, 2.9გ (0.01მოლი) პარადიმეთილაბინობენზალდეჰიდს და 1გ (0.01 მოლი) გაუწყლოებული ნატრიუმის აცეტატის ნარევის 45მლ აბს. ეთილის სპირტში ადუღებენ 3 სთ-ის განმავლობაში. სარეაქციო ნარევის აკონცენტრირებენ მშრალ ნაშთამდე, რეცხავენ წყლით და აშრობენ, მიიღება 3.8გ (80%) უფერო კრისტალები. ლღ.ტ. 152-153⁰C (მეთანოლი).

N-(1-ადამანტილ)-2-ჰიდროქსი-3,5-დიბრომბენზილიდენიმინი (XLI)

1.9გ (0.01 მოლი) 1-ამინოადამანტანის ჰიდროქლორიდს, 2.8გ (0.01მოლი) 2-ჰიდროქსი-3,5-დიბრომბენზალდეჰიდს და 1გ (0.01 მოლი) გაუწყლოებული ნატრიუმის აცეტატის ნარევეს 50მლ ტოლუოლში ადუღებენ 3 სთ-ის განმავლობაში. სარეაქციო ნარევეს ფილტრავენ, ნალექს რეცხავენ ტოლუოლით, ფილტრატს აკონცენტრირებენ მშრალ ნაშთამდე, რეცხავენ წყლით და აშრობენ, მიიღება 4.5გ (96%) ნარინჯისფერი კრისტალები. ლღ.ტ. 173-174⁰C (მეთანოლი).

N-(1-ადამანტილ)-2,4-დიჰიდროქსიბენზილიდენიმინი (XLII)

1.9გ (0.01 მოლი) 1-ამინოადამანტანის ჰიდროქლორიდს, 1.4გ (0.01 მოლი) 2,4-დიოქსიბენზალდეჰიდს და 1გ (0.01 მოლი) გაუწყლოებულ ნატრიუმის აცეტატის ნარევეს 50მლ ტოლუოლში ადუღებენ 3 სთ-ის განმავლობაში. სარეაქციო ნარევეს ფილტრავენ, ნალექს რეცხავენ წყლით და აშრობენ. მიიღება 2.3გ (70%) მოყვითალო წვრილკრისტალური ნივთიერება. ლღ.ტ. 221-222⁰C (მეთანოლი).

N-(4-(1-ადამანტილ)ფენილ)-4-დიმეთილამინობენზილიდენიმინი (XLIII)

1.14გ (0.005 მოლი) ადამანტანანილინს, 0.75გ (0.05 მოლი) პარადიმეთილამინობენზალდეჰიდს და 3 წვეთი ყინულოვანი ძმარმუავას ნარევეს 20 მლ აბს. ეთილის სპირტში ადუღებენ 1სთ განმავლობაში. სარეაქციო ნარევეს ფილტრავენ, ნალექს რეცხავენ წყლით და აშრობენ, მიიღება 1.83გ (97%) უფერო ფხვნილისებრი ნივთიერება, ლღ.ტ 213-215⁰C (მეთანოლი).

N-(4-(1-ადამანტილ)ფენილ)-2-ჰიდროქსი-3,5-დიბრომბენზილიდენიმინი (XLIV)

მიიღება 2.2გ (90%) ნარინჯისფერი კრისტალები, ლღ.ტ. 193-194⁰C (მეთანოლი).

N-(4-(1-ადამანტილ)ფენილ)-2,4-ჰიდროქსიბენზილიდენიმინი (XLV)

მიიღება 1.5გ (95%) უფერო ფხვნილისებრი ნივთიერება, ლღ.ტ. 184-185⁰C (მეთანოლი).

N-(3-კარბოქსიადამანტილ-1)-2-ჰიდროქსი-3,5-დიბრომბენზილიდენიმინი (XLVI)

100 მლ კოლბაში ათავსებენ 50 მლ აბს. ტოლუოლს და 1გ (0.0095 მოლი) CH₃COONa-ს, ნარევეს ადუღებენ დინისა და სტარკის ხელსაწყოზე, გაცივების შემდეგ შეაქვთ 1.16გ (0.005 მოლი) 1-ამინოადამანტანკარბონმუავა და 1.4გ (0.005 მოლი) 3,5-დიბრომსალიცილის ალდეჰიდი, ნარევეს ადუღებენ 1.5 სთ განმავლობაში. მიიღება 1.84 გ (72%) ნარინჯისფერი ფხვნილი. ლღ.ტ 210-211⁰C (მეთანოლი).

N-(3-კარბოქსიადამანტილ-1)-2,4-დიჰიდროქსიბენზილიდენიმინი (XLVII)

250 მლ კოლბაში ათავსებენ 60 მლ აბს. ტოლუოლს და 1.5გ (0.014 მოლი) CH_3COONa -ს ნარევს, აღულებენ დინისა და სტარკის ხელსაწყოზე, 30 წთ განმავლობაში, გაცივების შემდეგ შეაქვთ 2.32გ (0.01 მოლი) 1-ადამანტან-კარბონმჟავა და 1.4გ (0.01 მოლი) 2,4-დიჰიდროქსიბენზალდეჰიდი, ნარევს აღულებენ 3 სთ-ს. მიიღება 2.7 გ (72%) ნარინჯისფერი ფხვნილი. ლღ.ტ. 198-200°C (მეთანოლი).

N-ადამანტოილბენზალდეჰიდის ჰიდრაზონი (XLVIII)

1.9გ (0.01მოლი) ადამანტან-1-კარბონმჟავა ჰიდრაზიდის, 1.02მლ (0.01მოლი) ბენზალდეჰიდის, 3წვეთ ყინულოვანი ძმარმჟავას ნარევს 40 მლ აბს. ეთილის სპირტში აღულებენ 2სთ განმავლობაში. სარეაქციო ნარევს ფილტრავენ, ნალექს რეცხავენ წყლით, აშრობენ, დებულობენ 2.6გ (92.%) უფერო ფხვნილისებრ მასას. ლღ.ტ. 209-210°C (მეთანოლი).

N-ადამანტოილ-4-დიმეთილამინობენზალდეჰიდის ჰიდრაზონი (XLIX)

1.9გ (0.01 მოლი) ადამანტან-1-კარბონმჟავა ჰიდრაზიდის, 1.49გ (0.01მოლი) პარადიმეთილამინობენზალდეჰიდის და 3 წვეთი ყინულოვანი ძმარმჟავას ნარევს ხსნიან 40 მლ მშრალ ეთილის სპირტში და აღულებენ 3 სთ განმავლობაში. სარეაქციო ნარევს აცივებენ და ფილტრავენ, ნალექს რეცხავენ წყლით და აშრობენ ჰაერზე, მიიღება 2.5 გ (72.5%) უფერო ფხვნილისებრი ნივთიერება. ლღ.ტ. 214-216°C (მეთანოლი).

N-ადამანტოილ-2-ჰიდროქსი-3,5-დიბრომბენზალდეჰიდის ჰიდრაზონი (L)

1.9გ (0.01 მოლი) ადამანტან-1-კარბონმჟავა ჰიდრაზიდს, 2.8გ (0.01მოლი) 3,5-დიბრომსალიცილალდეჰიდს და 3 წვეთ ყინულოვანი ძმარმჟავას ნარევს 40 მლ აბს. ეთილის სპირტში აღულებენ 3სთ განმავლობაში. სარეაქციო ნარევს ფილტრავენ, რეცხავენ წყლით, აშრობენ; მიიღება 3.9გ (83%) მოყვითალო ფერის ფხვიერი ნივთიერება. ლღ.ტ. 200-202°C (მეთანოლი).

N-ადამანტოილ-2,4-დიჰიდროქსიბენზალდეჰიდის ჰიდრაზონი (LI)

1.9გ (0.01 მოლი) ადამანტან-1-კარბონმჟავა ჰიდრაზიდს, 1.4გ (0.01მოლი) 2,4-დიოქსიბენზალდეჰიდს და 3 წვეთი ყინულოვანი ძმარმჟავას ნარევს გახსნილს 40 მლ. აბს. ეთილის სპირტში აღულებენ 3სთ განმავლობაში. გაცივების შემდეგ სარეაქციო ნარევს ფილტრავენ, რეცხავენ წყლით და აშრობენ, დებულობენ 2.8გ (84%) მოყვითალო ფერის ფხვნილს. ლღ.ტ. 195-196°C (მეთანოლი).

N -(1-ადამანტილ)- 4-დიმეთილამინობენზილამინი (LII)

0.04გ, 0.01 მმოლი LiAlH_4 15 მლ აბს. დიეთილის ეთერში უმატებენ 1გ (3.5 მმოლი) N -(1-ადამანტილ) - 4-დიმეთილამინობენზილიდენიმინის 5 მლ ეთერსნარს მუდმივი მორევის პირობებში. რეაქციას ატარებენ 10-15°C-ზე 1 საათის განმავლობაში. სარეაქციო ნარევს შლიან 15%-იანი KOH წყალხსნარით და ფილტრავენ, ფილტრატს რეცხავენ $\text{pH}=10$ -მდე და უმატებენ 5 მლ ქლორწალბადით გაჯერებულ მეთილის სპირტს. ფილტრატს

აკოცენტრირებენ მშრალ ნაშთამდე, რეცხავენ დიეთილეთერით და აშრობენ, მიიღება 0.7გ (70%) ყვითელი კრისტალები. ლღ.ტ. 178-180°C.

N-(1-ადამანტილ)-2-ჰიდროქსი-3,5-დიბრომბენზილამინი (LIII)

0.035გ, (0.9 მმოლი) LiAlH_4 10 მლ აბს. დიეთილის ეთერში უმატებენ 0.5გ (1.2 მმოლი) N-(4-(1-ადამანტილ)-2-ჰიდროქსი-3,5-დიბრომბენზილიდენ იმინს ეთერსნარს 5 მლ მუდმივი მორევის პირობებში. რეაქციას ატარებენ 10-15°C-ზე 1 საათის განმავლობაში, ნარევეს შლიან 15%-იანი KOH წყალხსნარით და ფილტრავენ, ფილტრატს რეცხავენ pH=10-მდე, უმატებენ 2 მლ ქლორწალბადით გაჯერებულ მეთილის სპირტს, ფილტრატს აკოცენტრირებენ მშრალ ნაშთამდე, რეცხავენ დიეთილეთერით, აშრობენ, მიიღება 0.4გ (80%) ყვითელი კრისტალები, ლღ.ტ. 182-184°C.

4-ადამანტილფენილ-4-დიმეთილამინობენზილამინი (LIV)

0.02გ (0.53მმოლი) LiAlH_4 15 მლ აბს. დიეთილის ეთერში უმატებენ 0.2გ (0.56 მმოლი) N [4-(1-ადამანტილ) ფენილ- 4-დიმეთილამინობენზილიდენ იმინის 3 მლ ეთერსნარს მუდმივი მორევის პირობებში, რეაქციას ატარებენ 10-15°C-ზე 1 საათის განმავლობაში. სარეაქციო ნარევეს შლიან 15%-იანი KOH წყალხსნარით, და ფილტრავენ. ფილტრატს რეცხავენ pH=10-მდე, უმატებენ 2 მლ ქლორწალბადით გაჯერებულ მეთილის სპირტს ფილტრატს აკოცენტრირებენ მშრალ ნაშთამდე, რეცხავენ დიეთილეთერით და აშრობენ, მიიღება 0.15გ (75%)ყვითელი კრისტალები, ლღ.ტ 177-179°C.

4-ადამანტილფენილ-2- ჰიდროქსი-3,5-დიბრომბენზილამინი (LV)

0.02გ (0.53მმოლი) LiAlH_4 15 მლ აბს. დიეთილის ეთერში უმატებენ 0.2გ (0.56 მმოლი) N-(4-(1-ადამანტილ)ფენილ-2- ჰიდროქსი-3,5-დიბრომბენზილიდენ იმინის 3 მლ ეთერსნარს მუდმივი მორევის პირობებში, რეაქციას ატარებენ 10-15°C-ზე 1 საათის განმავლობაში, სარეაქციო ნარევეს შლიან 15%-იანი KOH წყალხსნარით, ფილტრავენ, ფილტრატს რეცხავენ pH=10-მდე და უმატებენ 2 მლ ქლორწალბადით გაჯერებულ მეთილის სპირტს ფილტრატს აკოცენტრირებენ მშრალ ნაშთამდე, რეცხავენ დიეთილეთერით და აშრობენ, ღებულბენ 0.15გ (75%) ყვითელ კრისტალებს, ლღ.ტ 206-207°C

N-(1-ადამანტოილ)-4-დიმეთილამინობენზილჰიდრაზინი (LVI)

5 მლ აბს. დიეთილის ეთერს და 0.085გ (0.002 მოლი) LiAlH_4 ნარევეს, წვეთ-წვეთობით უმატებენ 1გ (0.0035 მოლი) N-(1-ადამანტოილ)-4-დიმეთილამინობენზილიდენჰიდრაზონის (XLIX) 5 მლ ეთერსნარს მუდმივი მორევის პირობებში. რეაქციას ატარებენ 10-15°C-ზე 1 საათის განმავლობაში, სარეაქციო ნარევეს შლიან 15%-იანი KOH წყალხსნარით, და ფილტრავენ. ფილტრატს რეცხავენ pH=10-მდე და უმატებენ 5 მლ ქლორწალბადით გაჯერებულ მეთილის სპირტს. ფილტრატს აკოცენტრირებენ მშრალ ნაშთამდე, რეცხავენ დიეთილეთერით და აშრობენ, მიიღება 0.7გ (65%)ნარინჯისფერი კრისტალები, ლღ.ტ. 194-195°C.

N-(1-ადამანტოიდ)-2,4-დიჰიდროქსიბენზილჰიდრაზინი (LVII)

0.04გ, (1.1 მმოლი) LiAlH_4 10 მლ აბს. დიეთილის ეთერში უმატებენ 0.3გ (1.11 მმოლი) N-(1-ადამანტოიდ)-2,4-დიჰიდროქსიბენზილიდენიმინი 5 მლ ეთერ-ხსნარს მუდმივი მორევის პირობებში, რეაქციას ატარებენ 10-15°C-ზე 20 წთ განმავლობაში, ნარევეს შლიან 15%-იანი KOH წყალხსნარით და ნარევეს ფილტრავენ, ფილტრატს რეცხავენ $\text{pH}=10$ -მდე და უმატებენ 2 მლ ქლორწალბადით გაჯერებულ მეთილის სპირტს. ფილტრატს აკონცენტრირებენ მშრალ ნაშთამდე, რეცხავენ დიეთილეთერით, აშრობენ, მიიღება 0.4გ (80%) ყვითელ კრისტალებს, ლღ.ტ. 170-172°C.

1-(ადამანტოიდ)-2-(1-აცეტილ)ჰიდრაზინი (LVIII)

1გ (0.005 მოლი) 1-ადამანტან-1-კარბონმჟავას ჰიდრაზიდს და 4მლ ძმარმჟავა ანჰიდრიდის ნარევეს ადუღებენ 1 საათის განმავლობაში, რეაქციის დასრულების შემდეგ სარეაქციო ნარევეს რეცხავენ ნეიტრალურ რეაქციამდე, აშრობენ და აკონცენტრირებენ. მყარ ნაშთს ხსნიან ჰექსანში, ფილტრავენ და აკონცენტრირებენ ჰექსანხსნარს. ღებულობენ 0.5გ (44%) თეთრი ფერის კრისტალები, ლღ.ტ. 161-162°C, R_f 0,81(მეთანოლი/ქლოროფორმი 1:12) (LVIII), ნაშთის მეთანოლიდან გადაკრისტალებით მიიღება თეთრი ფერის კრისტალები ლღ.ტ. 161-162°C, R_f 0,70 (მეთანოლი/ქლოროფორმი 1:12) (LIX).

1-(1-ადამანტოიდ)-2-(2-ქლორბენზოიდ)ჰიდრაზინი (LX)

2.2გ (0.013 მოლი) 2-ქლორბენზოის მჟავასა და 2.5გ (0.012 მოლი) PCl_5 -ის ნარევეს ადუღებენ 1 სთ განმავლობაში 20მლ ქლოროფორმში, მიღებულ ადამანტან-1-კარბონმჟავას ქლორანჰიდრიდს აცილებენ გამსხნელს, ორჯერ ამოწვლილავენ 30 მლ ქლოროფორმით. სარეაქციო ხსნარს აცილებენ ქლოროფორმს, ხოლო ნაშთს ხსნიან 50მლ ქლოროფორმში, უმატებენ 1.95 გრ (0.01 მოლი) ადამანტან-1-კარბონმჟავას ჰიდრაზიდს და 2 წვეთ ტრიეთილამინს. ნარევეს ადუღებენ ერთი საათის განმავლობაში, სარეაქციო ნარევიდან გამოყოფილ ორგანულ ფენას რეცხავენ ნეიტრალურ რეაქციამდე, აშრობენ, აკონცენტრირებენ, მიიღება 4.5გ (80%) თეთრი ფერის კრისტალები, ლღ.ტ. 228-230°C.

1-(1-ადამანტოიდ)-2-(4-ქლორბენზოიდ)ჰიდრაზინი (LXI)

1.94გ (0.01 მოლი) ადამანტან-1-კარბონმჟავას ჰიდრაზიდის 50მლ ბენზოლ-ეთერ ხსნარს (1:1) და 1.4გ (0.01 მოლი) ტრიეთილამინს ოთახის ტემპერატურაზე წვეთ-წვეთობით უმატებენ წინასწარ მომზადებულ პარა-ქლორბენზოის მჟავას ქლორანჰიდრიდის 50 მლ ბენზოლხსნარს 40 წთ-ის განმავლობაში (მჟავას ქლორანჰიდრიდი მიღებულია 1.56გ (0.01მოლი) პარა-ქლორბენზოის მჟავას და 2.085გ (0.01 მოლი) PCl_5 -ის ნარევის 50მლ CCl_4 ში დუღებით). 2 სთ-ს დუღილის შემდეგ სარეაქციო ნარევეს აკონცენტრირებენ, რეცხავენ წყლით, აშრობენ, მიიღება 2.8გ (85%) თეთრი ფერის კრისტალები, ლღ.ტ. 209-211°C, ადამანტან-1-კარბონმჟავას მინარევით. გადაკრისტალების შემდეგ ლღ.ტ. 182-183°C (ლიტ. 178-180°C, ეთანოლი) [13].

1-(1-ადამანტოიდ)-2-(3-ნიტრო-4-ქლორბენზოიდ)ჰიდრაზინი (LXII)

2.01გ (0.01 მოლი) 3-ნიტრო-4-ქლორბენზოისმჟავას და 14მლ (0.01 მოლი) PCl_5 -ის დუღებით 40მლ CCl_4 -ის არეში ერთი საათის განმავლობაში ღებულობენ კარბონმჟავას ქლორანჰიდრიდს, სარეაქციო არეს ამოწვლილავენ 2-ჯერ 50 მლ ბენზოლით, ბენზოლსხნარს აცილებენ ვაკუუმში, ნაშთს ხსნიან 50 მლ აბს. ბენზოლში და ოთახის ტემპერატურაზე უმატებენ დიმეთილფორმამიდში გახსნილ 1.94გ (0.01 მოლი) ადამანტან-1-კარბონმჟავას ჰიდრაზიდის და 1.4 მლ (0.01 მოლი) ტრიეთილამინის ნარევეს. რეაქციას ატარებენ ოთახის ტემპერატურაზე 3 სთ განმავლობაში, სარეაქციო ნარევეს აკონცენტრირებენ მშრალ ნაშთამდე, რეცხავენ წყლით ნეიტრალურ რეაქციამდე, შემდეგ ჰექსანით და აშრობენ, მიიღება 3.1გ (95%) თეთრი ფერის კრისტალები, ლღ.ტ. 110-112°C.

1-(1-ადამანტოიდ)-2-(2-ჰიდროქსი-5-ქლორბენზოიდ)ჰიდრაზინი (LXIII)

1.5გ (0.007 მოლი) ადამანტან-1-კარბონმჟავას ჰიდრაზიდის 50მლ მშრალ აცეტონსხნარს, 1მლ (0.01 მოლი) ტრიეთილამინის არეში წვეთ-წვეთობით უმატებენ 5-ქლორსალიცილისმჟავას ქლორანჰიდრიდის ბენზოლსხნარს ოთახის ტემპერატურაზე. ქლორანჰიდრიდი მომზადებულია 1.72გ (0.01 მოლი) 5-ქლორსალიცილისმჟავას და 2.085 (0.01 მოლი) PCl_5 -ის 50მლ CCl_4 -ში დუღებით. რეაქციას ატარებენ 3სთ-ს წყლის აბაზანაზე, რეაქციის დასრულების შემდეგ სარეაქციო ნარევეს აკონცენტრირებენ მშრალ ნაშთამდე, ნალექს რეცხავენ წყლით ნეიტრალურ რეაქციამდე, შემდეგ ჰექსანით, მიიღება თეთრი ფერის კრისტალები 2.9გ (83%), ლღ.ტ. 140-142°C.

N,N'-ბის-(1-ადამანტოიდ)ჰიდრაზინი(LXIV)

2.2გ (0.013 მოლი) ადამანტან-1-კარბონმჟავასა და 2.5გ (0.012 მოლი) PCl_5 -ის ნარევეს აღურებენ 1 სთ განმავლობაში 20მლ ქლოროფორმში, მიღებულ ადამანტან-1-კარბონმჟავას ქლორანჰიდრიდს აცილებენ გამსხნელს და შეაქვთ 30მლ CCl_4 , კვლავ აცილებენ ვაკუუმით, მიღებულ ქლორანჰიდრიდს ხსნიან 50 ქლოროფორმში და უმატებენ 1.95 გრ (0.01 მოლი) ადამანტან-1-კარბონმჟავას ჰიდრაზიდს და 2 წვეთ ტრიეთილამინს. სარეაქციო ნარევეს აღუღებენ ერთი საათის განმავლობაში, ორგანულ ფენას ამუშავებენ წყლით, რეცხავენ ნეიტრალურ რეაქციამდე, აშრობენ კალციუმის ქლორიდზე, გამსხნელის მოცილების შემდეგ ღებულობენ 4.5გ, (75%) თეთრი ფერის ფხვნილისებურ კრისტალებს. ლღ.ტ. 229-231°C.

1-(1-ადამანტოიდ)-2-(2-ჰიდროქსიბენზოიდ)ჰიდრაზინი (LXV)

1.94გ (0.01 მოლი) ადამანტან-1-კარბონმჟავას ჰიდრაზიდის 50მლ აცეტონსხნარს და 1.4 (0.01 მოლი) ტრიეთილამინს ოთახის ტემპერატურაზე, წვეთ-წვეთობით უმატებენ წინასწარ მომზადებულ სალიცილის მჟავას ქლორანჰიდრიდის 50 მლ ბენზოლსხნარს 40 წთ-ის განმავლობაში. რომელსაც ამზადებენ 1.4გ (0.01 მოლი) პარაქლორბენზოის მჟავას და 2.085გ (0.01 მოლი) PCl_5 -ის ნარევის 50მლ CCl_4 -ში დუღებით. სარეაქციო ნარევეს აყოვნებენ 6 სთ-ის განმავლობაში ოთახის ტემპერატურაზე, აკონცენტრირებენ მშრალ ნაშთამდე, რეცხავენ წყლით ნეიტრალურ რეაქციამდე, შემდეგ ჰექსანით და

აშრობენ, აკრისტალებენ აბს. აცეტონიდან. მიიღება 2.5გ (65%) თეთრი ფერის კრისტალები. ლღ.ტ. 180°C.

1-(1-ადამანტოიდ)-2-(3-აცეტილამინოადამანტოიდ)ჰიდრაზინი (LXVI)

2.84გ (0.01 მოლი) HOOC-Ad-NHCOCH₃-სა და 2.71გ (0.01 მოლი) PCl₅-ის ნარევეს 50 მლ CCl₄-ში ადუღებენ 1 სთ-ს განმავლობაში, რის შედეგადაც მიღებულ 3-აცეტილამინოადამანტან-1-კარბონმჟავას ქლორანჰიდრიდს აცილებენ გამხსნელს ვაკუუმში, ამუშავებენ 50 მლ მშრალი ბენზოლით და აცილებენ ვაკუუმში, ნაშთს ხსნიან 50 მლ ბენზოლში და ოთახის ტემპერატურაზე მუდმივი მორევის პირობებში 40 წუთის განმავლობაში წვეთ-წვეთობით უმატებენ 30 მლ აცეტონში გახსნილ 1.5გ (0.007 მოლი) ადამანტან-1-კარბონმჟავასჰიდრაზიდს და 1.4 (0.001) მლ ტრიეთილამინს. სარეაქციო ნარევეს აყოვნებენ 12-15 საათის განმავლობაში, შემდეგ აკონცენტრირებენ და ნაშთს რეცხავენ 3% NaOH-ით და წყლით ნეიტრალურ რეაქციამდე, აშრობენ, ღებულობენ 1.42გ (42%) პროდუქტს, ლღ.ტ 220-225°C.

ბის-(1-ადამანტილ)-1,3,4-ოქსადიაზოლი (LXVII)

0.5გ (2.09მმოლი) N,N'-ბის-(1-ადამანტოიდ)ჰიდრაზინს (LXIV) გახსნილს 20 მლ ცხელ ძმარმჟავა ანჰიდრიდში, მორევის პირობებში ამატებენ 4 წვეთ 60% HClO₄, 15 წთ-ს დუღილის შემდეგ ნარევეს აცივებენ და შლიან 30 მლ ყინულოვანი წყლით, ნალექს ფილტრავენ, რეცხავენ Na₂CO₃ ნაჯერი ხსნარით, შემდეგ წყლით ნეიტრალურ რეაქციამდე და აშრობენ, მიიღება 0.2გ (40%) თეთრი ფერის კრისტალები. ლღ.ტ. 209-210°C (აცეტონი); ლღ.ტ. >204-205°C [93].

2-ადამანტილ-5-მეთილ-1,3,4-ოქსადიაზოლი (LXVIII)

0.5გ (2.1მმოლი) N,N'-(1-ადამანტოიდ-2-აცეტილ)ჰიდრაზინს (LVIII) ხსნიან 15მლ ცხელ ძმარმჟავაანჰიდრიდში, უმატებენ 4 წვეთ 60% HClO₄ მუდმივი მორევის პირობებში, 15 წთ-ს გაცხელების შემდეგ ნარევეს აცივებენ, შლიან 30მლ ყინულოვანი წყლით. ნალექს ფილტრავენ, რეცხავენ Na₂CO₃ ნაჯერი ხსნარით, შემდეგ წყლით ნეიტრალურ რეაქციამდე და აშრობენ, მიიღება 0.1გ (20%) თეთრი ფერის კრისტალები. ლღ.ტ. 155-156°C.

2-ადამანტილ-5-(2-ქლორფენილ)-1,3,4-ოქსადიაზოლი (LXIX)

ა. 0.5გ (1.5მმოლი) N,N'-(1-ადამანტოიდ-2-ქლორბენზოიდ)ჰიდრაზინს ხსნიან 20მლ ცხელ ძმარმჟავაანჰიდრიდში, უმატებენ 4წვეთ 60% HClO₄ მუდმივი მორევის პირობებში, 15 წთ-ს გაცხელების შემდეგ ნარევეს აცივებენ და შლიან 50 მლ ყინულოვანი წყლით. ნალექს ფილტრავენ, რეცხავენ Na₂CO₃ ნაჯერი ხსნარით, შემდეგ წყლით ნეიტრალურ რეაქციამდე, აშრობენ, ღებულობენ 0.15გ (30%) თეთრი ფერის კრისტალებს. ლღ.ტ. 168-170°C,

ბ. ადამანტან-1-კარბონმჟავას ჰიდრაზიდის 1.95გ (0.01 მოლი), და 1.56 გ (0,01მოლ) ორთოქლორბენზოის მჟავას ნარევეს უმატებენ 8მლ ფოსფორის ოქსიქლორიდს, ნარევეს აცხელებენ უკუმაცივრით 1 სთ. გაცივების შემდეგ შლიან 50გ ყინულოვანი წყლით მორევის პირობებში, გამოყოფილ ნედლ პროდუქტს ფილტრავენ, ანეიტრალებენ ნატრიუმის ჰიდროკარბონატით და

რეცხავენ წყლით ნეიტრალურ რეაქციამდე, აშრობენ, ნაშის გადააკრისტალებენ ეთანოლიდან, გამოსავლიანობა 2.7გ (85 %).

2-ადამანტილ-5-(4-ქლორფენილ)-1,3,4-ოქსადიაზოლი (LXX)

ა. 0.5გ(1.5მმოლი) N,N'-(1-ადამანტილ-4-ქლორბენზოილ) ჰიდრაზინს (LXI) ხსნიან 20მლ ცხელ ძმარმჟავა ანჰიდრიდში, უმატებენ 4 წვეთ 60% HClO₄ მუდმივი მორევის პირობებში, 15 წთ-ს გაცხელების შემდეგ ნარევეს აცივებენ, შლიან 30მლ ყინულოვანი წყლით, ნალექს ფილტრავენ, რეცხავენ Na₂CO₃ ნაჯერი ხსნარით, შემდეგ წყლით ნეიტრალურ რეაქციამდე, აშრობენ, მიიღება 0.15გ(30%) თეთრი ფერის კრისტალები. ლღ.ტ. 176-177°C.

ბ. ადამანტან-1-კარბონმჟავას ჰიდრაზიდს (1.94გ, 0.01 მოლი) და პარაქლორბენზოს მჟავას (1.56გ, 0.01მოლი) უმატებენ 8მლ ფოსფორის ოქსიქლორიდს. ნარევეს აცხელებენ უკუმაცივრით 1 სთ და გაცივების შემდეგ შლიან ყინულოვანი წყლით (50გ), გამოყოფილ ნედლ პროდუქტს ფილტრავენ, რეცხავენ ნატრიუმის ჰიდროკარბონატის ხსნარით და წყლით ნეიტრალურ რეაქციამდე, აშრობენ, აკრისტალებენ ეთანოლიდან, გამოსავლიანობა 2.7გ (85%).

2-ადამანტილ-5-(3-ნიტრო-4-ქლორფენილ)-1,3,4-ოქსადიაზოლი (LXXI)

ა. 0.5გ(1.3მმოლი) N,N'-(1-ადამანტილ-3-ნიტრო-4-ქლორბენზოილ) ჰიდრაზინს (LXII) ხსნიან 20მლ ცხელ ძმარმჟავაანჰიდრიდში. მუდმივი მორევის პირობებში ამატებენ 4 წვეთ 60% HClO₄, 15 წუთის გაცხელების შემდეგ ნარევეს აცივებენ, შლიან 30მლ ყინულოვანი წყლით, ნალექს ფილტრავენ, რეცხავენ Na₂CO₃ ნაჯერი ხსნარით, შემდეგ წყლით ნეიტრალურ რეაქციამდე და აშრობენ, მიიღება 0.2გ (39%) თეთრი ფერის კრისტალები. ლღ.ტ. 184-185°C.

ბ. ადამანტან-1-კარბონმჟავას ჰიდრაზიდს (1.94გ, 0.01 მოლი), 3-ნიტრო-4-ქლორბენზოს მჟავას (1.87გ, 0.01მოლი) და 8მლ ფოსფორის ოქსიქლორიდთან აცხელებენ უკუმაცივრით 1 სთ. გაცივების შემდეგ სარეაქციო ნარევეს შლიან ყინულოვანი წყლით (50გ), მორევის პირობებში, გამოყოფილ ნედლ პროდუქტს ფილტრავენ, რეცხავენ ნატრიუმის ჰიდროკარბონატის ხსნარით და წყლით ნეიტრალურ რეაქციამდე, მიღებულ მყარ მასას აშრობენ, აკრისტალებენ ეთანოლიდან, გამოსავლიანობა 3.05გ (85 %).

2-ადამანტილ-5-(2-ჰიდროქსიფენილ)-1,3,4-ოქსადიაზოლი (LXXII)

ა. 0.5გ(1.6მმოლი) N,N'-(1-ადამანტილ-2-ჰიდროქსიბენზოილ)ჰიდრაზინის (LXV) ხსნარს, 20მლ ცხელ აცეტანჰიდრიდში ამატებენ 4წვეთ 60% HClO₄ მუდმივი მორევის პირობებში, 15 წთ-ს ცხელების შემდეგ ნარევეს აცივებენ, შლიან 30მლ ყინულოვანი წყლით, ნალექს ფილტრავენ, რეცხავენ Na₂CO₃ ნაჯერი ხსნარით, შემდეგ წყლით ნეიტრალურ რეაქციამდე, აშრობენ, მიიღება 0.2გ (39%) თეთრი ფერის კრისტალები. ლღ.ტ. 192-194°C.

ბ. 0.5გ (1.6 მმოლი) N,N'-(1-ადამანტილ-2-ჰიდროქსიბენზოილ) ჰიდრაზინის და 4მლ ფოსფორის ოქსიქლორიდის ნრევეს აცხელებენ უკუმაცივრით 1 სთ განმავლობაში, გაცივების შემდეგ შლიან ყინულოვანი წყლით (25გ), აყოვნებენ 0.5სთ, გამოყოფილ ნედლ პროდუქტს ფილტრავენ, რეცხავენ წყლით ანეიტრალურ ნატრიუმის ჰიდროკარბონატის ხსნარით და მყარ მასას აშრობენ და აკრისტალებენ ეთანოლიდან, გამოსავლიანობა 0.15გ (95%).

2-ადამანტილ-5-(2-ჰიდროქსი-5-ქლორ)-1,3,4-ოქსადიაზოლი (LXXIII)

0.5გ (1.3მმოლი) N,N' -(1-ადამანტილილ-2-ჰიდროქსი-5-ქლორბენზოილ) ჰიდრაზინის (LXIII) და 4მლ ფოსფორის ოქსიქლორიდის ნარევეს აცხელებენ უკუმაცივრით 1 სთ განმავლობაში, გაცივების შემდეგ სარეაქციო ნარევეს შლიან ყინულოვანი წყლით (25გ) და აყოვნებენ 0.5სთ, გამოყოფილ ნედლ პროდუქტს ფილტრავენ, რეცხავენ ნატრიუმის ჰიდროკარბონატის ხსნარით და წყლით, მყარ მასას აშრობენ და აკრისტალებენ ეთანოლიდან, გამოსავლიანობა 0.4გ (95 %). ლღ.ტ. 200-205°C.

N- α -ფეროცენილ-2,5-დიხანაცველებული-1,3,4-ოქსადიაზოლის პერქლორატი (LXXV-LXXVII)

ზოგადი მეთოდика. ექვიმოლური რაოდენობით 2,5-დიხანაცველებულ-1,3,4-ოქსადიაზოლის და α -ფეროცენილეთანოლის ნარევეს ხსნიან 5-10 მლ CH_2Cl_2 -ში, უმატებენ 0.2-0.5 მლ 70% $HClO_4$ -ის წყალხსნარს და ინტენსიურად ურევენ 2-3 საათის განმავლობაში ოთახის ტემპერატურაზე. რეაქციის დასრულების შემდეგ უმატებენ 30-40მლ ეთერს, აყოვნებენ 12-16 საათის განმავლობაში, აცივებენ 5-10°C-მდე. წარმოქმნილ ნალექს ფილტრავენ, ღებულობენ შეფერილ კრისტალებს 60-75% გამოსავლიანობით.

N- α -ფეროცენილეთილ-2,5-ბის-(1-ადამანტილ)-1,3,4-ოქსადიაზოლის პერქლორატი (LXXV): 0.5გ (65%), ყავისფერი კრისტალები, ლღ.ტ. >290°C.

N- α -ფეროცენილეთილ-2-(1-ადამანტილ)-5-(3-ნიტრო-4-ქლოროფენილ)-1,3,4-ოქსადიაზოლის პერქლორატი (LXXVI): 0.7გ (60%), მუქი ფერის კრისტალები, ლღ.ტ. 185-200°C.

N- α -ფეროცენილეთილ-2-(1-ადამანტილ)-5-(2-ჰიდროქსიფენილ)-1,3,4-ოქსადიაზოლის პერქლორატი (LXXVII): 0.8გ (75%), მოყვითალო- მოყავისფრო, ლღ.ტ. 165-175°C.

ჰიდრაზიდო-ჰიდრაზონული ლიგანდების: N-(1-ადამანტილ)ბენზალდეჰიდის ჰიდრაზონი (L^I), N-(1-ადამანტილ)-N'-(4-დიმეთილამინო)-ბენზალდეჰიდის ჰიდრაზონი (L^{II}), N-(1-ადამანტილ)-N'-(2,4-დიჰიდროქსიბენზალდეჰიდის ჰიდრაზონი (L^{III}) რკინა-(II)-ის და სპილენძ(II)-ის კოორდინაციული ნაერთები (LXXVIII-LXXXII)

სარეაქციო კოლბაში ათავსებენ ლიგანდს, უმატებენ 8-10 მლ ეთილის სპირტს და ნარევეს აცხელებენ ლიგანდის გახსნამდე. ჭიქაში ხსნიან მარილს ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ან $FeSO_4 \cdot 7H_2O$) წყალში და შეგრილებულ ორგანულ ლიგანდიან ხსნარს წვეთ-წვეთობით უმატებენ მომზადებულ მარილხსნარს, აყოვნებენ 2-10 დღის განმავლობაში, წარმოქმნილ ნალექს ფილტრავენ, რეცხავენ ეთილის სპირტით, აშრობენ, ღებულობენ შესაბამის კომპლექსნაერთებს:

$Fe(L^{II})_2SO_4 \cdot 4H_2O$ მოყვითალო კრისტალები, 1.8გ (95%), ლღ.ტ. 320-395°C. (LXXVIII).

$Cu(L^{II})_2Cl_2 \cdot 2H_2O$ მომწვანო-ყვითელი კრისტალები, 1.4გ (97%), ლღ.ტ. 285-380°C (LXXIX).

$Cu(L^I)_2Cl_2 \cdot 2H_2O$ ღია ყვითელი კრისტალები, 1.9 (98%), ლღ.ტ. 270-395°C (LXXX).

$Cu(L^{III})_2Cl_2 \cdot 2H_2O$ შავი ფერის კრისტალები, 1.85გ (94%), ლღ.ტ. 260-390°C (LXXXI).

$Fe(L^{III})_2SO_4 \cdot 4H_2O$ მწვანე ფერის კრისტალები 1.45გ (97%), ლღ.ტ. 310-385°C (LXXXII).

დასკვნები

1. სინთეზირებულია ფეროცენის და ადამანტანის შემცველი აცეტილენური რიგის ჰიდროქსიწარმოებულები – ანტიკანცეროგენული და ანტიმიკრობული პრეპარატების: 1-ფეროცენილ-1-ფენილ-1,4-დიჰიდროქსიბუტინ-2 (Fc-A), 4-ადამანტილ-1,4-დიჰიდროქსიპენტი-2, 2-ჰიდროქსი-2-(1-ჰიდროქსიპროპინილ)ადამანტანი, სტრუქტურული ანალოგები.
2. შესწავლილია ეთინილფეროცენის, პროპარგილის სპირტის და 2-ჰიდროქსი-2-ეთინილადამანტანის კონდენსაციის რეაქციები ადამანტანისა და ფეროცენის რიგის კეტონებთან. აღმოჩენილია, რომ აცეტილენური ნაერთების მაგნიუმ-ბრომწარმოებულები ნუკლეოფილური გამსხნელების არეში ადვილად შედიან რეაქციაში ადამანტანონთან, აცეტილადამანტანთან, უფრო ძნელად აცეტილ და დიაცეტილფეროცენტანს; ბენზოილ და დიბენზოილფეროცენტან რეაქცია არ მიმდინარეობს, ხოლო ლითიუმწარმოებულებთან ურთიერთქმედებით ადვილად მიიღება შესაბამისი ნაერთები.
3. შესწავლილია ნაერთების: ბის(2-ჰიდროქსი-2-ადამანტილ)ეთინის, 2-ჰიდროქსი-2-(1-ჰიდროქსიპროპინილ)ადამანტანის, 4-ადამანტილ-1,4-დიჰიდროქსიპენტი-2-ის, 1(2-ჰიდროქსი-2-ადამანტილ)-3-ფენილბუტინის და 1,1'-ბის(1-ფენილ-1,4-დიჰიდროქსი-2-ბუტინილ)ფეროცენის ანიონოტროპული გადაჯგუფების, აღდგენისა და ეთერიფიკაციის რეაქციები. დადგენილია, რომ ფეროცენის ბირთვთან α -მდგომარეობაში OH ჯგუფი ადვილად განიცდის გადაჯგუფებას, აღდგენას და მეთილირებას, ვიდრე ადამანტანის ბირთვთან მყოფი.
4. პირველად მიღებულია ფეროცენზე დაფუძნებული რუთენიუმის პინსერული კომპლექსი, $RuCl(CO)[\{2,5-(t-Bu_2PCH_2)_2C_3H_5\}Fe(C_5H_5)]$, 1,3-ბის((დი-*t*-ბუტილფოსფინო)მეთილ)ფეროცენის კომპლექსთან $RuCl_2(DMSO)_4$ რეაქციით. რუთენიუმ-ქლოროკარბონილ პინსერული კომპლექსის ნახშირბად მონოქსიდთან რეაქციებში მიღებულია ნეიტრალური და კატიონური დიკარბონილური კომპლექსები.
5. სინთეზირებულია ფეროცენილბუტადიინილის შემცველი ოქრო-რენიუმის კომპლექსი $Re_2(AuPPh_3)(\mu-C_4Fe)(CO)_8$. ოქრო-ფეროცენილბუტადიინილის $Au(PPh_3)C_4Fc$ და დირენიუმის $Re_2(CO)_8(NCMe)_2$ კომპლექსების თერმულ რეაქციაში მიღებულია უჩვეულო აღნაგობის ოქრო-რენიუმის კლასტერი $Re_4(AuPPh_3)(\mu_4-C_2)(\mu_3-C_2Fc)(NCMe)(CO)_{12}$. კლასტერი შეიცავს μ_4 -დიკარბიდურ და μ_3 -ფეროცენალკინილურ ლიგანდებს, რომლებიც წარმოქმნილია ბუტადიინილის ცენტრალური C-C ბმის გახლეჩის შედეგად.
6. შესწავლილია ადამანტანის რიგის ამინების, ადამანტან-1-კარბონმჟავას ჰიდრაზიდის და 3-ამინოადამანტან-1-კარბონმჟავას ურთიერთქმედების რეაქციები არომატული რიგის აღდგენით. მიღებულია შესაბამისი აზომეთინები, რომელთა აღდგენით გამოყოფილია შესაბამისი ამინები.
7. შესწავლილია ადამანტან-1-კარბონმჟავას ჰიდრაზიდის აცილირების რეაქციები. მიღებულია დი- და ტრიაცილჰიდრაზიდები. ჰიდრაზიდოჰიდრაზონების და

დიაცილჰიდრაზიდების ბაზაზე სინთეზირებულია 2-ადამანტილ-5-არილ-1,3,4-ოქსადიაზოლები.

8. სინთეზირებულია და შესწავლილია d-მეტალის კოორდინაციული ნაერთები ადამანტანშემცველი ჰიდრაზონების ბაზაზე: N-(1-ადამანტოილ)-N'-(4-დიმეთილამინო)-ბენზალდეჰიდისჰიდრაზონის(L^{II}) რკინა(II)-ის დიაქვა კომპლექსი, N-(1-ადამანტოილ)-N'-(4-დიმეთილამინო)-ბენზალდეჰიდის ჰიდრაზონის (L^{II}) სპილენძ(II)-ის კომპლექსი, N-(1-ადამანტოილ)-N'-ბენზალდეჰიდის ჰიდრაზონის (L^I) სპილენძ(II)-ის კომპლექსი, N-(1-ადამანტოილ)-N'-(2,4-დიოქსიბენზალდეჰიდის)ჰიდრაზონის (L^{III}) სპილენძ(II)-ის კომპლექსი, N-(1-ადამანტოილ)-N'-(2,4-დიოქსიბენზალდეჰიდის)ჰიდრაზონის (L^{III}) რკინა(II)-ის კომპლექსი.

9. ნახევრადემპირიული კვანტურ-ქიმიური (AM1 (Austin Model 1) [CS MOPAC (Chem 3D Ultra-version 8.03) მეთოდით დადგენილია ორგანული ლიგანდების კომპლექსწარმოქმნის უნარობა.

გამოყენებული ლიტერატურა

1. Gasser G., Ott I., Metzler-Nolte N. Organometallic anticancer compounds. *J. Med. Chem.* 2011, 54, 1, 3-25.
2. Navarro M., Castro W., Biot C. Biorganometallic compounds with antimalarial targets: inhibiting hemozoin formation. *Organometallics* 2012, 31, 16, 5715-5727.
3. ფონხიძე მ. ფეროცენი-A-ს თხევადქრომატოგრაფიული განსაზღვრა, ფარმაკოკინეტიკა და ანტიკანცეროგენული მოქმედება. ავტორეფერატი, ქიმ. მეცნ. კანდ. დის. 1999.
4. Pochkhidze M., Asatiani L., Chitiashvili Z., Rukhadze M., Tsartsidze M. Determination and pharmacokinetic study of ferrocene-A in blood serum of rabbits. *JPBA* 2002, 27, 845-849.
5. Koridze A.A., Sheloumov A.M., Kuklin S.A., Lagunova V.Yu., Petukhova I.I., Dolgushin F.M., Ezernitskaya M.G., Petrovskii P.V., Macharashvili A.A., Chedia R.V. PCP pincer ligands based on metallocenes. Crystal structure of the rhodium complex *cis*-RhCl₂(CO)[{2,5-(Prⁱ₂PCH₂)₂C₅H₂}Fe(C₅H₅)]. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* 2002, 51, 6, 1077-1078.
6. Koridze A.A., Kuklin S.A., Sheloumov A.M., Dolgushin F.M., Lagunova V.Yu., Petukhova I.I., Ezernitskaya M.G., Peregudov A.S., Petrovskii P.V., Vorontsov E.V., Baya M., Poli R. Ferrocene-based pincer complexes of palladium: synthesis, structures, and spectroscopic and electrochemical properties. *Organometallics* 2004, 23, 20, 4585-4593.
7. Kuklin S.A., Sheloumov A.M., Dolgushin F.M., Ezernitskaya M.G., Peregudov A. S., Petrovskii P.V., Koridze A.A. Highly active iridium catalysts for alkane dehydrogenation. Synthesis and properties of iridium bis(phosphine) pincer complexes based on ferrocene and ruthenocene. *Organometallics* 2006, 25, 22, 5466-5476.
8. Sheloumov A.M., Tundo P., Dolgushin F.M., Koridze A.A. Suzuki aryl coupling catalysed by palladium bis(phosphane) pincer complexes based on ferrocene: X-ray structure determination of {PdCl[{2,5-(^tBu₂PCH₂)₂C₅H₂}Fe(C₅H₅)]}OTf. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008, 4, 572-576.
9. Koridze A.A., Kuklin S.A., Sheloumov A.M., Kondrashov M.V., Dolgushin F.M., Ezernitskaya M.G., Petrovskii P.V., Vorontsov E.V. Palladium pincer complexes Pd(BH₄)[{2,5-(R₂PCH₂)₂C₅H₂}Fe(C₅H₅)] (R=Prⁱ, Bu^t) with unidentate borohydride ligand. *Russ. Chem. Bull., Int. Edit.* 2003, 52, 12, 2757-2759.
10. Адамантаны. Получение, свойства, применение. Багрий Е.И. Москва, Наука, 1989, 264.
11. Фармакология адамантанов. Морозов И.С., Петров В.И., Сергеева С.А. Волгоград. Волгоградская медицинская академия. 2001, 320.
12. Арцимович Н.Г., Галушина Т.С., Фадеева Т.А. Адамантаны – лекарства XXI века. *Int. J. Immunorehabilitation* 2000, 2,1, 55-60.
13. Kadi A.A., El-Brollosy N.R., Al-Deeb O.A., Habib E.E., Ibrahim T.M., El-Emam A.A. Synthesis, antimicrobial and anti-inflammatory activities of novel 2-(1-adamantyl)-5-substituted-1,3,4-oxadiazoles and 2-(1-adamantylamino)-5-substituted-1,3,4-thiadiazoles, *Eur. J. Med. Chem.* 2007, 42, 235-242.
14. El-Emam A. A., Al-Deeb O. A., Al-Omar M., Lehmann J. Synthesis, antimicrobial, and anti-HIV-1 activity of certain 5-(1-adamantyl)-2-substituted thio-1,3,4-oxadiazoles and 5-(1-adamantyl)-3-substituted aminomethyl-1,3,4-oxadiazoline-2-thiones. *Bioorg. Med. Chem.* 2004, 12, 5107-5113.
15. Литвинов В.П., Гетериладамантаны: синтетические исследования последних лет, биологическая активность и другие аспекты практического использования, *ХГС*, 2002, 1, с.12-39.

16. Ковтун В.Ю., Плахотник В.М. Использование адамантанкарбоновых кислот для модификации лекарственных средств и биологически активных соединений. Хим.-фарм. журн. 1987, 8, 931-940.
17. Несмеянов А.Н., Перевалова Э.Г. Циклопентаденильные соединения металлов. Успехи химии 1958, 27,1,1-56.
18. Karlsson A., Broo A., Ahlberg P. Regioselective protonation of ferrocene in superacid and formation of a C—H—Fe bond. An experimental and theoretical study of the structure and dynamics of the ferrocenonium ion. Can. J. Chem. 1999, 77, 5-6, 628-633.
19. Koridze A.A., Ферроценилкарбокатионы и родственные катионные комплексы. Строение и механизм стабилизации. Успехи химии 1986, 55, 2, 277-302.
20. Shetter H. Die chemie der organischen ringsysteme mit urotropin-structur. Angew. Chem. 1954, 66, 8, 217-229.
21. Fort C., Scheleyer R., Adamantane: Consequence of the diamondoid structure. Chem. Rev. 1964, 17, 277-300.
22. Arimoto F.S., Haven A.C. Derivatives of dicyclopentadienyliron. J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, 23, 6091-6408.
23. John I., Donald I. Paramagnetic metallocenes. Oxidation of ferrocenyl ketones. J. Org. Chem. 1971, 36, 15, 2092-2098.
24. Geluk H.W., Philips N.V. An improved synthesis of 1,4-disubstituted adamantanes. Synthesis 1972, 7, 374-375.
25. Овчинников Ю.А., Реутов О.А., Серпинский В.В., Фокин А.В. Изв. АН. СССР, Сер. хим. 1988, 5, 953-1200.
26. Кравцов Д.Н., Вильчевская В.Д., Петровский П.В., Гореликова Ю.Ю. Реакция ферроцена с бромадамантаном. Изв. АН. СССР, Сер. хим. 1988, 5, 1130-1133.
27. Гвердцители И.М., Асатиани Л. П. Способ получения ферроценовых несимметричных ацетиленовых γ -гликолей. ЖОХ. 1972, 42, 9, 2025-2026.
28. Петров А.Д., Гуань-Ли, Соколова Е.Б. Синтез одноатомных и ацетиленовых третичных спиртов ферроценового ряда. ДАН СССР, 1961,139, 111-112.
29. Асатиани Л. П., Ломтатидзе З. Ш., Киладзе С. Х., Мецхваришвили. Синтез и бактерицидные свойства ферроценсодержащих двух- и четырехатомных спиртов ацетиленового ряда. Хим. фарм. журн. 1994, 18, 5, 576-577.
30. Вишнякова Т.П., Марьяшкин Н.Я., Еляшберг М.Е. О взаимодействиях ацетил и диацетилферроцена с ацетиленидом натрия в жидком аммиаке. ЖОрХ. 1967, 5, 947-951.
31. Вишнякова Т.П., Паушкин Я.М. Новые производные ферроцена . ЖОрХ. 1969, 5, 1707-1709.
32. Гвердцители И.М., Асатиани Л. П. Синтез и превращение вторично-третичных ацетиленовых гликолей ферроценового ряда. Тр.Сообщ. АН ГССР, 1968, 3, 97-100.
33. Гвердцители И.М., Асатиани Л. П. Синтез дитретичных ацетиленовых гликолей ферроценового ряда. Сообщ. ГССР, 1968, 1, с. 91-94.
34. Гвердцители И.М., Асатиани Л.П. Превращение некоторых ферроцен - содержащих ацетиленовых γ -гликолей. Тр. ТГУ. 1967, 167, 41-42.
35. Гвердцители И.М., Асатиани Л.П. Восстановление ферроценсодержащих ацетиленовых γ - гликолей комплексом. Тр. ТГУ. 1967, 167, 43-44.
36. Stetter H., Goebel P. Zur Kenntnis des adamantyl-(1)-acetylen. Chem. Ber. 1962, 92, s.1039-1043.
37. Багрий Е.И., Сагинаев А.Т. Непредельные производные адамантана. Успехи химии 1983, 52, 9, 1538-1566.

38. Юрченко А.Г., Сребродольский Ю.И., Белко И.А. Синтез и превращения 2-окси-2-этиниладамантана. *ЖОрХ*. 1981, 17, 8, 1638-1642.
39. Зурабишвили Д.С., Ломидзе М.О., Сладков А.М. Синтез и некоторые превращения адамантансодержащих спиртов и гликолей. Тезисы докладов научной конференции по химии органических полиэдратов. Волгоград 1981, 147.
40. Ломидзе М.О., Талаквандзе Т.Г., Будагова А.Л., Зурабишвили Д.С. Способ получения 2-окси-2-этиниладамантана. Материалы III республиканской научной конференции молодых учёных и специалистов в области животноводства, ветеринарии и экономики сельского хозяйства. Тбилиси, 1985, 249-250.
41. Зурабишвили Д.С., Ломидзе М.О., Самсония Ш.А. Синтез и каталитическое гидрирование ацетиленовых спиртов-производных адамантана. *ЖОрХ*. 2000, 36, 2, 241-244.
42. Зурабишвили Д.С., Ломидзе М.О., Ломтатидзе З.Ш. Синтез и изучение биоцидной активности некоторых производных адамантана. В Кн. : Межгосударственный сборник научных трудов. Тбилиси, 1997, 220-223.
43. Баум К., Арчибальд Т.Г. 1,3-Диэтиниладамантан и методы его полимеризации. Пат. США. 4918153, кл. МКИ4 С08F 1/26, заявл. 21.07.86, опубл. 17.04.90. НКИ 526/282, *РЖХим.*, 1991, 22с436П.
44. Баум К., Арчибальд Т.Г., Малик А.А. Производные этиниладамантана и способы их полимеризации. Пат. США. № 5017734, кл. МКИ5 С07С 13/6715, НКИ 585-21, заявл. 89.12.11, публ. 91.05.21, Т. 1126 № 3.
45. Арчибальд Е.Г., Малик А.А., Баум К., Унрое М.Р. Термостабильные полимеры на основе ацетинильных производных адамантана. *Macromolecules* 1991, 24, 19, 5461-5465. *РЖХим.*, 1992, 2, 384.
46. Haenel M. W., Jakubik D., Krüger C., Betz P. 1,8-Bis(diphenylphosphino)anthracene and metal complexes. *Chem. Ber.* 1991, 124, 2, 333-336.
47. Gupta M., Hagen Ch., Flesher R.J., Kaska W. C., Jensen C. M. A highly active alkane dehydrogenation catalyst: stabilization of dihydrido rhodium and iridium complexes by a P-C-P pincer ligand. *Chem. Commun.* 1996, 17, 2083-2084.
48. Gupta M., Kaska W.C., Jensen C.M. Catalytic dehydrogenation of ethylbenzene and tetrahydrofuran by a dihydrido iridium P-C-P pincer complex. *Chem. Commun.* 1997, 5, 461-462.
49. Rybtchinski B., BenDavid Y., Milstein D. Unexpected isomerization of cis- into a trans-dihydride complex. A neutral late transition metal complex as a hydride donor. *Organometallics* 1997, 16, 17, 3786-3793.
50. Gauvin R.M., Rozenberg H., Shimon L.J.W., Milsten D. Synthesis and structure of new osmium-PCP complexes. Osmium-mediated C-C bond activation. *Organometallics* 2001, 20, 9, 1719-1724.
51. Polezhaev A.V., Kuklin S.A., Ivanov D.M., Petrovskii P.V., Dolgushin F. M., Ezernitskaya M.G., Koridze A.A. Activation of small molecules by a rhodium bis(phosphinite) pincer complex. *Russ.Chem.Bull., Int. Ed.* 2009, 58, 9, 1847-1854.
52. Ivanov D.M., Kuklin S.A., Polezhaev A.V., Petrovskii P.V., Smol'yakov A.F., Dolgushin F.M., Ezernitskaya M.G., Peregudov A.S., Koridze A.A. Ruthenium bis(phosphinite) pincer complexes. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* 2009, 58, 8, 1701-1706.
53. Koridze A.A., Zdanovich V.I., Kizas O.A., Yanovsky A.I., Struchkov Yu.T. Coupling and annelation of two acetylde groups and alkyne molecules in the reaction of $(OC)_5ReC\equiv CPh$ with ferrocenylacetylene. Crystal and molecular structure of $Re_2(CO)_7\{C_8H_2Ph_2(C_5H_4Fe-C_5H_5)_2\}$. acetone. *J. Organomet. Chem.* 1994, 464, 2, p.197-201.
54. Koridze A.A., Sheloumov A.M., Dolgushin F.M., Ezernitskaya M.G., Rosenberg E., Sharmin A., Ravera M. Bis(ferrocenylethynyl)-substituted digold-tetrarhenium cluster:

- unusual structure and electronic communication between ferrocenyl groups. *Organometallics* 2008, 27, 5, 6163-6169.
55. Mathur P., Chatterjee S., Avasare V.D. Mixed metal acetylide complexes. *Adv. Organomet. Chem.*, 2007, 55, 210-277.
 56. Bruce M.I., Low P.J., Skelton B.W., White A.H. Rhenium complexes from alkynes. X-Ray crystal structures of $\text{Re}_2(\mu\text{-}2\eta^1\text{-C}_4\text{Ph}_4)(\text{CO})_7$ and $\text{Re}\{\text{C}_2\text{O-CH C}[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{NMe}_3)]\text{-C}(\text{OMe})\text{O}\}(\text{CO})_4$. *J. Organomet.Chem.* 1994, 464, 2, 191-195.
 57. Koridze A.A., Zdanovich V.I., Sheloumov A.M., Dolgushin F.M., Ezernitskaya M.G., Petrovskii P.V. Synthesis of the gold-dirhenium ferrocenylacetylide cluster. The crystal structure of $\text{Re}_2(\mu\text{-C}\equiv\text{CFc})\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_2(\text{CO})_8$. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* 2001, 50, 12, 2441-2443.
 58. Koridze A.A., Zdanovich V.I., Lagunova V.Yu., Dolgushin F.M., Yanovsky A.I. Cleavage of the $\text{C}\equiv\text{C}$ bond in the reaction of ferrocenylacetylene with $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. Crystal structure of the carbyne cluster $\text{Ru}_3\text{H}(\text{CFc})(\text{CO})_{10}$. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* 1996, 45, 9, 2254-2255.
 59. Карбонилы металлов, Сыркин В.Г., Москва, «Химия», 1983, 196с.
 60. Ingham W.L., Coville N.J. Site selectivity studies on homonuclear metal dimer complexes: Substitution reactions of $\text{Re}_2(\text{CO})_9\text{L}$. *J. Organomet. Chem.* 1992, 423,1, 51-64.
 61. Top S., Gunn M., Jaouen G., Vaissermann J., Daran J.-C., McGlinchey M.J. Synthetic, structural and reactivity studies of dirhenium carbonyl complexes of 17- α -ethynylestradiol and phenylacetylene: variable-temperature ^{13}C NMR spectra and X-ray crystal structure of $(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}\equiv\text{C-Ph})\text{-Re}_2(\text{CO})_7(\text{MeCN})$, *Organometallics* 1992, 11, 3, 1201-1209.
 62. Peterson L.K., Dhamsi R.S., Wada F. The synthesis and characterization of rhenium(o)-nitrile complexes $\text{Re}_2(\text{CO})_{9,8}(\text{RCN})_{1,2}$. *Synth. React. Inorg. Met.Org. Chem.* 1983, 3, 291-303.
 63. Koelle U. Aminoxidind uzierte ligandensubstitution anubergangsmetallcarbonylen II. *J. Organomet. Chem.* 1978, 155,1, 53-62.
 64. Franzen V. *Octanal. Org. Synth.*, 1967, 47, 96-97.
 65. *Radiopharmaceuticals, II*, Deutsch E.Ed., New-York, The Society of Nuclear Medicine, 1979, 129.
 66. Powell J., Brewer J.C., Gulia G., Sawyer J.F. Synthesis of PtRe_2 and Pt_2Re_2 heterometallic complexes from the reaction of dirhenium carbonyl compounds with zerovalent complexes of platinum. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1992, 16, 2503-2516.
 67. Koridze A.A. Reactions of ruthenium and osmium cluster carbonyls with heteroatom-substituted and functionalized alkynes. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* 2000, 49,1,1-18.
 68. Low P.J., Brown N.J. Electronic interactions between and through covalently-bonded polymetallic complexes. *J. Cluster Sci.* 2010, 21, 3, 235-278.
 69. Jones S.C., Barlow S., O'Hare D. Electronic coupling in mixed-valence dinuclear ferrocenes and cobaltocenes with saturated bridging groups. *Chem.Eur. J.* 2005, 11,15, 4473-4481.
 70. Xu G.L., Crutchley R.T., Derosa M.C., Pan Q.J., Zhang H.X., Wang X., Ren T. Strong electronic couplings between ferrocenyl centers mediated by bis-ethynyl/butadiynyl diruthenium bridges. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 38, 13354-13363.
 71. Robertson N., McGowan C.A. A comparison of potential molecular wires as components for molecular electronics. *Chem. Soc. Rev.* 2003, 32,2, 96-103.
 72. Berry J.F., Cotton F.A., Murillo C.A. A trinuclear EMAC-type molecular wire with redox-active ferrocenylacetylide 'alligator clips' attached. *Organometallics* 2004, 23,10, 2503-2506.
 73. Jones N.D., Wolf M. O., Giaquinta D.M. Synthesis of a ferrocenyl-capped ruthenium(II) bis(acetylide) complex: a model for organometallic molecular wires. *Organometallics* 1997, 16,7, 1352-1354.

74. Даниленко Г.И., Шабловская Е.А., Антонова Л.А., Гужова С.В., Лобанова И.А., Дяченко А.П., Панасюк А.И. Синтез и защитное действие производных фениладамантана в отношении вируса бешенства. Хим. фарм. журн. 1998, 32, 2, 28-30.
75. Stetter H., Weber J., Wulff C. Uber verebindungen mit Urotropin-Struktur, XXXI. Herstellung von Derivaten des 1-Phenyl-adamantanes. Chem. Ber. 1964, 97, 12, 3488-3492.
76. Исаев С.Д., Новоселов Е.Ф., Юрченко А.Г. Синтез и превращения N-адамантилзамещенных оксазиридинов. ЖорХ 1985, 21, 1, 114-119.
77. Новоселов Е.Ф., Исаев С.Д., Юрченко А.Г. Синтез и превращения оксазиридинов. Адамантан-2-спиро-3'-оксазиридин и его N-алкилпроизводные. ЖорХ 1985, 21,1, 107-113.
78. სამსონია შ. ა., ზურაბიშვილი დ. ს., ლომიძე მ.ო. 1-(4-აცეტამიდოფენილ)-ადამანტანის მიღების ხერხი, საქართველოს საპატენტო სიგელი №860, კლასი C07C 231-12, 233-07, შეტანილია 02.07.93, გამოქვეყნებულია 15.04.97, ბიულეტენი №5.
79. Зурабишвили Д.С., Ломидзе М.О., Самсония Ш.А., Веквет А.О., Кацмайер. У. Синтез и превращения некоторых 5(6)-(1-адамантил)бензимидазолов. ХГС 2008, 8, 1172-1182.
80. Sztaricskai F., Pelyvs I., Dinya Z., Szilgyi L., Gyrgydek Z., Hadhzy Gy., Vczi L., Bognr R. Synthese und virushemmende in-vitro-wirkung neuerer 1-substituierter adamantanderivate. Pharmazie 1975, 30, 9, 571-581.
81. Даниленко Г.И., Вотяков В.И., Андреева О.Т. и др. Синтез и биологическая активность производных адамантана V. Вырусо-ингибирующее действие ариламидов адамантан-карбоновых кислот. Хим.-фарм. журн., 1976, 7, 10, 60-62.
82. Lednicer D., Heyd W. E., Emmert D. E. Hypobetalipoproteinemic Agents. 2. Compounds Related to 4-(1-Adamantyloxy)aniline. J. Med. Chem., 1979, 22, 1, 69-77.
83. Lednicer D., Portage, Mich. Polycycloanilines, US Patent, № 4. 200. 588; 29.04.1980. The Upiohn Company, Kalamazoo Mich. App. No.: 800,799. Filed: May 26, 1977.
84. Orzeszko A., Gralewska R., Bohdan J. Staroocia K. Kazimierzczuk Z. Synthesis and antimicrobial activity of new adamantane derivatives. Act. Biochim. pol. 2000,47,1,87-94.
85. Даниленко Г. И., Рыбалко С. П., Макамов Ю. Н., Баклан В. Ф., Гужова С. В. Гидразиды адамантан-1-норборан-2-карбоновой кислоты, как ингибиторы вируса иммунодефицита человека. Хим. фарм. журн., 2000, 34,1, 24-25.
86. Stetter H., Rausher E. Zur Kenntnis der Adamantan-carbonsure-(1). Chem. Ber., 1960, 93, 1161- 1166.
87. Несынов Е П., Греков А. П. Химия производных 1,3,4-оксадиазола. Успехи химии 1964, 36, 10, 1185-1195.
88. Изынеев А.А., Тепляков М.М., Самсония В. Г., Максимов А.Д. Полиазолы. 1967, 36, 2090- 2091.
89. Ramazani A., Souldozib A. Iminophosphorane-mediated one-pot synthesis of 1,3,4-oxadiazole derivatives, Arkivoc 2008, 16, 235-242.
90. Zahid M., Yasin K.A., Akhtar T., Rama N. H., Hameed S., Al-Masoudi N.A., Loddo R., La Colla P.Maryam Z., Khawaja A. Yasin., Tashfeen A., Nasim H. Rama., Shahid H., Najim A. Al-Masoudi., Roberta L., Colla P. L. Synthesis and *in vitro* antiproliferative activity of new adamantylthiazolyl-1,3,4-oxadiazoles. General papers arkivoc 2009, 11, 85-93.
91. Швехгеймер Г.А. Спиросоединения содержащие адамантановый и гетероциклический фрагменты. ХГС 1996, 4, 435-482.
92. Швехгеймер Г.А., Литвинов В.П. Химия гетериладамантанов, Часть 2. Пятичленные гетериладамантаны. ЖОрХ, 1999, 35, 2, 183-220.
93. Sasaki T., Tguchi Sh., Toru T. Synthesis of adamantane derivatives.III. Synthesis of adamantane heterocycles. Bulletin of the Chemical Society of Japan 1969, 42, 1617-1621.

94. Shvekhgeimer G.A. Kuzmicheva L.K. Synthesis and properties of azoles and their derivatives. Preparation of 3,5-disubstituted 1,2,4-oxadiazoles from-cyanoadamantane. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 1975, 11, 2, 152-154.
95. Копарар М., Cetin A., Cansiz A. 5- furan-2yl [1,3,4]oxadiazole-2-thiol, 5-furan-2yl-4H [1,2,3]triazole-3-thiol and their tauto-thione tautomerism. *Molecules* 2005, 10, 474-480.
96. Щукина М.Н., Сычева Т.П. Противотуберкулезные химиотерапевтические препараты. *Хим. наук. и пром.* 1956, 1, 4, 419-432.
97. Мачхошвили Р.И., Харитонов Ю.Я., Гогоришвили П.В. Спектрохимические исследования координационных соединений металлов с гидразидами карбоновых кислот. Сб. Исследования в области химии комплексных и простых соединений металлов с гидразидами карбоновых кислот. Тбилиси. Мецниереба. 1974. с. 37- 39.
98. Ahmed A. D., Mandal P.K. and Chaudhuri N. Ray. Metal complexes of malondihydrazide. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1966, v. 28, 12, 2951-2959.
99. Dutta Ahmed A., Chaudhuri N. Ray. Metal complexes of dicarboxylic acid(di)hydrazides. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1969. v. 31. 8. 2545-2556.
100. Вардосанидзе Т. О., Мачхошвилн Р. И Харитонов Ю. Я. , Тавберидзе М. Г. Уточнение состава и строения кристаллов $Cd(FH)(NCS)_2$. Тез. докл. II Всесоюзного совещания по неорганической кристаллохимии координационных соединений. - Тбилиси. 1980, 75.
101. Швелашвили А. Е., Миминошвили Э. Б. , Гогоришвили П. В., Мачхошвилн Р. И. , Векуа Н. Н., Квиташвили А.И., Щедрин Б.М. О строении комплекса $ZnLSO_4 \cdot 3H_2O$. *ЖОрХ.* 1976, 21, 1, 292.
102. Швелашвили А. Е Мачхошвилн Р. И. , Миминошвилн Э. Б. , Щедрин Б. М., Векуа Н. Н., Квиташвили А.И., Микеладзе Э. А. Исследование строения соединения сульфата цинка с дигидразидом малоновой кислоты . *Журн. неорган. химии.* 1976, т.25. № 7. с. 1779-1783.
103. Буквецкий Б. В. , Герасименко А. В. , Давидович Р. Л. Кристаллические структуры гексафтороцирконатов аминогуанидиня (+) и аминогуанидиня (2+). *Коорд. химия.* 1990, 16, 11, 1479-1484.
104. Marques M. P. M., Platinum and palladium polyamine complexes as anticancer agents: the structural factor. *ISRN Spectroscopy*, 2013, 29 .
105. Aranowska K, Graczyk J, Checińska L, Pakulska W, Ochock J. Antitumor effect of Pt(II) amine phosphonate complexes on sarcoma sa-180 in mice. Crystal structure of cis-dichlorobis(diethyl-4-pyridylmethylphosphonate-kappaN)platinum(II) hydrate, cis-[PtCl2(4-pmpe)]. *Pharmazie.* 2006, 61,5, 457-60.
106. Kidani Y, Inagaki K, Iigo M, Hoshi A, Kuretani K. Antitumor activity of 1,2-diaminocyclohexane--platinum complexes against sarcoma-180 ascites form. *J. Med. Chem.* 1979, 21, 12, 1315-1318.
107. Coluccia M., Natile G. Trans-platinum complexes in cancer therapy. *Med. Chem.*, 2007,7, 111-113.
108. Mchenry C, Lee K. Lithium therapy and disorders of the parathyroid glands. *Pubmed* 1996, 2, 2, 103-109.
109. Мачхошвили Р.И. Аспекты синтеза гидразидокомплексов металлов. *Коорд. химия.* 2000, 26, 10, 723-732.
110. Ahmed D. Chaudhuri N. Acid hydrazides as ligands. II. Metal complexes of dicarboxylic acid di(hydrazides). *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1969, 31, 8, 2545-2556.
111. Харитонов Ю.Я., Мачхошвилн Р.И., Метревели Д.П., Пирцхалава Н.И. Комплексные соединения хлоридов и сульфатов металлов с формилгидразином. *Коорд. химия.* 1977, 3, 7, 1069-1074.

112. Baker R.J., Nyburg S.C., Szymanski J.T. The crystal and molecular structure of bis (N-henzyloxyhydrazine)copper(II) pentachlorotricuprate (I), a new complex containing copper in mixed oxidation states. *Inorg. chem.* 1971, 10, 1, 138-146.
113. Швелашвили А.Е., Нагешашвили С.М., Гогоришвили П.В., Квиташвили А.И. Синтез и строение дихлорбензоилгидразина ртути. *Изв. АН Латвийской ССР, Сер. химии.* 1973, I, 117-118.
114. Швелашвили А.Е., Вардосанидзе Т.О., Соболев А.Н., Бешкенадзе И.А., Сокол В.И. Синтез и строение смешанных комплексов никеля состава $Ni_{n-2}BH_{n-1}O_{n-1}I_{2n-1}O_{n-1}H_{2n-1}$. *Сооб. АН ГССР.* 1983, 1, 49-52.
115. Белоусова К.М., Назарова И.Н., Сейфулина И.И. О взаимодействии тетрахлорида германия с гидразидом изоникотиновой кислоты. *ЖОрХ.* 1973, 18, 1, 96-100.
116. Цивадзе Л. К., Харитонов Ю.Я., Цинцадзе Г.В., Петриашвили Ж.Д. Колебательные спектры комплексов цинка, кадмия и меди с никотингидразидом. *Коорд. химия.* 1977, 3, 8, 1164-1173.
117. Pochkhidze M., Chitiashvili Z., Asatiani L., Tsartsidze M. Synthesis and antitumor properties of ferrocenyl-1-phenyl-1-dioxy-1,4-butene-2 (Fc-A). *Bull. Georg. Acad. Sci.* 1999, 160, 1, 169-171.
118. Асатиани Л. П., Ломсадзе Б.А., Киладзе С.Х., Мецхваришвили С.Ш. Синтез и бактерицидные свойства ферроценосодержащих двух/четырёхатомных спиртов ацетиленового ряда. *Хим. фарм. жур.* 1984, 5, 576-579.
119. Асатиани Л. П., Ломтатидзе З.Ш. Металлорганические бактерициды. *Сообщ АН Грузии,* 1992, 146, 1, 66-69.
120. Асатиани Л. П., Ломтатидзе З.Ш. Синтез и бактерицидные свойства ферроцен и кремнийсодержащих спиртов диацетиленового ряда. *Сообщ АН. Грузии,* 1989, 133, 3, 633-636.
121. ლეკაშვილი ო., ლომიძე მ., შავგულიძე გ., ასათიანი ლ., ზურაბიშვილი დ. ფეროცენის და ადამანტანშემცველი ჰიდროქსიაცეტილენების სინთეზი და ბიოლოგიური აქტიურობის შესწავლა. *ოსეურ შრომები, "უნივერსალი"* 2006, 361, 19-25.
122. Lekashvili O., Lomidze M., Asatiani L., Zurabishvili D. Synthesis of Ferrocene and Adamantane containing Hydroxyacetylenes and their Applications, *Chemistry of Advance Compounds and Materials.* Nova Science Publishens. 2008, 231-236 .
123. Lekashvili O., Lekishvili N., Zurabishvili D., Asatiani L. Synthesis and Transformation of Anemia-Opposite Adamantane Derivatives of Ferrocene. *Chemistry of Advance Compounds and Materials.* Nova Science publishens 2010, 195-200.
124. ზურაბიშვილი დ.ს., სამადაშვილი რ.გ., ლეკაშვილი ო.ი., ნადირაძე ნ.ბ., ასათიანი ლ.პ. Синтез и биологическая активность ферроцен- и кремнийсодержащих производных адамантан. *Международная научно-техническая конференция. Самара,* 2004, 140.
125. Lekashvili O., Zurabishvili D., Lomidze M., Lekishvili N. Synthesis of ferrocene- and adamantane-containing oxyderivatives of acetylene series and their biological activity. "Compounds & materials with specific properties based on industrial waste and secondary resources. *Modern Chemical Compounds and Technologies.*" Tbilisi, 2008, pp. 231-236
126. Металлоорганические соединения переходных элементов. Грин М. Москва, «Мир», 1972, 456.
127. Bickert P., Bernhard H., Hafner K. Pentafulvenes: versatile synthons in metallocene chemistry. *Organometallics* 1984, 3, 5, 653-657.
128. Sheloumov A.M., Dolgushin F.M., Kondrashov M.B., Petrovskii P.V., Barbakadze Kh.A., Lekashvili O.I., Koridze A.A. Ruthenium complexes with ferrocene-based P,C,P pincer ligand. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.,* 2007, 56, 9, 1757-1764.

129. Koridze A.A., Kizas O.A., Petrovskii P.V., Kolobova N.E., Mikheeva G. M.. Protonation of vinylidene ligand of triosmium cluster with subsequent migration of a hydrogen atom to the metallic core. Dokl. AN SSSR 1987, 293, 117-119.
130. Koridze A. A., Yanovsky A. I., Struchkov Yu. T. Reaction of $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ with ferrocenylacetylene. X-ray crystal structure of $\text{Ru}_2(\text{CO})_6[\text{C}_4\text{H}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5)_2]$. J. Organomet. Chem., 1992, 441, 277-284.
131. Koridze A.A. Acetylide derivatives of transition metal cluster carbonyls. Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2000, 49, p.1135-1163.
132. Chedia R.V., Dolgushin F.M., Smolyakov A.F., Lekashvili O I., Kakulia T.V., Janiashvili L.K., Sheloumov A. M., Ezernitskaya M. G., Peregudova S. M., Petrovskii P. V., Koridze A. A. Inorg. Chim. Acta 2011, 378, 264-268.
133. ლეკაშვილი ო., კაკულია ც., ჯანიაშვილი ლ., ქავთარაძე ნ., ბეროშვილი მ., ჭედია რ.. აცეტილნიტრილ ლიგანდის შემცველი რენიუმის კარბონილ კომპლექსების მიღების ზოგიერთი საკითხი. საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია 2009, 35, 4, 429-432.
134. ჭედია რ., ლეკაშვილი ო., კაკულია ც., ჯანიაშვილი ლ., ბეროშვილი მ., შელიშვილი ა., დოღუშინი ფ., სმოლიაკოვი ა., ქორიძე ა. ტეტრაენიუმ-ოქროს კლასტერის $\text{Re}_4(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-C}_2)(\mu\text{-C}_2\text{Fc})(\text{NCMe})(\text{CO})_{13}$ სინთეზი და კვლევა. პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტის შრომები 2011, 40-46.
135. Lekashvili O., Natsvaladze G., Nadiradze N., Zurabishvili D., Asatiani L. Synthesis and bioactivity of adamantane-containing arilidenhydrazoles, $\text{N,N}'$ - diacylhydrazines, 2,5-disubstituted 1,3,4-oxadiazoles. International conference “Advanced materials and technologies”, Tbilisi, 2006, 58.
136. Лекашвили О.И., Лекишвили Н.Г., Ревия К.В., Зурабишвили Д.С. Синтез адамантан содержащих производных азометинов, аминов, диацилгидразинов и оксадиазолов. XI Международная научно-техническая конференция, Перспективы развития химии и практического применения алициклических соединений. Волгоград 2008. с.107.
137. ლეკაშვილი ო., ლეკიშვილი ნ., ფაჩულია ზ., ლაბარტყავა მ., ზურაბიშვილი დ. ბიოაქტიური აზომეთინების და ჰიდრაზიდის მოდიფიკაცია ადამანტანური სტრუქტურით. ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის შრომები 2007, 362, 60-69.
138. Lekishvili N., Lekashvili O., Zurabishvili D., Fachulia Z., Giorgadze K.. Synthesis and study of new adamantane-containing hydrazide-hydrazone ligands and coordination compounds based on them. J. Oxidation Communications 2012, 35, 2, 457-475.
139. ლეკაშვილი ო., ლეკიშვილი ნ., ზურაბიშვილი დ., ლაბარტყავა მ. ”სინთეზი და ბიოაქტიურობა ადამანტან-შემცველი არილიდენჰიდრაზიდების, $\text{N,N}'$ - დიაცილჰიდრაზიდების და მათი გარდაქმნები.” საერთაშორისო სამეცნიერო კონფერენცია “თანამედროვე ტექნოლოგიები და მასალები” 2008, 186.
140. ლეკაშვილი ო., ლეკიშვილი ნ., ფაჩულია ზ., ზურაბიშვილი დ. ადამანტან-შემცველი $\text{N,N}'$ - დიაცილჰიდრაზიდების სინთეზი და აღნაგობის შესწავლა. საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე 2008, 34, 2, 154-158.
141. Pretsch E., Seibl J., Simon W. Strukturaufklärung organischer Verbindungen-Verlag, Berlin, Heidelberg, N.J., 1986.
142. Breitmeier E., Voelter W. ^{13}C NMR Spectroscopy, Verlag Chemie, Weinheim, N.J. 1996.

143. ლეკაშვილი ო., ლეკიშვილი ნ., ზურაბიშვილი დ., კეკერაშვილი მ., ლაბარტყავა მ., ფახულია ზ. ადამანტანშემცველი N,N'-დიაცილჰიდრაზიდების კვანტურ-ქიმიური გამოკვლევა. საქართველოს ქიმიური ჟურნალი 2007, 7, 4, 376-380.
144. Dewar M. J. , Zoebisch E. G., Healy E. F., Stewart. J.P. Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model. Am.Chem.Soc. 1985,107, 3902-3909.
145. Lekashvili O., Zurabishvili D. Synthesis and investigation of some N-acyladamantane - 1- carbohydrazides and oxadiazoles. 2- nd international conference on organic chemistry: advances in heterocycl. chem.”, Tbilisi, Georgia 2011, 238.
146. ლეკაშვილი ო., ლეკიშვილი ნ., ზურაბიშვილი დ. 2-(ადამანტილ-1)-1,3,4-ოქსადიაზოლების წარმოებულების სინთეზი და მათი ფეროცენილალკილირება, სიმპოზიუმი ორგანულ ქიმიაში, საქართველო 2009, 28-29.
147. Holm, R.H., Evert, G.W., Chakravorty, A. Metal complexes of schiff bases and β-ketoamines. Prog. Inorg. Chem. 1966,7, 83-214.
148. Guo, H.M.; Zhao, G.L.; Yu, Y.Y. Synthesis, characterization, crystal structures and antibacterial activities of transition metal(II) complexes with a schiff base derived from o-vanillin and p-toluidine. Chinese J. Inorg. Chem. 2008, 24, 1393-1399.
149. Yu-Ye Yu, Hui-Duo Xian, Jian-Feng Liu and Guo-Liang Zhao. Synthesis, characterization, crystal structure and antibacterial activities of transition metal(II) complexes of the schiff base 2-[(4-methylphenylimino)methyl]-6-methoxyphenol, Molecules 2009, 14, 1747-1754.
150. Yu, Y.Y., Zhao, G.L., Wen, Y.H. Syntheses, characterizations, crystal structures and antibacterial activities of two zinc(II) complexes with a schiff base derived from o-vanillin and p-toluidine. Chinese J. Struct. Chem. 2007,26, 1395-1402.
151. Nakamoto K.: Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds, Wiley, New York 1986,324.
152. Holm, R.H., O'Connor, M. The stereochemistry of bis-chelate metal(II) complexes. Prog. Inorg. Chem. 1971,14, 241-401.
153. Geluk H.W., Schlatmann J.L. M.A. Hydride Transfer Reactons of the Adamantyl Cation- 1. A New and Convenient Synthesis of Adamantanone. Tetrahedron, 1968, 24, 53, 5361-5368.
154. Грава И.Я., Полис Я.Ю., Лидак М.Ю., Лиепиньш Э.Э., Шатц В.Д., Дипан И.В., Гаварс М.П., Секацис И.П. Синтез 1-адамантил- и (1-адамантилметил)алкилкетонов . ЖорХ 1981, 17, 4, 778-786.
155. Polin J., Schottenberger H. Conversion of methyl ketones into terminal acetylenes: Ethynylferrocene. Organic Syntheses, 1998, 9, 411.
156. Новиков С.С., Хардин А.П., Бутенко Л.Р., Кулев И.А., Новаков И.А., Синтез и химические превращения ацетиламинопроизводных адамантана. ЖорХ. 1980, 16, 7, 1433-1435.