ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო
უნივერსიტეტი

ქეთევან ჯაშიაშვილი

ტემპერატურის გავლენის შესწავლა ტრიადიმეფონის ენანტიომერების დაყოფაზე ცელულოზა ტრის(3,5-დიმეთილფენილკარბამატის) სილიკაგელზე დაფენით მომზადებულ ქრომატოგრაფიულ სვეტზე სითხურ ქრომატოგრაფიაში

ზუსტ და საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა ფაკულტეტი

ქიმიის მიმართულება

ნაშრომი შესრულებულია ქიმიის ბაკალავრის ხარისხის მოსაპოვებლად

ხელმძღვანელი: ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი, საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის აკადემიკოსი, ფიზიკური და ანალიზური ქიმიის კათედრის სრული პროფესორი ბეჟან ჭანკვეტაძე

თბილისი

2019

სარჩევი

ანოტაცია 3

Summary 4

შესავალი 5

2.თეორიული ნაწილი 6

2.1 სტერეოიზომერია 6

2.2სტერეოიზომერიის ისტორია 7

3.ქიმიური კინეტიკა 8

3.1აქტივაციის ენერგია 8

4. ქრომატოგრაფია 11

4.1ქრომატოგრაფიის ზოგადი მიმოხილვა 11

4.2 მაღალეფექტური სითხური ქრომატოგრაფია 12

4.3 ძირითადი ცნებები მაღალეფექტურ სითხურ ქრომატოგრაფიაში 14

4.4 პოლისაქარიდების ნაწარმების გამოყენება მაღალეფექტურ სითხურ ქრომატოგრაფიაში 17

5.ექსპერიმენტული ნაწილი 19

5.1ექსპერიმენტში გამოყენებული მასალები და აპარატურა 19

6.ანალიზის შედეგები და განსჯა 20

7.დასკვნები 36

8.გამოყენებული ლიტერატურა 37

ანოტაცია

ჩვენი კვლევის მიზანი იყო ტემპერატურის გავლენის შესწავლა ტრიადიმეფონის ენანტიომერების დაყოფაზე ცელულოზა ტრის(3,5-დიმეთილფენილკარბამატის) სილიკაგელზე დაფენით მომზადებულ ქრომატოგრაფიულ სვეტზე.

ჩვენ მიერ შერჩეული ნივთიერება,ტრიადიმეფონი მიეკუთვნება ფუნგიციდებს და ფართოდ გამოიყენება სოფლის მეურნეობაში.ჩატარებული კვლევის ფარგლებში შევისწავლეთ კინეტიკური პარამეტრები,დავთვალეთ რეაქციის სიჩქარის მუდმივას მნიშვნელობები და ავაგეთ რეაქციის სიჩქარის მუდმივას შებრუნებულ ტემპერატურაზე დამოკიდებულების გრაფიკები.გარდა ამისა,მოცემული გრაფიკების მიხედვით დავითვალეთ აქტივაციის ენერგიის მნიშვნელობები.

Summary

The major goal of our research was to study effect of temperature on separation process of triadimefon enantiomers on cellulose tris(3,5-dimethylphenylcarbamate)-based chiral column in high-performance liquid chromatography with hexane-isopropanol mobile phases.

Analysis were performed at different temperatures . Triadimefon , is a fungicide used in agriculture to control various fungal diseases. This compound undergoues the enantiomerization under the separation conditios of the present study. we have calculate the rate constants at different temperatures .Based on the temperature-dependence of the enantiomerization reaction rate constants the values of activation energies were calculated.

შესავალი

ქირალური ნივთიერებების ენანტიომერების დაყოფა თანამედროვე ქიმიაში აქტუალური საკითხია როგორც პრაქტიკული, ისე თეორიული თვალსაზრისით. ქირალური ნივთიერებების ენანტიომერებს მკვეთრად განსხვავებული ფიზიოლოგიური მოქმედება ახასიათებთ, შესაბამისად საჭიროა ასეთი ნივთიერებების ენანტიომერული სისუფთავის შემოწმება ან მათი ცალკეული სახით მიღება.ქირალური ნივთიერებები გვხვდება ყოველდღიურ ცხოვრებაში სამკურნალწამლო საშუალებათა, საკვების დანამატების, სასოფლო სამეურნეო შხამქიმიკაკეტების და ა.შ სახით.

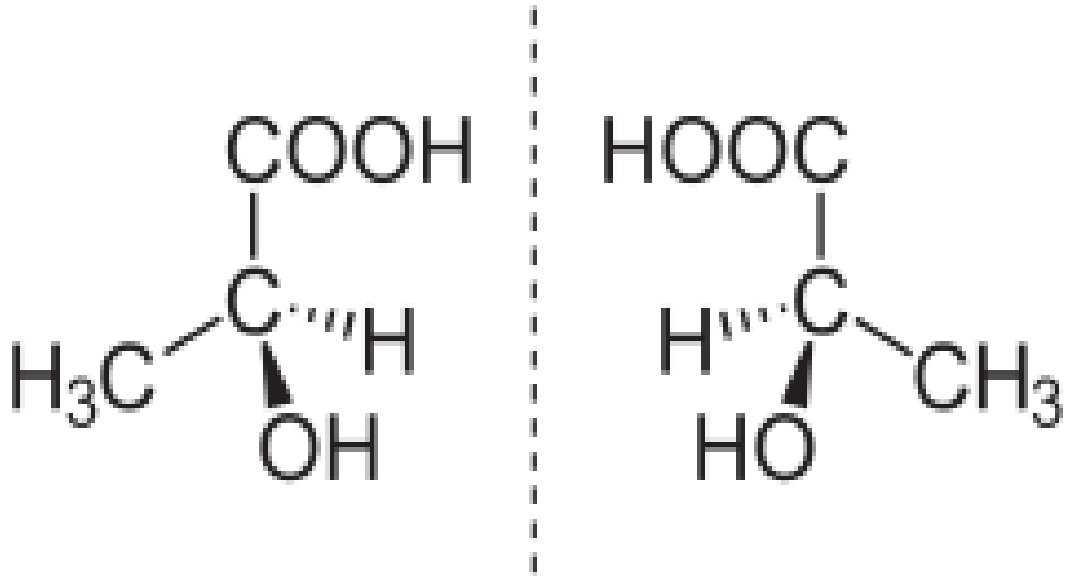
ენანტიომერები წარმოადგენენ სტერეოიზომერიის ერთ-ერთ სახეს,ოპტიკურ იზომერებს.მათ აქვთ ერთნაირი ქიმიური შედგენილობა, იდენტური ფიზიკური და ქიმიური თვისებები,განსხვავდებიან მხოლოდ ქირალური ცენტრის კონფიგურაციით,ანუ ჩამნაცვლებლების განსხვავებული მდებარეობით სივრცეში,რაც გამოიხატება პოლარიზებული სინათლის სხივის სიბრტყის მობრუნების სხვადასხვა ნიშნით.ხშირ შემთხვევაში ქირალური ნივთიერების ერთ ენანტიომერს აქვს დადებითი,ხოლო მეორეს უარყოფითი ბიოლოგიური მოქმედება ცოცხალ ორგანიზმებზე.სწორედ ამიტომ არის მათი დაყოფა აუცილებელი.

ენანტიომერების დაყოფა აქირალურ გარემოში შეუძლებელი,ხოლო ქირალურში შესაძლებელია.მათ დასაყოფად იყენებენ ქრომატოგრაფიულ მეთოდებს,ძირითადად მაღალეფექტურ სითხურ ქრომატოგრაფიას.ქირალურ გარემოს პოლისაქარიდების საფუძველზე მომზადებული სორბენტები წარმოადგენს.მუშაობა შესაძლებელია როგორც პირდაპირ/ნორმალურფაზიან,ასევე შებრუნებულფაზიან რეჟიმში სხვადასხვა გამხსნელისა და მათი ნარევების გამოყენებით.

2.თეორიული ნაწილი

2.1 სტერეოიზომერია

სტერეოიზომერები წარმოადგენს ნაერთებს,რომელთაც აქვთ ერთნაირი შედგენილობა და ქიმიური ბმები მოლეკულაში და განსხვავდებიან ორიენტაციით სივრცეში.ენანტიომერები ერთნაირი კუთხით და განსხვავებული მიმართულებით აბრუნებს სინათლის პოლარიზაციის სიბრტყეს.ასეთი სახის იზომერია ხდება მაშინ,როდესაც მოლეკულას შეუძლია მიიღოს ორი ისეთი განლაგება სივრცეში,რომ ერთი წარმოადგენდეს მეორის სარკისებურ გამოსახულებას .ასეთი ნივთიერებები ერთმანეთის ანტიპოდები არიან და ენანტიომერები ეწოდებათ.ქირალობა თავს იჩენს მოლეკულაში ქირალობის ცენტრის ან ქირალური ელემენტის არსებობისას,ხშირად ეს არის ნახშირბადის ატომი ოთხი სხვადასხვა ჩამნაცვლებელი ჯგუფით.[1].როდესაც მოლეკულაში ერთი ქირალური ცენტრია, ასეთი ნივთიერება ორი ენანტიომერის სახით არსებობს, ქირალური ცენტრების გაზრდასთან ერთად სტერეოიზომერების რიცხვი იზრდება 2^n-ის მიხედვით, სადაც n ქირალური ცენტრების რაოდენობაა.



2.2სტერეოიზომერიის ისტორია

ოპტიკური აქტიურობის მოვლენა 1808 წელს აღმოაჩინა ფრანგმა მეცნიერმა მალუსმა ისლანდიური შპატის კრისტალში ჩვეულებრივი სინათლის სხივის გასვლისას, როდესაც სხივის ორმაგ გარდატეხას აქვს ადგილი, წარმოიქმნება ორი ბრტყლად პოლარიზებული სხივი, ურთიერთმართობულ სიბრტყეში.ეს კრისტალი გამოიყენება სინათლის პოლარიზაციისთვის.პოლარიმეტრი ნიკოლის ორ პრიზმას შეიცავს[2].პირველ პრიზმაში გავლისას სინათლის სხივი პოლარიზდება და ორი პოლარიზებული სხივიდან ერთი გავა პრიზმაში, მეორე კი აირეკლება. ამ ნაწილს პოლარიზატორი ეწოდება. თუ მას მეორე პოლარიზაციულ ფილტრს, ანალიზატორს, დავუხვედრებთ, მაშინ სხივის ინტენსივობა დამოკიდებული იქნება ანალიზატორის მდებარეობაზე პოლარიზატორის მიმართ.სტერეოქიმიაში მნიშვნელოვანი გამოკვლევები ეკუთვნის ფრანგ მეცნიერ ლუი პასტერს. მან XIX საუკუნის 50-იან წლებში ექსპერიმენტის მსვლელობისას მიიღო ყურძნის მჟავას ნატრიუმ-ამონიუმის მარილის პრიზმული კრისტალები, რომლებიც ასიმეტრიული იყო. კრისტალების ერთ ნაწილს დამახასიათებელი წახნაგი ჰქონდა მარჯვნივ, ხოლო მეორეს - მარცხნივ. პასტერმა გამადიდებელი შუშისა და პინცეტის დახმარებით დააცილა ერთმანეთს ეს კრისტალები. მათ ხსნარებს ახასიათებდათ საწინააღმდეგო ოპტიკური ბრუნვა. პასტერმა შემდგომ ამ ხსნარებიდან გამოყო შესაბამისიმჟავები, რომლებიც ასევე ოპტიკურად აქტიურები აღმოჩნდნენ. პასტერმა დაასკვნა, რომ არააქტიური ყურძნის მჟავა წარმოადგენდა მარჯვნივ მბრუნავი და მარცხნივ მბრუნავი მჟავების თანაბარ ნარევს. ასეთ არააქტიურ ნარევს რაცემატი ეწოდება (ლათ. *racemus* - ყურძენი)[1].

3.ქიმიური კინეტიკა

ქიმიური კინეტიკის მიზანია დაადგინოს რეაქციის სიჩქარეზე მოქმედი ფაქტორები,განსაზღვროს რეაქციის სიჩქარე და ნათელი მოჰფინოს რეაქციის მექანიზმს.რეაქციის სიჩქარე დამოკიდებულია მორეაგირე ნივთიერებათა კონცენტრაციებზე,პროცესისმიმდინარეობისპირობებზე(წნევა,ტემპერატურა,გამხსნელი).რეაქციის სიჩქარის ცვლილება ტემპერატურის მიმართ განპირობებულია სიჩქარის **k** მუდმივას ტემპერატურული დამოკიდებულებით,აქედან გამომდინარე რეაქციის სიჩქარის მუდმივა განვიხილოთ როგორც ტემპერატურის ფუნქცია **k(T)**.საზოგადოდ, ტემპერატურის მატებისას ქიმიური რეაქციის მუდმივა (შესაბამისად რეაქციის სიჩქარეც) მნიშვნელოვნად იზრდება.რეაქციების სიჩქარეთა ტემპერატურული დამოკიდებულების დასახასიათებლად გამოიყენება არენიუსის განტოლება

$$k = A \cdot e^{-E/RT} \quad (1)$$

გამოსახულება წარმოადგენს არენიუსის განტოლების ინტეგრალურ ფორმას,რომელშიც A პარამეტრს უწოდებენ ექსპონენტისწინა მამრავლს და იგი არ არის დამოკიდებული ტემპერატურაზე.რეაქციის სიჩქარის მუდმივა წარმოადგენს ტემპერატურის ექსპონენციალურად ზრდად ფუნქციას. როგორც ზემოთ იყო აღნიშნული **k** მუდმივა პროპორციულია აქტიურ და ნორმალურ მოლეკულებს შორის დამყარებულ სტატისტიკური წონასწორობის K*- მუდმივასი, ე. ი. k პროპორციულია სარეაქციო სისტემაში აქტიური მოლეკულების წილისა. აქედან შეიძლება დავასკვნათ: **ტემპერატურის მატებისას სწრაფად იზრდება სისტემაში აქტიური მოლეკუულების შემცველობა, რაც განაპირობებს აქტიურ დაჯახებათა სიხშირისა და, შესაბამისად, რეაქციის სიჩქარის სწრაფ ექსპონენციალურ მატებას ტემპერატურის გაზრდისას**[3].

3.1აქტივაციის ენერგია

არენიუსის განტოლებაში შემავალ E პარამეტრს უწოდებენ აქტივაციის ენერგიას. ეს უკანასკნელი არის ის მინიმალური ჭარბი ენერგია, რომელიც უნდა მიეწოდოს გამოსავალ ნივთიერებათა ნაწილაკებს (ერთ მოლზე გადაანგარიშებით), რათა მათ შეეძლოთ ქიმიურ გარდაქმნაში მონაწილეობის მიღება. სხვა სიტყვებით, აქტივაციის ენერგია ახასიათებს იმ

ენერგეტიკულ ბარიერს, რომელიც უნდა გადალახოს მორეაგირე სისტემამ ქიმიური აქტის განხორციელებისათვის.

აღნიშნული განმარტება სამართლიანია ელემენტარული რეაქციებისათვის. რთული რეაქციების შემთხვევაში ჯამური პროცესის ეფექტური აქტივაციის ენერგია წარმოადგენს ცალკეული ელემენტარული სტადიების აქტივაციის ენერგიათა გაკვეულ ფუნქციას. რთული რეაქციებისათვის აქტივაციის ეფექტური ენერგია არის ენერგეტიკული პარამეტრი არენიუსის განტოლებაში, რომელიც ახასიათებს რეაქციის სიჩქარის მუდმივას ფარდობით ტემპერატურულ დამოკიდებულებას. ეს იმას ნიშნავს , რომ რაც მეტია E, მით უფრო სწრაფად იზრდება k ტემპერატურის მომატებისას, ე. ი. მით უფრო „მგრძნობიარეა“ რეაქციის სიჩქარე ტემპერატურის ცვლილების მიმართ.[3]

აქტივაციის ენერგიის მიახლოებით შეფასებისათვის საკმარისია ორ ტემპერატურაზე რეაქციის სიჩქარის მუდმივას მნიშვნელობათა განსაზღვრა . ჩავწეროთ არენიუსის განტოლება ორი T_1 და T_2 ტემპერატურების მიმართ:

$$k_{(T1)} = A \cdot e^{-E/RT_1} \;;(2)$$

$$k_{(T2)} = A \cdot e^{-E/RT_2} \;. (3)$$

მეორე გამოსახულება შევაფარდოთ პირველთან და ავიღოთ ლოგარითმი :

$$\ln \frac{k_{(T2)}}{k_{(T1)}} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) . \quad (4)$$

მიღებული ტოლობიდან ადვილად განისაზღვრება აქტივაციის ენერგიის მნიშვნელობა:

$$E = R \left(\frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \right) \ln \frac{k_{(T2)}}{k_{(T1)}} \quad . \qquad (5)$$

აქტივაციის ენერგიის ზუსტი ექსპერიმენტული განსაზღვრისათვის საჭიროა რეაქციის სიჩქარის მუდმივას მნიშვნელობათა დადგენა რამდენიმე ტემპერატურაზე (სასურველია - ფართო ტემპერატურულ ინტერვალში). ჩავწეროთ არენიუსის განტოლება ლოგარითმული ფორმით :

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad . \qquad (6)$$

როგორც ვხედავთ, რეაქციის სიჩქარის მუდმივას ლოგარითმი წარმოადგენს რეაგენტთა აბსოლუტური ტემპერატურის შებრუნებული სიდიდის წრფივ ფუნქციას. აქედან გამომდინარე, ექსპერიმენტული მონაცემების საფუძველზე აგებენ გრაფიკს ე.წ. არენიუსისეულ კოორდინატებში „ 1/T; lnk” .

ენანტიომერიზაცია

ენანტიომერიზაცია წარმოადგენს მიკროსკოპულ პროცესს, რომელიც აღწერს ერთი ენანტიომერის (A) გარდაქმნას მეორეში(B) მიკროსკოპულ დონეზე.მეორე მხრივ,რაცემიზაცია მაკროსკოპული პროცესია და აღწერს ერთი ენანტიომერის (A) გარდაქმნას რაცემულ ნარევში.რაცემიზაციის პროცესი ცნობილია ლიტერატურაში, მაგრამ ტექნიკურად არის ზოგადი ენანტიომერიზაციის კერძო შემთხვევა გარკვეული სასაზღვრო პირობებით:(kAtoB) პროცესის სიჩქარის მუდმივა ტოლია შებრუნებული (kBtoA) პროცესის სიჩქარის მუდმივის და ენანტიომერები A და B აჩვენებს 1: 1 წონასწორულ ნარევში.

4. ქრომატოგრაფია

4.1ქრომატოგრაფიის ზოგადი მიმოხილვა

ქრომატოგრაფია (ბერძნულად χρῶμα-ფერი, γράφειν -აღწერა, ჩაწერა) არის ქიმიური ნივთიერებების ნარევთა დაყოფის ხერხი, რომელიც ემყარება საანალიზო ნივთიერებების არათანაბარ განაწილებას ორ, მოძრავ და უძრავ ფაზებს შორის. ნივთიერებათა ნარევები გახსნილია სითხეში, ან აირში და ხდება ნარევის გატარება სტრუქტურირებულ მასალაზე, რომელსაც უძრავი ფაზა ეწოდება. ნარევის უძრავ ფაზაზე გასატარებლად იყენებენ სითხეს, აირს, ან ზეკრიტიკული წნევების მქონე სითხეებს, შესაბამისად გამოყოფენ სითხურ, გაზურ (აირად) და ზეკრიტიკული სითხეების ქრომატოგრაფიას. აპარატურული გაფორმებისა და გამოყენებული უძრავი ფაზების ბუნების მიხედვით, თხევადი ქრომატოგრაფიული პროცესების კლასიფიკაცია შეიძლება შემდეგნაირად მოვახდინოთ: ერთის მხრივ პლანარული, რომელიც მოიცავს თხელფენოვან ქრომატოგრაფიას და ქრომატოგრაფიას ქაღალდზე, ხოლო მეორეს მხრივ სვეტური ქრომატოგრაფია, რომელიც მოიცავს ადსორბციულ, აფინურს, თხევად-თხევად, იონმიმოცვლით და გელ-ქრომატოგრაფიას. [4]

ნარევის შემადგენელი სხვადასხვა კომპონენტები სხვადასხვაგვარად ნაწილდებიან მოძრავ და უძრავ ფაზებს შორის, ამის გამო სხვადასხვა სიჩქარით მოძრაობენ ქრომატოგრაფიულ სვეტში, შესაბამისად აქვთ განსვავებული შეკავების დროები, ანუ ელუირდებიან გარკვეული თანმიმდევრობით. ესაა ქრომატოგრაფიული დაყოფის პრინციპი. ექსპერიმენტები ტარდება როგორც პრეპარატული, ისე ანალიზური მასშტაბებით. პრეპარატული მეთოდის მიზანია დაყოფილი ნივთიერების გასუფთავება-შეგროვება

შემდგომი გამოყენების მიზნით, ხოლო ანალიზური მეთოდის მიზანს ძირითადად ნიმუშის რაოდენობრივი შედგენილობის დადგენა წარმოადგენს.

ქრომატოგრაფიას საფუძველი XX საუკუნეში ჩაეყარა, მიხეილ ცვეტის მიერ 1900 წელს ჩატარებული ექსპერიმენტის შემდეგ. მეცნიერის მიზანი იყო ფოთლის ექსტრაქტიდან პიგმენტების - ქლოროფილის, კაროტენების და ქსანტოფილების დაყოფა. რამდენადაც ამ პიგმენტებს სხვადასხვა შეფერილობა გააჩნიათ (მწვანე, ნარინჯისფერი და ყვითელი, შესაბამისად), ცვეტმა მეთოდს ქრომატოგრაფია უწოდა (ბერძ . „ქრომა“- ფერი, „გრაფოს“ - ჩაწერა) [4].

XX საუკუნის მეორე ნახევარში სხვადასხვა მეცნიერების შრომებმა საფუძველი ჩაუყარა გაზურ, ქაღალდის და სითხურ ქრომატოგრაფიის მეთოდებს. ეს უკანასკნელი განვითარდა როგორც მაღალეფექტური სითხური ქრომატოგრაფია (HPLC). ცვეტის ექსპერიმენტის შესწავლამ ცხადყო, რომ მიგნებული ქრომატოგრაფიული პრინციპების გამოყენება მრავალნაირად შეიძლებოდა, დღესდღეისობით ზოგად ტექნოლოგიურ პროგრესთან ერთად ქრომატოგრაფიული მეთოდები და აპარატურა ძალზე მრავალფეროვანი გახდა.

4.2 მაღალეფექტური სითხური ქრომატოგრაფია

მაღალეფექტური სითხური ქრომატოგრაფია ორგანულ ნივთიერებათა დაყოფის და მათი განსაზღვრის მიზნით ყველაზე მისაღები მეთოდია. ქირალური მოლეკულების ენანტიომერების დაყოფა აქირალურ გარემოში (აქირალურ სვეტზე) შეუძლებელია მათი იდენტურობის გამო, მაგრამ ქირალურ სვეტზე ენანტიომერების დაყოფა პრინციპულად შესაძლებელია. მაღალეფექტური სითხური ქრომატოგრაფია უზრუნველყოფს ანალიზის

ჩატარებას ოთახის ტემპერატურაზე, რაც მეტად მნშვნელოვანია თერმოლაბილური და არააქროლადი ორგანული ნივთიერებებისთვის [4].

ქრომატოგრაფიული ანალიზის ჩასატარებლად იყენებენ სპეციალურ ხელსაწყოს, მაღალეფექტურ სითხურ ქრომატოგრაფს. პრინციპი, როგორც ზემოთ ავღნიშნეთ, იმაში მდგომარეობს, რომ ნარევის კომპონენტებს აქვთ განსხვავებული შეკავების და შესაბამისად განსხვავებული ელუირების დროები. ეს გამოწვეულია მათი განსხვავებული განაწილებით ორ ერთმანეთში შეურევად ფაზას შორის, რომელთაგან ერთი მოძრავია მეორე კი უძრავი. ეს პირობა აუცილებლად უნდა შესრულდეს, მოძრავ და უძრავ ფაზებს უნდა ჰქონდეთ განსხვავებული ბუნება და არ უნდა ჰქონდეს ადგილი ქიმიურ ურთიერთქმედებას ფაზებს შორის. სვეტში რომ მოხდეს კომპონენტების გადაადგილება, საჭიროა მოძრავი ფაზის უწყვეტი მიწოდება. ის კომპონენტები, რომლებიც უფრო მეტად განაწილდება მოძრავ ფაზაში, მალე ელუირდება სვეტიდან, ხოლო კომპონენტები რომლებიც უფრო მეტად განაწილდება სტაციონალურ ფაზაში, შედარებით გვიან ელუირდება სვეტიდან.

მაღალეფექტური სითხური ქრომატოგრაფი შედგება ხუთი ძირითადი ნაწილისგან: 1) ტუმბო 2) ინჯექტორი 3) სვეტების თერმოსტატი 4) დეტექტორი 5) მონაცემების ჩამწერი ხელსაწყო (კომპიუტერი). თითოეულ ამ ბლოკს აქვს თავისი დანიშნულება: ტუმბო უზრუნველყოფს მოძრაფი ფაზის ნაკადის არსებობას სისტემაში გარკვეული სიჩქარით, ინჯექტორიდან ხდება ნიმუშის შეყვანა სვეტში ანუ ინჯექტირება, თერმოსტატი არის ბლოკი, რომელშიც მოთავსებულია ქრომატოგრაფიული სვეტი მუდმივ ტემპერატურაზე, ხოლო დეტექტორი უზრუნველყოფს ანალიზური სიგნალის დაფიქსირებას და მის გაზომვას. საბოლოო შედეგი კომპიუტერის საშუალებით ჩაიწერება გაუსის მრუდის სახით. აბსცისათა

ღერძზე გადაზომილია დრო, ხოლო ორდინატთა ღერძზე სიგნალის ინტენსივობა. ამგვარადჩაწერილ მონაცემის სურათს ეწოდება ქრომატოგრამა. მაშასადე, ქრომატოგრამა არის

გაზომილი სიგნალის ინტენსივობის დროზე დამოკიდებულების გრაფიკი. მიღებული პიკის რეგისტრაციის დროითა და ფართობით შეგვიძლია მოვახდინოთ ნივთიერებათა იდენტიფიკაცია და მათი კონცენტრაციების შეფასება. მაშასადამე, მოცემული ინსტრუმენტული მეთოდი გვაძლევს საშუალებას ჩავატაროთ როგორც თვისობრივი ასევე რაოდენობრივი ანალიზი. ქრომატოგრამაზე შეკავების დროის ზრდის მიხედვით პიკები ნაწილდება მარცხნიდან მარჯვნივ, ე.ი პირველი პიკი შეესაბამება კომპონენტს, რომელიც ყველაზე პირველი ელუირდა სვეტიდან, ხოლო ყველაზე ბოლო მას, რომელიც სულ ბოლოს, ყველაზე გვიან ელუირდა.

მაღალეფექტური სითხური ქრომატოგრაფია, როგორც ანალიზის მეთოდი გამოიყენება მრავალ დარგში. სამკურნალწამლო საშუალებათა უმრავლესობა ქირალური ბუნების არის, ამის გამო ბაზარზე გატანამდე უნდა იქნას შემოწმებული და საფუძვლიანად შესწავლილი. საჭიროების შემთხვევაში უნდა მოხდეს ქირალური ბუნების სამკურნალწამლო საშუალების ენანტიომერების დაყოფა და მავნე ზემოქმედების ენანტიომერის მოცილება.

4.3 ძირითადი ცნებები მაღალეფექტურ სითხურ ქრომატოგრაფიაში

ნიმუში - საანალიზო ნივთიერება, უფრო ხშირად ნივთიერებათა ნარევი.

უძრავი (სტაციონალური) ფაზა - განსაზღვრული შედგენილობის და სტრუქტურის ადსორბციული უნარის მქონე მასალა. მასზე ხდება საანალიზო ნივთიერების კომპონენტების შეკავება განსხვავებული დროით.

მოძრავი ფაზა (ელუენტი) - ორგანული, არაორგანული გამხსნელი ან მათი ნარევი. მოძრავი ფაზის მიწოდება ხდება უწყვეტად ქრომატოგრაფიული ანალიზის პროცესის განმავლობაში. ის აიძულებს კომპონენტებს გადაადგილდნენ სისტემაში ინიცირების მომენტიდან. მოძრავი ფაზა პოლარული ან არაპოლარული ბუნებისაა და ეს დამოკიდებულია იმაზე თუ რა ამოცანა აქვს მკვლევარს შესასრულებელი.

შეკავების დრო t_R – დროის მონაკვეთი ნიმუშის სვეტში შეყვანის მომენტიდან დეტექტორში გავლის ჩათვლით.საანალიზო ნივთიერების ყველა კომპონენტს აქვს სხვადასხვა შეკავების დრო, რომელიც არაა დამოკიდებული ნიმუშის რაოდენობაზე, სამაგიეროდ t_R მოძრავი ფაზის წრფივი სიჩქარის ფუნქციაა, იგი სვეტის სიგრძეზეა დამოკიდებული.[4] მისი გამოთვლა შეიძლება ფორმულით:

$T_R = t_0 + t_R/$ (7)

სადაც t_0არის არააადსორბირებადი კომპონენტის ელუირების დრო;

$T_R/$ არის სტაციონალურ ფაზაზე ყოფნის დრო კომოპონენტისთვის.

სვეტის მკვდარი მოცულობა V_M – სვეტში მოძრავი ფაზის საერთო მოცულობა დეტექტორის ფანჯრის (კიუვეტის მოცულობის) ჩათვლით [4].

$V_M = t_0 F$ (8)

შეეკავების ფაქტორი k – შეკავების ძირითადი პარამეტრი და უფრო მისაღებია ნივთიერების დახასიათება მის მიხედვით, რადგან ის არაა დამოკიდებული მოძრავი ფაზის სიჩქარეზე და სვეტის სიგრძეზე. თუ მოძრავი ფაზა ნელა გადაადგილდება ან სვეტი გრძელია მაშინ ერთნაირად იზრდება t_0 და შესაბამისად t_R -იც.

$k=(t_R-t_0)/t_0$ (9)

დაყოფის ფაქტორი ანუ სელექტიურობა α - შეკავების ფაქტორების ფარდობაა, შესაბამისად თუ კომპონენტებს აქვთ ერთნაირი k-ს მნიშვნელობა ისინი ვერ დაიყოფა.

$\alpha=k_2/k_1$ (10)

სადაც $k_2>k_1$ თუ $\alpha=1$, ნიშნავს რომ ნარევი არ დაიყო. α-ზე გავლენას ახდენს სტაციონალური და მოძრავი ფაზები, მათი ცვლილებით α იცვლება.

გარჩევითობა Rs - არის პარამეტრი, რომელიც გვიჩვენებს ორი მეზობელი პიკის გარჩევის,გამიჯვნის დონეს. ის გამოითვლება მეზობელი პიკების მაქსიმუმებს შორის მანძილის ფარდობით პიკების სიგანეების ჯამთან:

$Rs=2(t_{R2}- t_{R1})/(W_1+W_2)$ (11)

ან $Rs=1.18(t_{R2}- t_{R1})/(W(1/2)1+W(1/2)2)$ (12)

სადაც W არის პიკის სიგანე ფუძესთან ხოლო W(1/2) არის პიკის სიგანე პიკის ნახევარ სიგანეზე. თუ Rs=1.25 მაშინ დაყოფა სრულია, თუ Rs>1.5 ნიშნავს, რომ ანალიზს სჭირდება დიდი დრო. ხოლო თუ Rs<1.25 ნიშნავს, რომ პიკები ან არ დაიყო საერთოდ ან დაიყო ნაწილობრივ(არაფუძისეულად)[4].

თეორიული თეფშების რიცხვი N - ამ პარამეტრით ფასდება სვეტის ეფექტურობა. სვეტი არის გარკვეული სიგრძის და დიამეტრის მქონე მეტალის მილი, რომელშიც ჩატვირთულია სტაციონალური ფაზა. ქრომატოგრაფში ის თერმოსტატის ბლოკშია მოთავსებული და სწორედ მისი საშუალებით ხდება დაყოფის პროცესის ჩატარება. ცნება თეორიული თეფში აღებულია გადადენის თეორიიდან. ქრომატოგრაფიული სვეტის მათემატიკური ეკვივალენტი წარმოადგენს სვეტს თეფშებით, რომელთაგან თითოეულზე ხდება კომპონენტის წონასწორული განაწილება თეფშსა და მოძრავ ფაზას შორის. თეორიული

თეფშების რიცხვი დამოკიდებულია სვეტის სიგრძეზე. მისი გამოთვლა შეიძლება ორი გზით:

N=16(tR/W)2 (13)

ან N=5.54(tR/W1/2)2 (14)

N=L/H

სადაც L არის სვეტის სიგრძე, H არის თეორიული თეფშების ექვივალენტური სიმაღლე*

(ტექსტში გამოყენებულია შემოკლება თთეს)* [4]

თეორიული თეფშების ექვივალენტური სიმაღლე H – არის მანძილი, რომელზედაც მიიღწევა ქრომატოგრაფიული წონასწორობა. ის უკუპროპორციულ დამოკიდებულებაშია თეორიული თეფშების რიცხვთან.[4]

H=L/N (15)

H=A+B/u+Cu (ვან-დეემტერის განტოლება) (16)

ქრომატოგრამა - საანალიზო ნივთიერების სიგნალის დროზე დამოკიდებულების გრაფიკი.

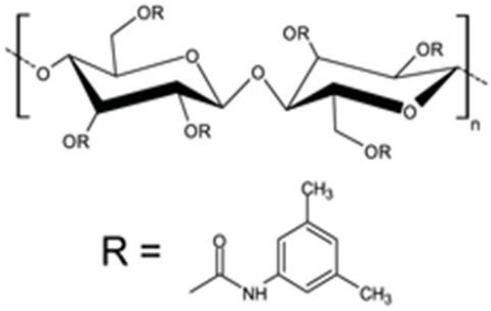
ქრომატოგრაფი - ხელსაწყო, რომელსაც იყენებენ ნარევთა დაყოფის მიზნით.

4.4 პოლისაქარიდების ნაწარმების გამოყენება მაღალეფექტურ სითხურ ქრომატოგრაფიაში

ცნობილია 100-ზე მეტი ქირალური სელექტორი, მაგრამ ყველაზე გამოყენებადი და კომერციულად ხელმისაწვდომი ქირალური სვეტების უმეტესობაც დამზადებულია პოლისაქარიდული ქირალური სელექტორების გამოყენებით. ეს გამოწვეულია იმით, რომ ამ ტიპის ქირალური სელექტორები აკმაყოფილებენ ძირითად კრიტერიუმებს, რაც აუცილებელია ენანტიომერული დაყოფის შესასრულებლად. ეს კრიტერიუმებია: წარმოქმნას მოლეკულათაშორისი (გარდამავალი) კომპლექსები ქირალურ საანალიზო ნივთიერებებთან,

უნდა ჰქონდეს თვისება, გამოყენებული იქნას უნივერსალურად სხვადასხვა მოძრავ ფაზებში: პოლარულ-ორგანული ფაზები, არაპოლარული-ორგანული, ორგანული ფაზა/წყლის ნარევი და ზეკრიტიკული სითხეები. ასევე უნდა გააჩნდეს მრავალრიცხოვანი განსხვავებული სტრუქტურების მქონე ქირალური ნივთიერებების ენანტიოსელექტიური გარჩევის/გამოცნობის უნარი, გამოსადეგი უნდა იყოს მიკრო და ნანო მასშტაბის დაყოფის მეთოდებისთვის, ასევე ანალიზური და პრეპარატული დაყოფებისთვისაც. ქირალური სელექტორის მოსამზადებელი მასალები და რეაგენტები ხელმისაწვდომი უნდა იყოს.[5]

პოლისაქარიდული ტიპის სელექტორებიდან ცნობილია ამილოზას და ცელულოზას ნაწარმები. თვალსაჩინოებისთვის მოვიტანოთ ცელულოზა ტრის(3,5-დიმეთილფენილ კარბამატი)-ს სტრუქტურა. [სურ.1]



ამილოზა ტრის(3,5-დიმეთილფენილ კარბამატის) შემთხვევაში იქნებოდა განსხვავება გლიკოზიდურ ბმებში, ანუ თუ ცელულოზას შემთხვევაში ელემენტარული რგოლები β-1,4 ბმებითაა დაკავშირებული, ამილოზაში გვაქვს α-1,4 გლიკოზიდური ბმები. შემოკლებით ამ სელექტორებს უწოდებენ CDMPC და ADMPC შესაბამისად. რა საკვირველია, არსებობს ამილოზას და ცელულოზას სხვა ნაწარმები, რომლებიც სელექტორებად გამოიყენება. ისინი განსხვავდებიან ერთმანეთისგან ჩამნაცვლებელი ჯგუფებით.

5.ექსპერიმენტული ნაწილი

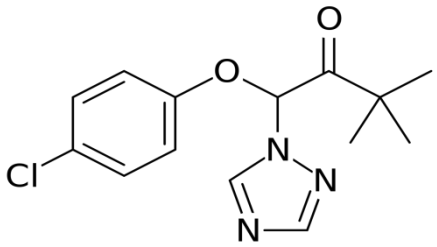
5.1ექსპერიმენტში გამოყენებული მასალები და აპარატურა

ექსპერიმენტში გამოყენებული ელუენტები:ჰექსან/იზოპროპანოლი 80/20 + 0.1%DEAდა 70/30%+0.1%DEAექსპერიმენტში გამოყენებული ქირალური სელექტორი: ცელულოზა ტრის(3,5-დიმეთილფენილკარბამატი)

რაცემატი,რომელიც გამოვიყენეთ ექსპერიმენტში,არის ტრიადიმეფონი.იგი გამოიყენება სოფლის მეურნეობაში სოკოვანი დაავადებების საწინააღმდეგოდ.საანალიზო ნივთიერების მოლეკულაში ერთი ქირალური ცენტრია და შესაბამისად,აქვს ორი ენანტიომერი.

სურ.2-ზე გამოსახულია რაცემატ ტრიადიმეფონის

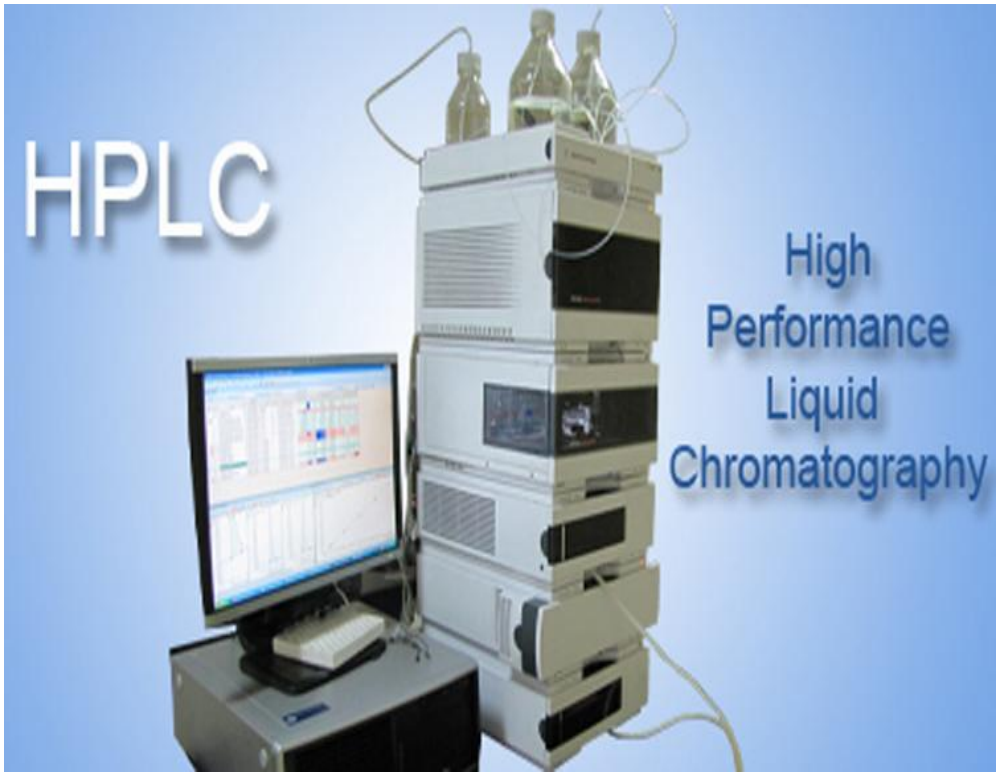
სურ.2 *სტრუქტურული გამოსახულება*



ექსპერიმენტში გამოყენებული ხელსაწყო:

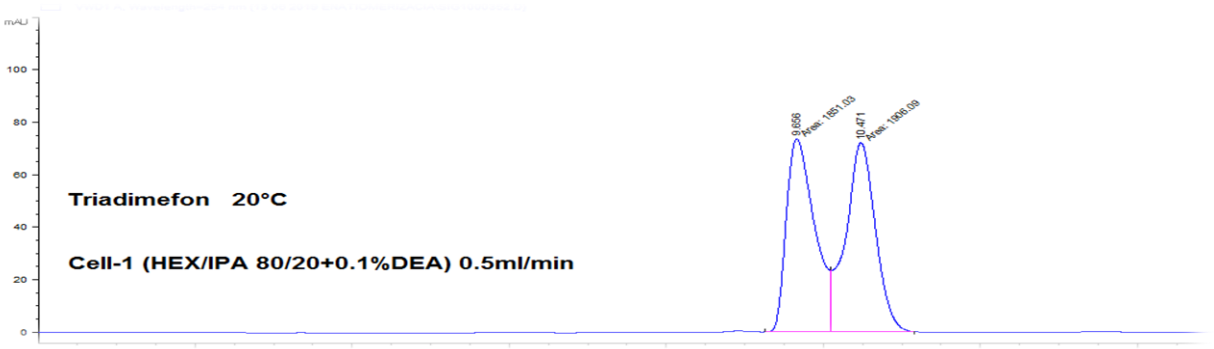
ჩვენმიერგამოყენებულიხელსაწყოიყოAgilent1200სერიის მაღალეფექტური სითხური ქრომატოგრაფი.მისიძირითადინაწილებია:ტუმბო,ინჯექტორი,თერმოსტატი,დაულტრაიისფერი დეტექტორი.ხელსაწყოუკავშირდებაკომპიუტერს,რომელშიცსპეციალურიპროგრამისდახმარებ ითშესაძლებელიახელსაწყოსმართვადაშედეგებისდამუშავება.იგი აღჭურვილია Quaternary 0491-0131 ტუმბოთი,რომელიც საშუალებას იძლევა განავითაროს ნაკადის სიჩქარე 5მლ/წთ-მდე და 400ბარ წნევამდე.ინჯექტირების მოცულობა 1000მკლ-მდეა.სვეტი თავსდება თერმოსტატის ბლოკში,აღნიშნულ ხელსაწყოზე თერმოსტატი მუშაობს -5˚C-დან 100˚Cმდე.რაც

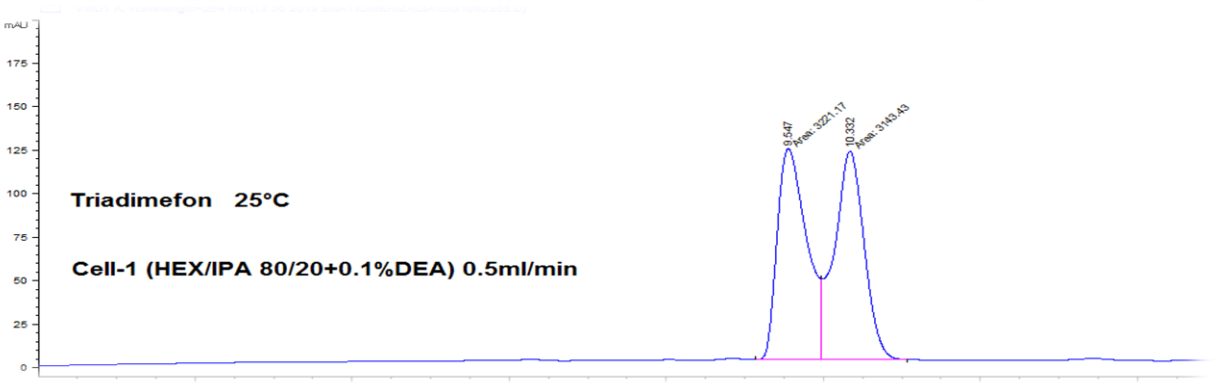
შეეხება დეტექტორს,მისი დიაპაზონი 190-600ნმ-ია,ანუ მოიცავს ულტრაიისფერ-ხილული უბნის ნაწილს.კომპიუტერული სისტემის მეშვეობით Agilent Chamstation for LC&LC/MS Systems პროგრამის დახმარებით ხდება ხელსაწყოს მართვა და შედეგების დამუშავება.

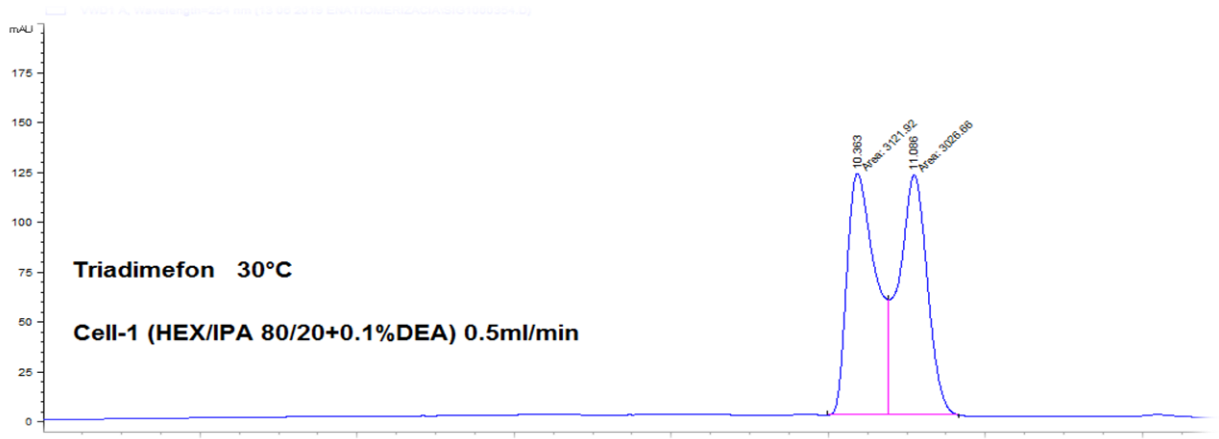


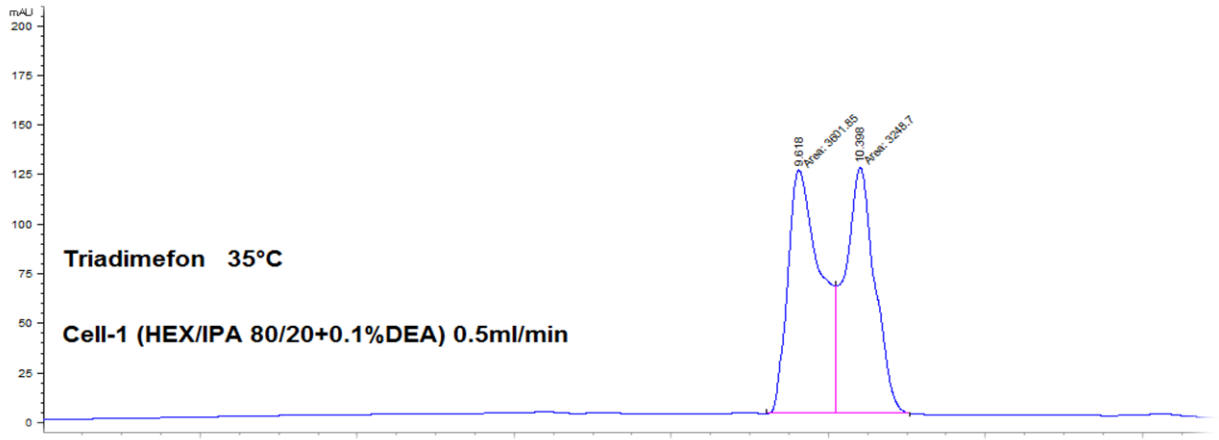
6.ანალიზის შედეგები და განსჯა

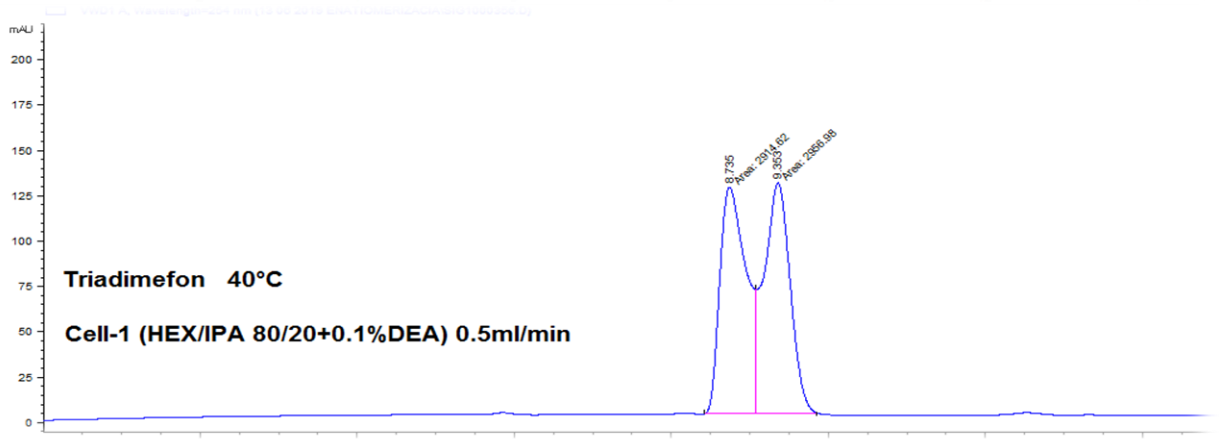
HEX/IPA 80/20 +0.1% DEA

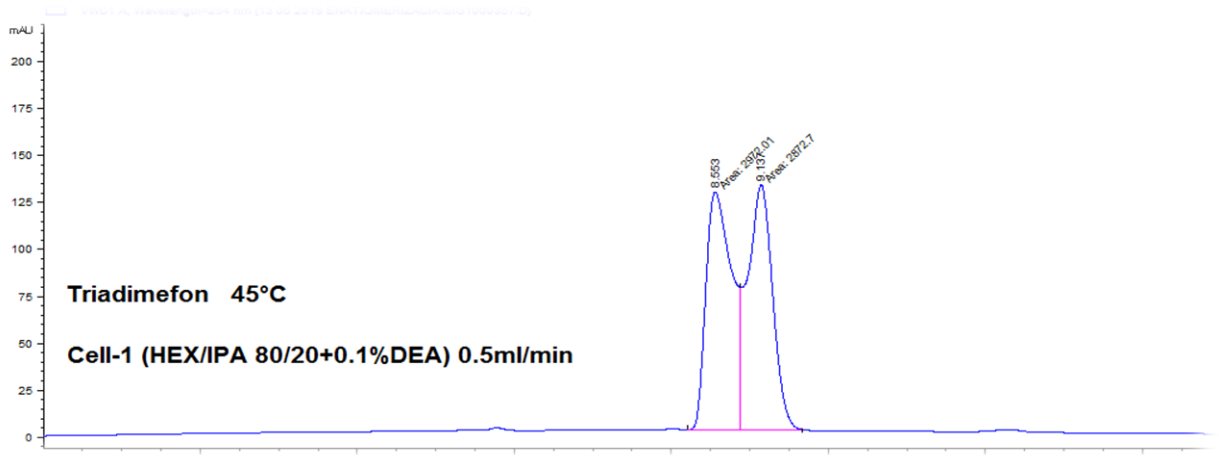

mAU
100
80
60
40
20
0
Triadimefon 20°C
Cell-1 (HEX/IPA 80/20+0.1%DEA) 0.5ml/min
9.656
Area: 1851.03
10.471
Area: 1906.09

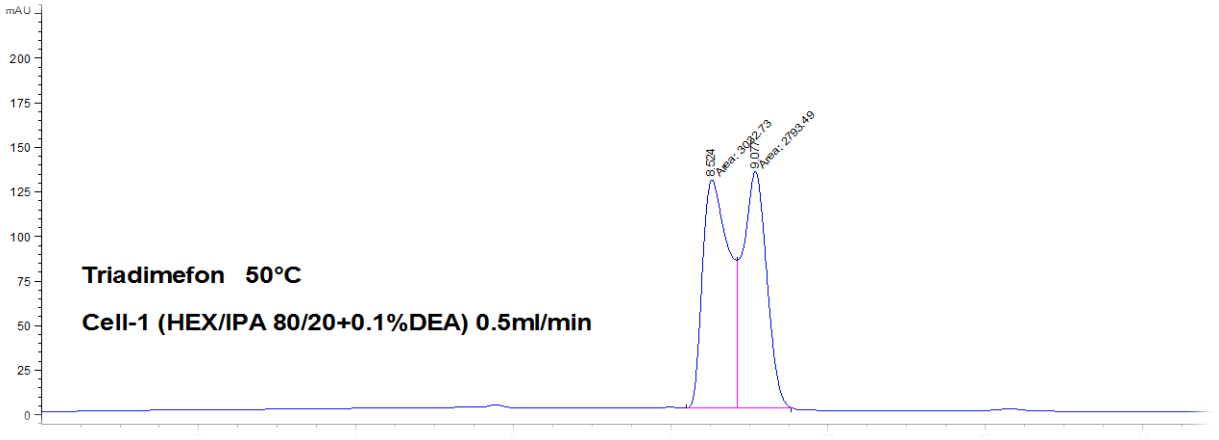

mAU
175
150
125
100
75
50
25
0
Triadimefon 25°C
Cell-1 (HEX/IPA 80/20+0.1%DEA) 0.5ml/min
9.547
Area: 3221.17
10.332
Area: 3143.43

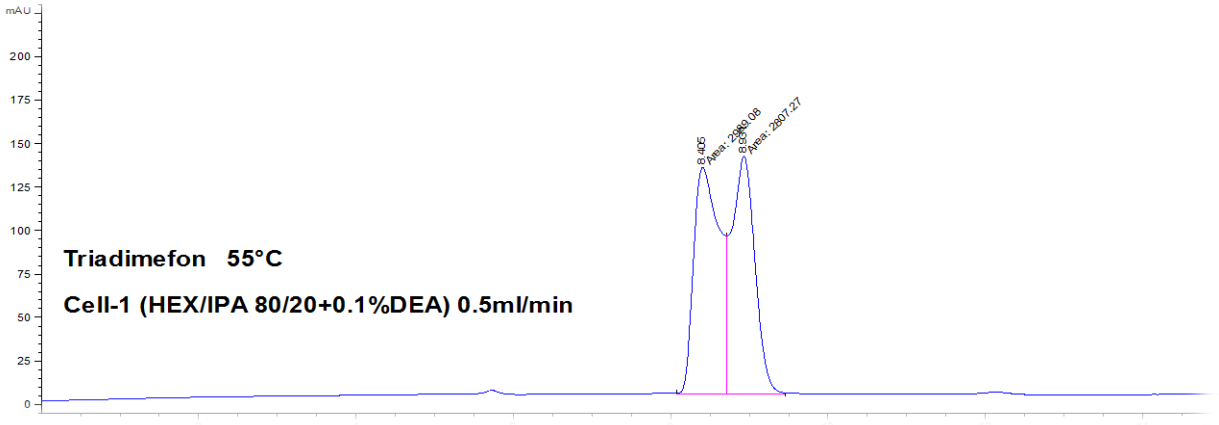

mAU
10.363
Area: 3121.92
11.080
Area: 3028.66
Triadimefon 30°C
Cell-1 (HEX/IPA 80/20+0.1%DEA) 0.5ml/min

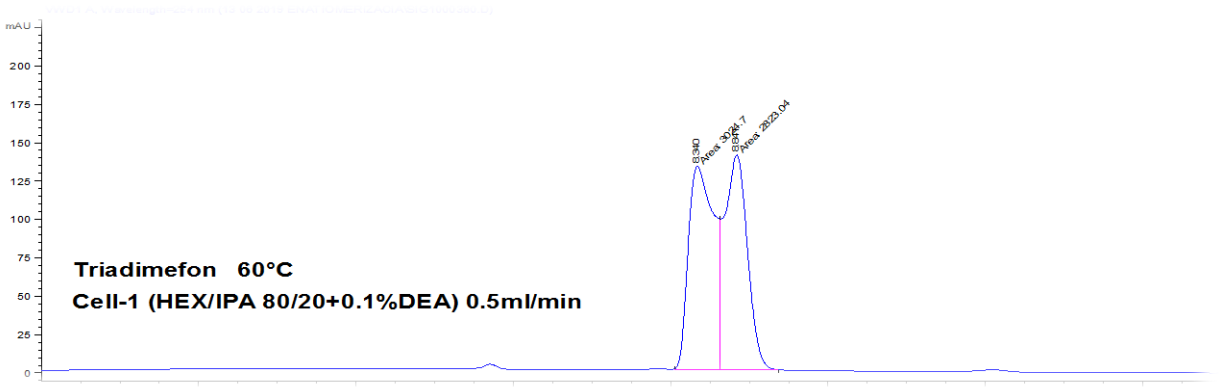

mAU
9.618
Area: 3601.85
10.398
Area: 3248.7
Triadimefon 35°C
Cell-1 (HEX/IPA 80/20+0.1%DEA) 0.5ml/min

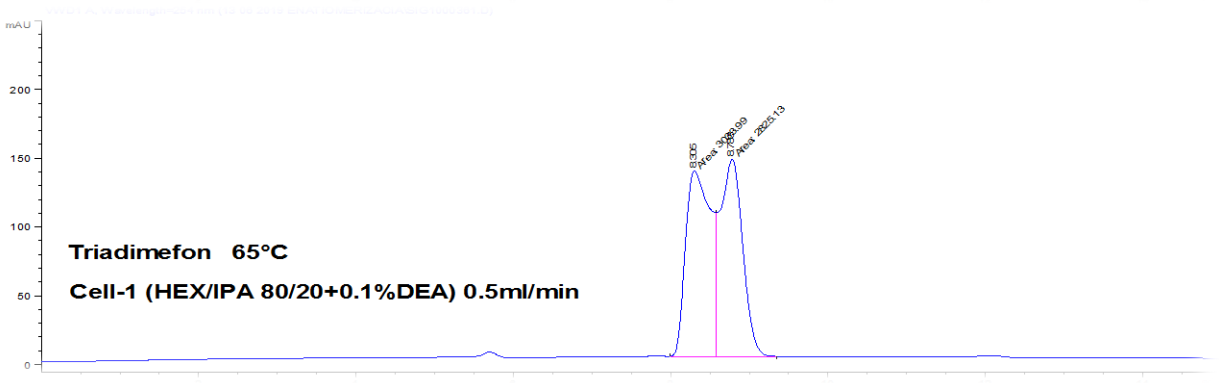

mAU
8.735
Area: 2914.62
9.353
Area: 2866.88
Triadimefon 40°C
Cell-1 (HEX/IPA 80/20+0.1%DEA) 0.5ml/min

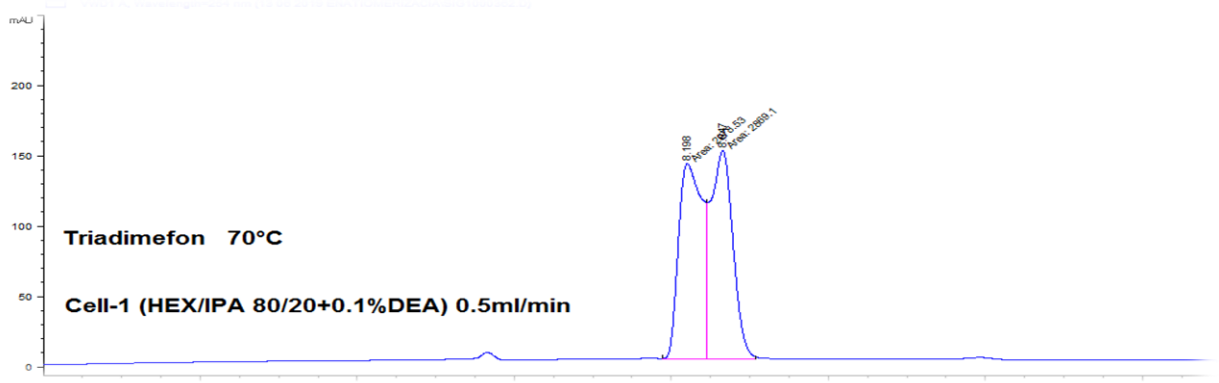

mAU
200
175
150
125
100
75
50
25
0
8.553
Area: 2972.01
9.137
Area: 2872.7
Triadimefon 45°C
Cell-1 (HEX/IPA 80/20+0.1%DEA) 0.5ml/min

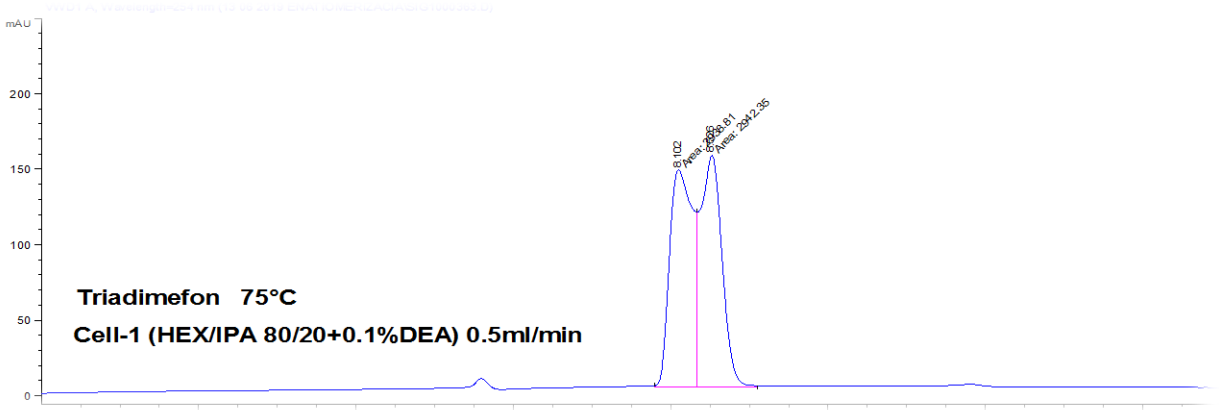

mAU
200
175
150
125
100
75
50
25
0
8.524
Area: 3042.73
9.077
Area: 2793.49
Triadimefon 50°C
Cell-1 (HEX/IPA 80/20+0.1%DEA) 0.5ml/min


mAU
200
175
150
125
100
75
50
25
0
8.405
Area: 2980.08
8.9
Area: 2807.27
Triadimefon 55°C
Cell-1 (HEX/IPA 80/20+0.1%DEA) 0.5ml/min


mAU
Triadimefon 60°C
Cell-1 (HEX/IPA 80/20+0.1%DEA) 0.5ml/min


mAU
Triadimefon 65°C
Cell-1 (HEX/IPA 80/20+0.1%DEA) 0.5ml/min


mAU
Triadimefon 70°C
Cell-1 (HEX/IPA 80/20+0.1%DEA) 0.5ml/min


mAU
Triadimefon 75°C
Cell-1 (HEX/IPA 80/20+0.1%DEA) 0.5ml/min

ცხრილი№1-ში მოცემულია k_1 და $\ln k_1$-ის მნიშვნელობები 20˚C-დან 75˚C-მდე ტემპერატურებზე.k1 პირველი ენანტიომერის მეორე ენანტიომერში გადასვლის რეაქციის სიჩქარის მუდმივაა

k_1	$\ln k_1$	T(°C)	T(K)	1/T
$4.346 \cdot 10^{-4}$	-7,74108	20	293,15	0,003411
$4.834 \cdot 10^{-4}$	-7,63467	25	298,15	0,003354
$5.95 \cdot 10^{-4}$	-7,42695	30	303,15	0,003299
$1.396 \cdot 10^{-3}$	-6,57414	35	308,15	0,003245
$1.428 \cdot 10^{-3}$	-6,55148	40	313,15	0,003193
$1.566 \cdot 10^{-3}$	-6,45923	45	318,15	0,003143
$1.801 \cdot 10^{-3}$	-6,31941	55	328,15	0,003047
$1.937 \cdot 10^{-3}$	-6,24661	60	333,15	0,003002
$1.94 \cdot 10^{-3}$	-6,24507	65	338,15	0,002957
$1.987 \cdot 10^{-3}$	-6,22113	70	343,15	0,002914
$1.927 \cdot 10^{-3}$	-6,25179	75	348,15	0,002872

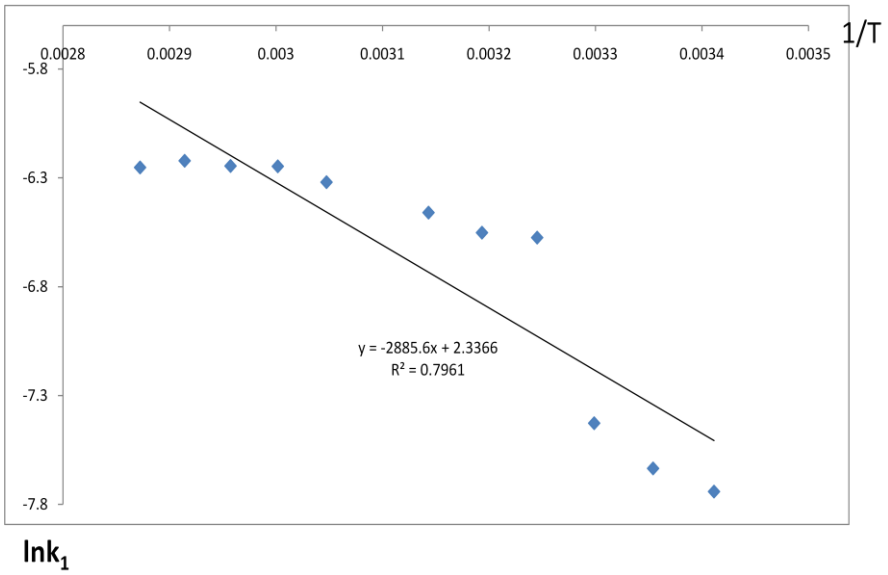
ცხრილი№2-ში მოცემულია k_2 და $\ln k_2$ -ის მნიშვნელობები 20˚C-დან 75˚C-მდე . k_2 მეორე ენანტიომერის პირველში გადასვლის რეაქციის სიჩქარის მუდმივაა.

k_2	$\mathrm{L}n k_2$	T(°C)	T(K)	1/T
$4.034 \cdot 10^{-4}$	-7,81558	20	293,15	0,003411
$4.62 \cdot 10^{-4}$	-7,67995	25	298,15	0,003354
$5.55 \cdot 10^{-4}$	-7,49654	30	303,15	0,003299
$1.262 \cdot 10^{-3}$	-6,67506	35	308,15	0,003245
$1.307 \cdot 10^{-3}$	-6,64002	40	313,15	0,003193
$1.447 \cdot 10^{-3}$	-6,53826	45	318,15	0,003143
$1.645 \cdot 10^{-3}$	-6,41001	55	328,15	0,003047
$1.762 \cdot 10^{-3}$	-6,34131	60	333,15	0,003002
$1.772 \cdot 10^{-3}$	-6,33565	65	338,15	0,002957
$1.807 \cdot 10^{-3}$	-6,31609	70	343,15	0,002914

მიღებული შედეგების მიხედვით ავაგეთ გრაფიკები,სადაც მოცემულია რეაქციის სიჩქარის მუდმივას დამოკიდებულება შებრუნებულ ტემპერატურაზე

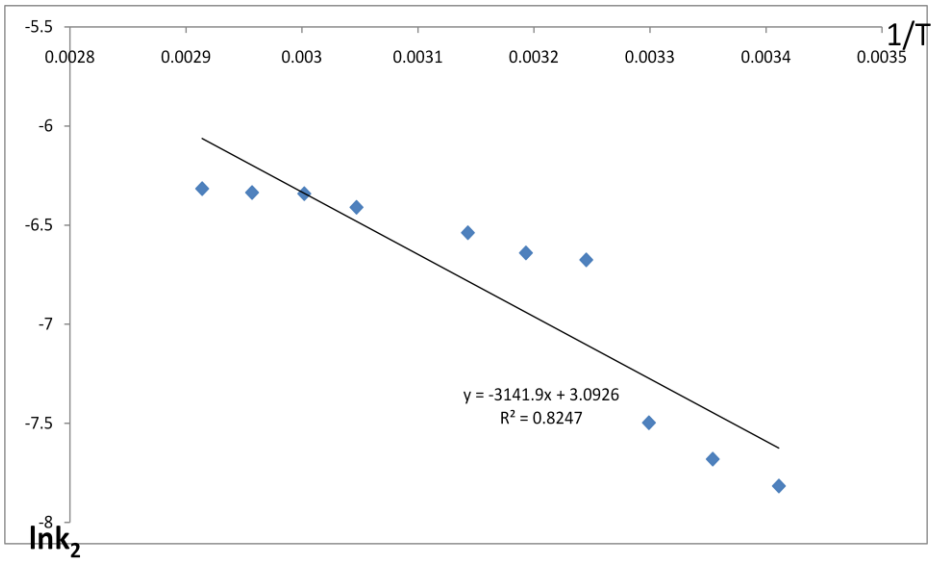
გრაფიკი№1

$\ln k_1$-ის დამოკიდებულება 1/T-ზე



გრაფ იკი №2

$\ln k_2$ -ის დამოკიდებულება 1/T-ზე



მოცემული გრაფიკებისა და არენიუსის განტოლების გამოყენებით დავითვალეთ აქტივაციის ენერგია.**გრაფიკი№1**-ის მიხედვით წრფის განტოლებას აქვს შემდეგი სახე:

Y=-2885x-2.336

R^2=0.796

არენიუსის განტოლებას აქვს შემდეგი სახე:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$$

Y=lnk

A=-2885

R=1.9872036

$$\frac{E}{R} = 2885$$

E=2885R

E=(1.9872036×4.18×2885):1000=23.96ჯოული/მოლი

გრაფიკი№2-ის მიხედვით გვაქვს შემდეგი წრფის განტოლება:

Y=-3141x-3.092

R^2=0.824

Y=lnk

A=-3141

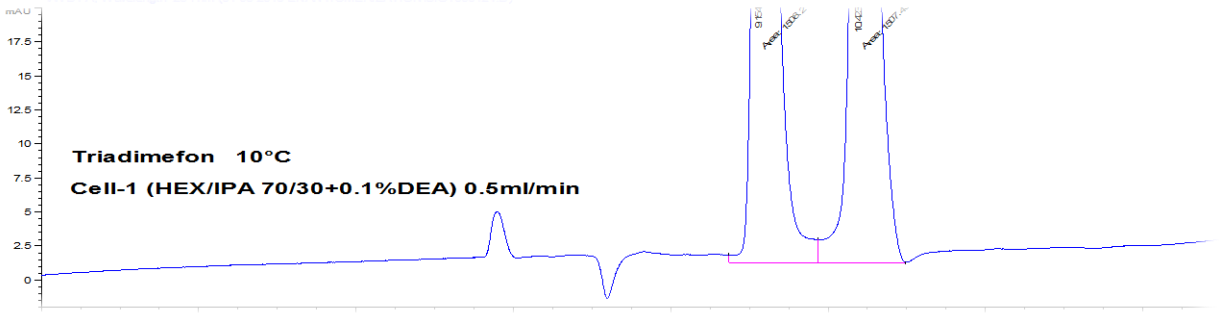
R=1.9872036

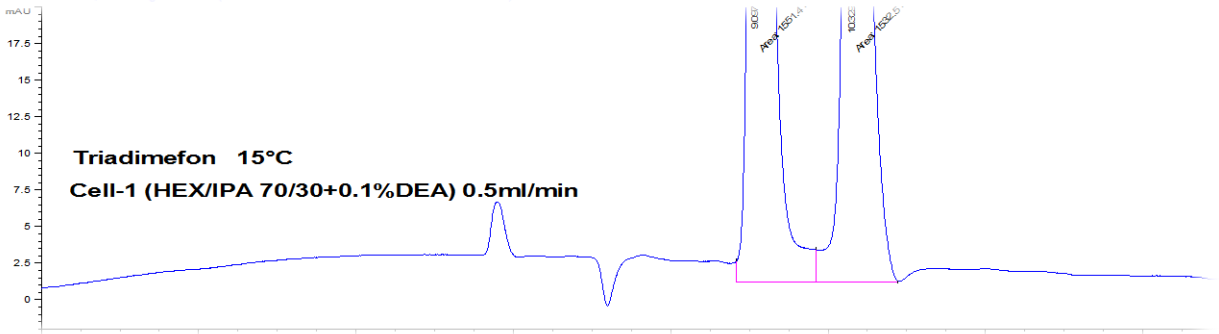
$$\frac{E}{R}=3141$$

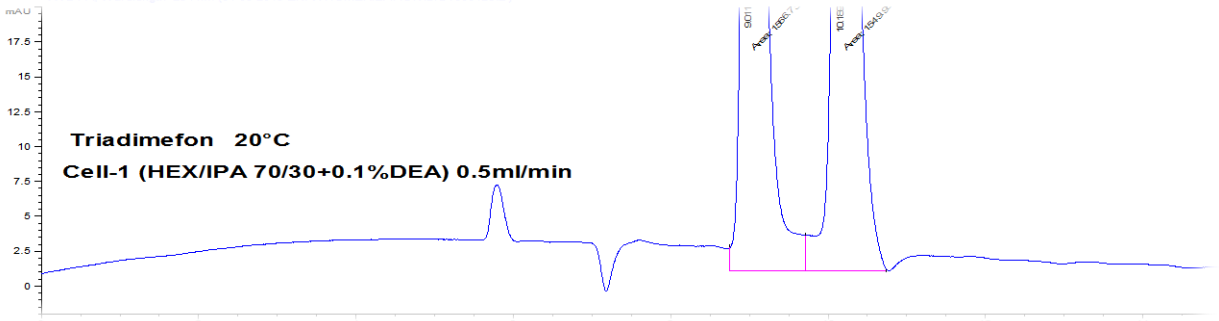
E=3141R

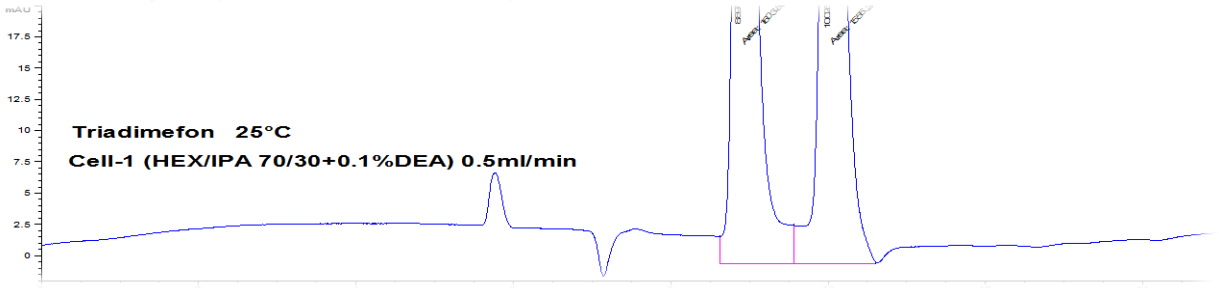
E=(1.9872036×4.18×3141):1000=26.09კჯოული/მოლი

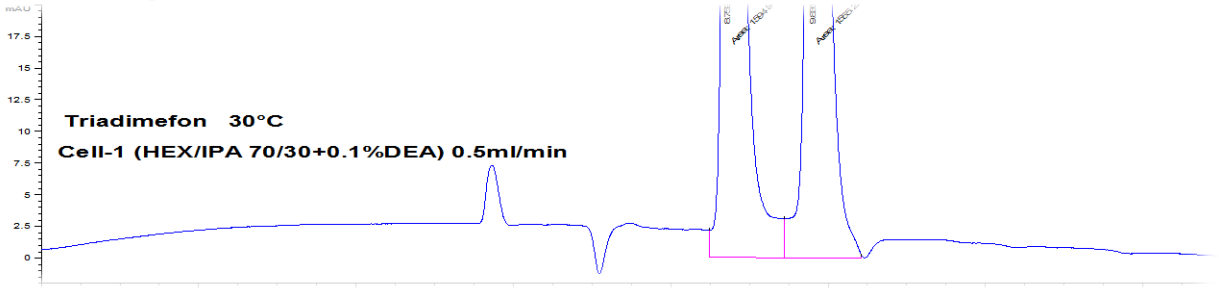
HEX/IPA **70/30%+DEA0,1%**

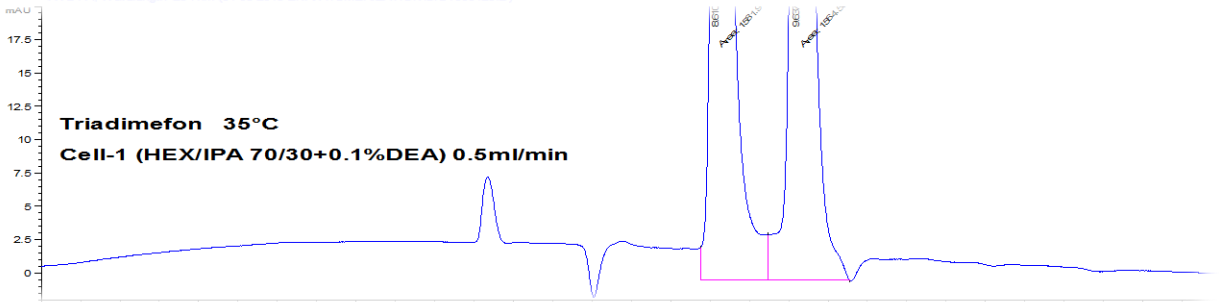


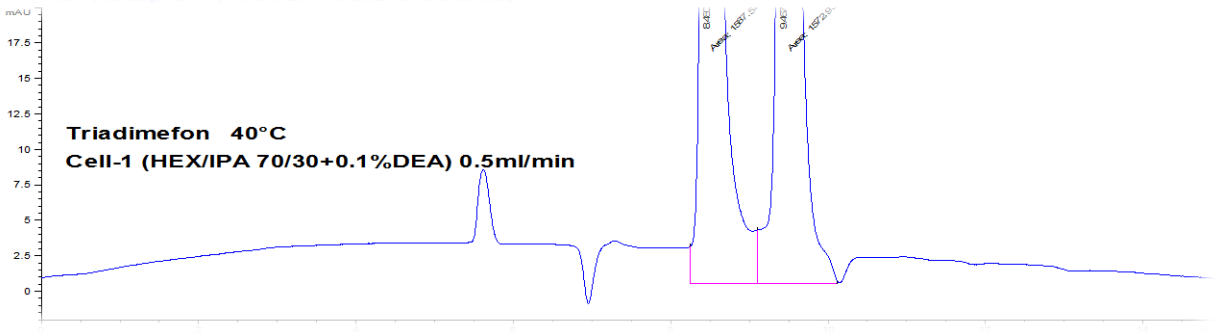


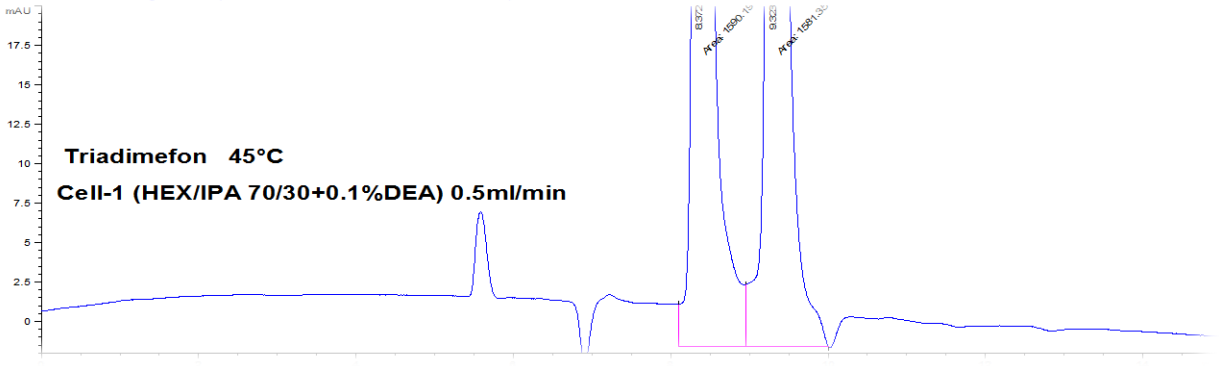

Triadimefon 20°C
Cell-1 (HEX/IPA 70/30+0.1%DEA) 0.5ml/min

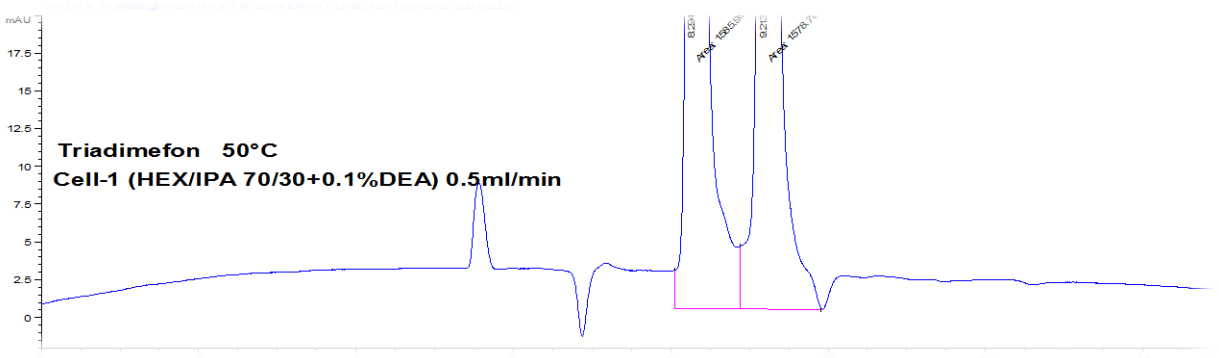

Triadimefon 25°C
Cell-1 (HEX/IPA 70/30+0.1%DEA) 0.5ml/min

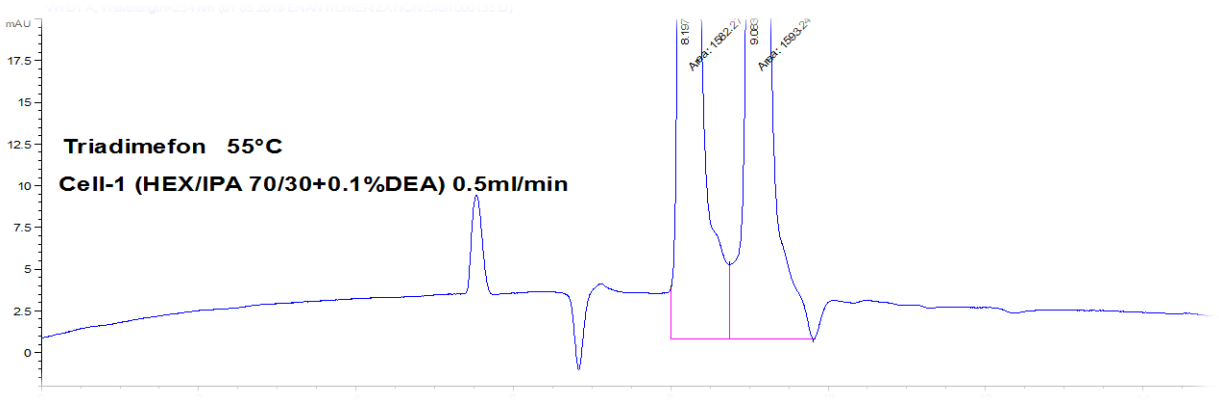

Triadimefon 30°C
Cell-1 (HEX/IPA 70/30+0.1%DEA) 0.5ml/min

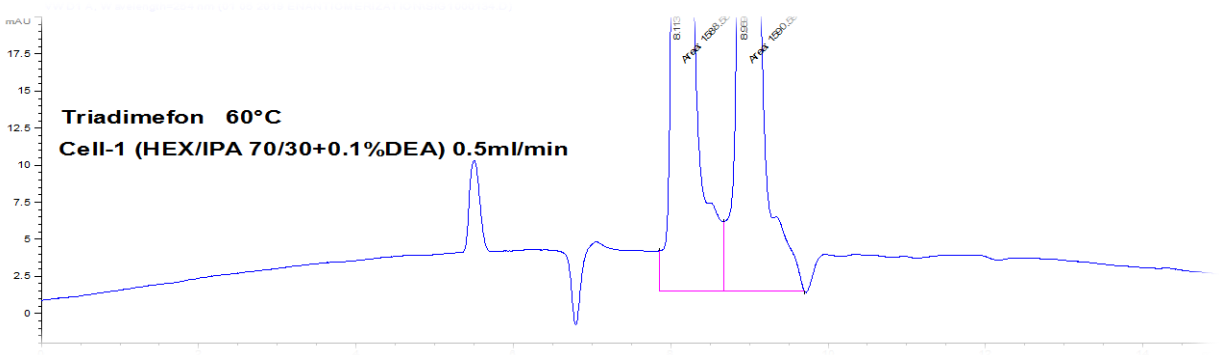

Triadimefon 35°C
Cell-1 (HEX/IPA 70/30+0.1%DEA) 0.5ml/min

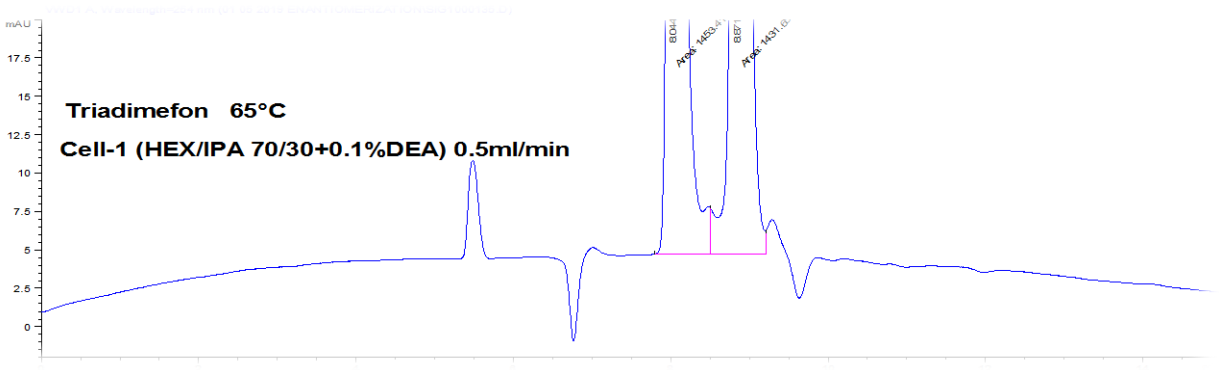

mAU
17.5
15
12.5
10
7.5
5
2.5
0
Triadimefon 40°C
Cell-1 (HEX/IPA 70/30+0.1%DEA) 0.5ml/min

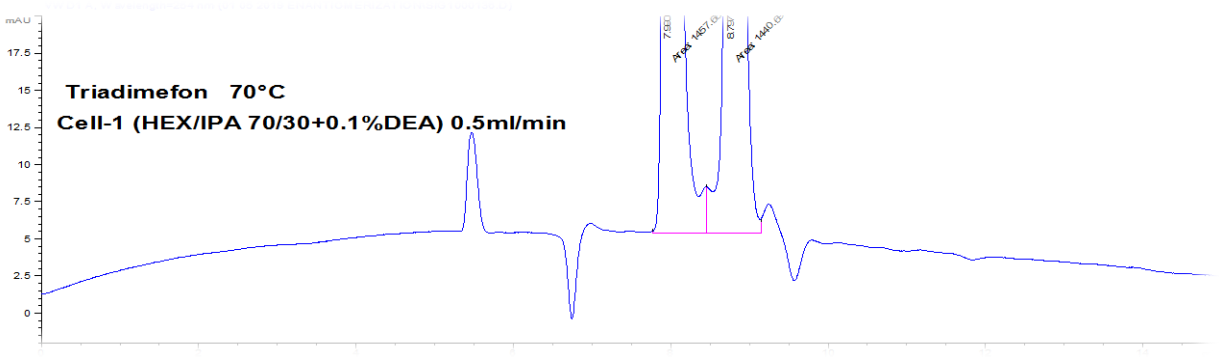

mAU
17.5
15
12.5
10
7.5
5
2.5
0
Triadimefon 45°C
Cell-1 (HEX/IPA 70/30+0.1%DEA) 0.5ml/min

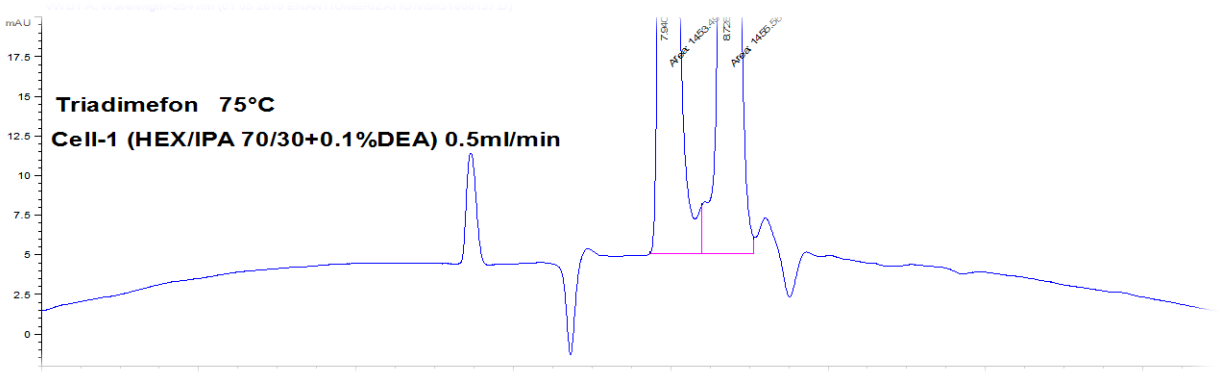

mAU
17.5
15
12.5
10
7.5
5
2.5
0
Triadimefon 50°C
Cell-1 (HEX/IPA 70/30+0.1%DEA) 0.5ml/min


mAU
17.5
15
12.5
10
7.5
5
2.5
0
Triadimefon 55°C
Cell-1 (HEX/IPA 70/30+0.1%DEA) 0.5ml/min
8.197
9.063


mAU
17.5
15
12.5
10
7.5
5
2.5
0
Triadimefon 60°C
Cell-1 (HEX/IPA 70/30+0.1%DEA) 0.5ml/min





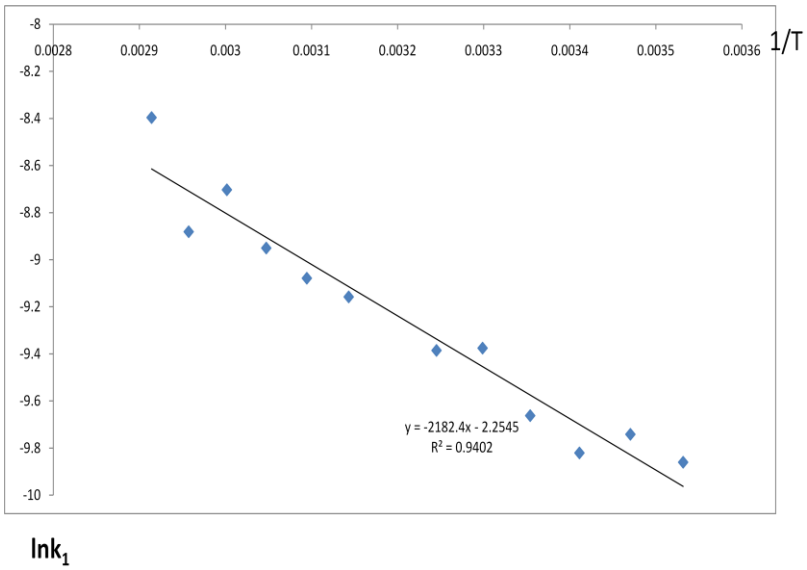


ცხრილი№3

k_1	$\ln k_1$	T(°C)	T(K)	1/T
$5.223 \cdot 10^{-5}$	-9,85985	10	283,15	0,003532
$5.881 \cdot 10^{-5}$	-9,7412	15	288,15	0,00347
$5,434 \cdot 10^{-5}$	-9,82025	20	293,15	0,003411
$6,366 \cdot 10^{-5}$	-9,66195	25	298,15	0,003354
$8,48 \cdot 10^{-5}$	-9,37522	30	303,15	0,003299
$8.397 \cdot 10^{-5}$	-9,38505	35	308,15	0,003245

$1.054 \cdot 10^{-4}$	-9,15775	45	318,15	0,003143
$1.141 \cdot 10^{-4}$	-9,07844	50	323,15	0,003095
$1.297 \cdot 10^{-4}$	-8,95029	55	328,15	0,003047
$1.661 \cdot 10^{-4}$	-8,70292	60	333,15	0,003002
$1.39 \cdot 10^{-4}$	-8,88104	65	338,15	0,002957
$2.257 \cdot 10^{-4}$	-8,3963	70	343,15	0,002914

გრაფიკი№3

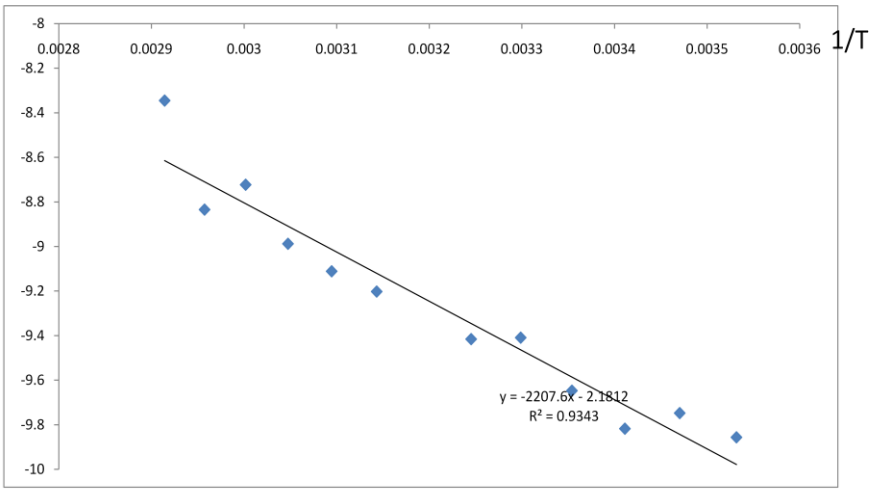


ცხრილი№4

k_2	$\ln k_2$	T(°C)	T(K)	1/T
$5.241 \cdot 10^{-5}$	-9,85641	10	283,15	0,003532
$5.843 \cdot 10^{-5}$	-9,74768	15	288,15	0,00347
$5.448 \cdot 10^{-5}$	-9,81768	20	293,15	0,003411
$6.461 \cdot 10^{-5}$	-9,64714	25	298,15	0,003354
$8.197 \cdot 10^{-5}$	-9,40916	30	303,15	0,003299
$8.143 \cdot 10^{-5}$	-9,41577	35	308,15	0,003245
$1.008 \cdot 10^{-4}$	-9,20237	45	318,15	0,003143
$1.104 \cdot 10^{-4}$	-9,1114	50	323,15	0,003095

$1.249 \cdot 10^{-4}$	**-8,9880**	**55**	**328,15**	**0,003047**
$1.628 \cdot 10^{-4}$	**-8,72299**	**60**	**333,15**	**0,003002**
$1.456 \cdot 10^{-4}$	**-8,83465**	**65**	**338,15**	**0,002957**
$2.375 \cdot 10^{-4}$	**-8,34534**	**70**	**343,15**	**0,002914**

გრაფიკი№4



$\ln k_2$

აქტივაციის ენერგია გრაფიკი№3-ის მიხედვით

Y=-2182x-2.254

R^2=0.940

Y=lnk

A=-2182

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$$

R=1.9872036

E

$$\frac{\quad}{R} = 2182$$

E=2182R

E=(1.9872036×4.18×2182):1000=18.12კჯოული/მოლი

აქტივაციის ენერგია გრაფიკი№4-ის მიხედვით

Y=-2207x-2.181

R^2=0.934

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$$

Y=lnk

A=-2207

R=1.9872036

E=2207R

$$\frac{E}{R} = 2207$$

E=(1.9872036×4.18×2207):1000=18.33კჯოული/მოლი

7.დასკვნები

- ექსპერიმენტის შედეგებიდან გამომდინარე,პოლარული ორგანული გამხსნელის წილის შემცირებისას ფაზაში,გაიზარდა აქტივაციის ენერგიის მნიშვნელობები.70/30% +0.1%DEA ფაზის გამოყენების შემთხვევაში პირდაპირი რეაქციის აქტივაციის ენერგია E_1=18,12კჯოული/მოლი,ხოლო შებრუნებული რეაქციის აქტივაციის ენერგია E_2=18.33კჯოული/მოლი.80/20%+0.1%DEA ფაზის გამოყენების დროს დათვლილი აქტივაციის ენერგიის მნიშვნელობებია E_1=23,96კჯოული/მოლი დაE_2=26.09კჯოული/მოლი შესაბამისად.
- პოლარული ორგანული გამხსნელის შემცირებისას ფაზაში ენანტიომერიზაციის პროცესი უფრო უკეთ ჩანს.
- ტემპერატურის მატებისას იზრდება ენანტიომერიზაციის რეაქციის სიჩქარე.

8.გამოყენებული ლიტერატურა

[1] ე.კაცაძე, „სტერეოქიმიის სალექციო კურსი“,თბილისი,2017

[2] რ. კუბლაშვილი, ვ. უგრეხელიძე, „ისტორიულიმიმოხილვა,“*სტერეოქიმიისსაფუძვლები*, თბილისი, თბილისისუნივერსიტეტისგამომცემლობა, 2013

[3]ბ.ჭანკვეტაძე,გ.ბეზარაშვილი, „ფიზიკური ქიმია-2ის სალექციო კურსი“,2013

[4] მ. რუხაძე, „ნარევთადაყოფისინსტრუმენტულიმეთოდები, სალექციოკურსი,“ თბილისი, 2015.

[5] გ. ჯიბუტის სადისერტაციო ნაშრომი: „ქირალური ნივთიერებების დაყოფის ოპტიმიზაცია მაღალ ეფექტურ სითხურ ქრომატოგრაფიაში პოლისაქარიდული ქირალური სტაციონალური ფაზების გამოყენებით“ თბილისი, 2014წ;