

767-*ა*
1975



CHEMICAL SERIES

საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР
PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE GEORGIAN SSR

ქიმიკა
სერია
ХИМИЧЕСКАЯ

1975 № 2 • თბილისი • შპან
T B I L I S I • T O M
V O L .



საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР

ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 1, № 2
Том 1, № 2

12.928

ჟურნალი დაარსდა 1975 წელს
Журнал основан в 1975 году

გამომცემლობა „მეცნიერება“ თბილისი 1975
ИЗДАТЕЛЬСТВО „МЕЦНИЕРЕБА“ ТБИЛИСИ

სარედაქციო კოლეგია

რ. აგლაძე, ა. ავალიანი, თ. ანდრონიკაშვილი (რედაქტორის მოადგილე), ქ. არე-
შიძე, ფ. ბროუჩეკი (სწავლული მდივანი), ი. გვერდუითელი, პ. გოგორიშვილი,
ფ. თავაძე, ნ. ლანდია, ლ. მელიქაძე, ნ. ფირცხალავა, ე. ქემერტელიძე, კ. ქუთა-
თელაძე, გ. ციციშვილი (რედაქტორი), პ. ცისკარიშვილი, კ. ჭაფარიძე (რედაქტო-
რის მოადგილე).

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Р. И. Агладзе, А. Ш. Авалиани, Т. Г. Андроникашвили (зам. редактора),
Х. И. Арешидзе, Ф. И. Броучек (ученый секретарь), И. М. Гвердцители,
П. В. Гогоридзе, К. Г. Джапаридзе (зам. редактора), Э. П. Кемерте-
лидзе, К. С. Кутателадзе, Н. А. Ландия, Л. Д. Меликадзе, Н. И. Пирцха-
лава, Ф. Ф. Тавадзе, Г. В. Цицишвили (редактор), П. Д. Цискаришвили.

Ответственный секретарь В. В. Шубладзе

EDITORIAL BOARD

R. I. Agladze, A. Sh. Avaliani, T. G. Andronikashvili (Associate Edi-
tor), Kh. I. Areshidze, F. I. Brouchek (Scientific Secretary), I. M. Gverdtsi-
teli, P. V. Gogorishvili, K. G. Japaridze (Associate Editor), E. P. Kemer-
telidze, K. S. Kutateladze, N. A. Landia, L. D. Melikadze, N. I. Pirtskha-
lava, F. N. Tavadze, G. V. Tsitsishvili (Editor), P. D. Tsiskarishvili.

Executive Secretary V. V. Shubladze

ქურნალი გამოდის 3 თვეში ერთხელ
Журнал выходит раз в 3 месяца

შ ი ნ ბ ა რ ს ი

ბარობგანული და ანალიზური ძიშია

5. ვეკუა, ბ. გოგორიშვილი, ე. გაფრინდაშვილი. გლუტარის მკვას ლიპიდრაზიდთან ტუტემიწათა ლითონების კომპლექსნაერთების სინთეზი და შესწავლა	124
ე. დავითაშვილი, მ. მოდებაძე, ნ. შელია. ერბიუმის კომპლექსური ოქსალა- ტების შესახებ	130

ორგანული ძიშია

ლ. მელიქაძე, ნ. სხირტლაძე, ა. ძამუკაშვილი, მ. გეწაძე. ადამან- ტანის 1-მონოარილწარმოებულების სინთეზი	136
მ. გაჯიევი. პირველადი, მეორადი, მესამადი ბუთანთიოლების და იზობუთანთიოლის გარდაქმნა ბუნებრივი ალუმოსილიკატის თანდასწრებით	140
ე. ჯაყელი, ქ. მუჯირი, ი. შეინკერი. საქართველოში მოზარდი გველის სუ- როდან 16-კარბოქსიპერბაიენის გამოყოფის შესახებ	144
ც. დლაქიშვილი, ს. გუსაკოვა, ე. ქემერტელიძე. აფხაზური ხარის- ძირას ცხიმის გასაპნული ნაწილის შესწავლა	150
გ. პაპავა, ნ. მათსურაძე, ლ. დუბროვინა. ნორბორანის ჭგუფის შემ- ცველი პოლიარილატების პიროდინამიკური თვისებების კვლევა	155
ჯ. ლაღიძე, ლ. თალაკვაძე, ლ. წულუკიძე, რ. ლაღიძე. მელატონინის ზოგიერთი ახალი ალიფატურ-არომატული ანალოგის სინთეზი	159

ფიზიკური ძიშია

თ. ანდრონიკაშვილი, თ. ბანახი, გ. ციციშვილი. მაღალი ჩანაცვლე- ბის მქონე ტუტე მებალთა კათიონების შემცველი Y ტიპის ცეოლიტების ჭრომატოგრაფიული თვისებები	164
ძ. ჯაფარიძე, ი. ფავლენიშვილი. ინფრაწითელი სპექტრები და სპიროქრო- მენის შეფერილი ფორმის მოლეკულის აღნაგობის ზოგიერთი საკითხი	172
ე. წვენიაშვილი, ლ. წყალობაძე, მ. გაფრინდაშვილი, ფ. მიხაი- ლიცინი. ბენზ-2,1,3-თიადიაზოლის სულფორწარმოებულების პოლაროგრა- ფიული გამოკვლევა	177
ე. კოკოიაშვილი, ქს. ლაბაძე, ლ. სეფიაშვილი. ქლორისა და პროპილე- ნის ნარეგების თვითალების ბუნების საკითხისათვის	183

ბიქნოლოზია

გ. ცაგარეიშვილი, ნ. დუჩიძე, ბ. საფიფლინა, გ. ბაშურა. 5-ნიტრო- ფურანის წარმოებულების სუსპენზიების სტაბილიზაციის გამოკვლევა	190
ნ. ბურუკური, ი. ბურუკური. მანგანუმის მადნებით წვადი აირების გოგირდ- ნაერთებისაგან გაწმენდა	196
ვ. შინდინი, გ. ყიფიანი, ი. ხარჩილაძე. გამმართველისა და ელექტროლი- ზერის წინაღობების თანაფარდობის გავლენა დამამახსოვრებელი კონდენსატორის დაზმარებით უკუ ე. მ. ძ. ავტომატური გაზომვის სისტემებზე	202

მონიკა

კ. მარქსის ხე. სსრ
სსრ კომუნისტური
პარტიისთვის

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Н. Векуа, П. В. Гогоришвили, В. Н. Гапридашвили. Синтез и изучение комплексных соединений щелочноземельных металлов с дигидразидглутаровой кислотой	119
Е. Г. Давиташвили, М. Е. Модебадзе, Н. Г. Шелия. О комплексных оксалатах эрбия	126

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. Д. Меликадзе, Н. Н. Схиртладзе, А. А. Дзамукашвили, М. П. Гецадзе. Синтез 1-моноарилпроизводных адамантана	132
М. К. Гаджиев. Превращение первичного, вторичного, третичного бутантиолов и изобутантиола в присутствии природного алюмосиликата	138
Э. З. Джакели, К. С. Муджири, Р. Н. Шейнкер. 16-карбокситербаии из барвинка травянистого, произрастающего в Грузии	142
Ц. М. Далакишвили, С. Д. Гусакова, Э. П. Кемертелидзе. Исследование омыляемой части масла <i>Helieborus abchasicus</i> A. Br.	146
Г. Ш. Папава, Н. А. Майсурадзе, Л. В. Дубровина. Исследование гидродинамических свойств полиарилатов с норборнаровой группировкой в цепи	152
Д. Р. Лагидзе, Л. Я. Талаквადзе, Л. А. Цулукидзе, Р. М. Лагидзе. Синтез некоторых новых жирноароматических аналогов мелатонина	157

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Т. Г. Андроникашвили, О. С. Банах, Г. В. Цицишвили. Хроматографические свойства цеолитов типа У с высоким содержанием катионов щелочных металлов	161
К. Г. Джанаридзе, И. Я. Павленишвили. ИК-спектры и некоторые вопросы строения молекулы окрашенной формы спирохроменов	167
В. Ш. Цвенишвили, Л. А. Цкалобадзе, В. Н. Гапридашвили, Ф. С. Михайлицин. Полярографическое исследование сульфопроизводных бенз-2-1,3-тиадиазола	174
В. И. Кокочашвили, К. З. Лабадзе, Л. М. Сепиашвили. К вопросу о природе самовоспламенения смесей хлора с пропиленом	180

ТЕХНОЛОГИЯ

Г. В. Цагарейшвили, Н. В. Дучидзе, З. Р. Сафиулина, Г. С. Башура. Исследования стабилизации суспензий производных 5-нитрофурана	185
Н. Я. Бучукури, Я. Г. Бучукури. Процесс сероочистки горючих газов марганцевыми рудами	192
В. Ю. Миндин, Г. Н. Кипиани, И. В. Харчиладзе. Влияние соотношения сопротивлений выпрямителя и электролизера на точность автоматического измерения обратной э.д.с. с помощью запоминающего конденсатора	199

ХРОНИКА	204
---------	-----

CONTENTS

INORGANIC AND ANALITICAL CHEMISTRY

N. N. Vekya, P. V. Gogorishvili, V. N. Gaprindashvili. Synthesis and studies of complex compounds of alkali-earth metals with dihyd.az.dglutaric acid	125
E. G. Davitashvili, M. E. Modebadze, N. G. Shelia. On complex oxalates of erbium	131

ORGANIC CHEMISTRY

L. D. Melikadze, N. N. Skhirtladze, A. A. Dzamukashvili, M. R. Getsadze. Synthesis of 1-monoarylderivatives of adamantan . . .	137
M. K. Gadzhiev. Transformation of primary, secondary, tertiary butanethiols and of isobutanethiol in the presence of natural aluminosilicate	140
E. E. Jakeli, K. S. Mudzhiri, Yu. N. Sheinker. 16-carboxyherbavin from grassy periwinkle growing in Georgia	145
Ts. M. Dalakishvili, S. D. Gusakova, E. P. Kemertelidze. Studies of the saponified part of the oil of helleborus abchasicus ABR	151
G. Sh. Papava, N. A. Maisuradze, L. V. Dubrovina. Studies of hydrodynamical properties of polyarylate with norbornan group in the chain . .	156
D. R. Lagidze, L. Ya. Talakvadze, L. A. Tsulukidze, R. M. Lagidze. Synthesis of some new aliphatic-aromatic analogs of melatonin . . .	160

PHYSICAL CHEMISTRY

T. G. Andronikashvili, O. S. Banakh, G. V. Tsitsishvili. Chromatographic properties of type Y zeolites with high content of cations of alkali metals	165
K. G. Japaridze, I. Ya. Pavlenishvili. IR—Spectra and some problems of structure of spirochomene coloured form	173
V. Sh. Tsveniashvili, L. A. Tskalobadze, V. N. Gaprindashvili, F. S. Mikhailitsin. Polarography of sulphur derivatives of benz—2, 1, 3—thiadiazole	178
V. I. Kokochashvili, K. Z. Labadze, L. M. Sepiashvili. On the nature of self-ignition of mixtures of chlorine with propylene	183

TECHNOLOGY

G. V. Tsagareishvili, N. V. Duchidze, E. R. Safiulina, G. S. Bashura. Studies of stabilization of suspensions of 5-nitrofurans derivatives .	195
N. Ya. Buchukuri, Ya. G. Buchukuri. The process of combustible gases purification from sulphur by manganese ores	197
V. Yu. Mindin, G. N. Kipiani, I. V. Kharchiladze. Influence of the ratio of resistors of rectifier and electrolyzer on the accuracy of automatic measurements of inverse electromotive force by means of a capacitor storage	202

CHRONICE

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.131

Н. Н. ВЕКУА, П. В. ГОГОРИШВИЛИ, В. Н. ГАПРИНДАШВИЛИ

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С ДИГИДРАЗИДГЛУТА- РОВОЙ КИСЛОТОЙ

Ранее нами [1] были изучены комплексные соединения элементов II группы периодической системы Д. И. Менделеева с дигидразид-адипиновой кислотой. Как отмечалось [1], щелочноземельные металлы не являются активными комплексообразователями. Однако, учитывая стабилизирующее влияние циклических группировок, а также склонность щелочноземельных металлов координировать лиганды, содержащие в качестве донора кислород и азот, можно рассчитывать на получение комплексов названных металлов с дигидразидглутаровой кислотой (ДГ). Этот лиганд содержит симметрично расположенные активные $-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}_2$ группы, обуславливающие образование циклов с металлами. Следует отметить также, что гидразинпроизводные карбоновых кислот образуют множество интересных комплексных соединений, включая и биологически активные вещества [2—6].

Настоящая работа посвящена синтезу и изучению некоторых свойств новых дигидразидглутаровых комплексов щелочноземельных металлов. Синтезирован целый ряд довольно прочных комплексных соединений, состав которых соответствует формулам: $\text{M}(\text{ДГ})_{0,5}\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $\text{M}(\text{ДГ})_{1,5}\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $\text{M}(\text{ДГ})_2\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{M}-\text{Mg}^{2+}$, Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} ; $\text{ДГ}-\text{H}_2\text{N}-\text{HN}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_3-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}_2$; $\text{X}-\text{Cl}^-$, Br^- , NO_3^- .

Синтез проводился в водно-спиртовой и диметилформамидной средах в широких пределах концентраций реагирующих веществ. Результаты анализа и физико-химических исследований полученных соединений приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1
 Результаты химического анализа полученных комплексных соединений

Соединения	Найдено, %					Вычислено, %				
	Me	C	H	N	анион	Me	C	H	N	анион
$\text{Mg}(\text{ДГ})_{1,5}\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6,30	24,22	6,00	22,64	18,85	6,54	24,20	5,96	22,08	19,09
$\text{Ca}(\text{ДГ})_{1,5}\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	10,22	22,30	5,94	20,68	16,14	9,88	22,11	5,96	20,73	17,25
$\text{Ca}(\text{ДГ})_2\text{Cl}_2$	9,21	28,13	5,95	25,58	15,92	9,29	27,80	5,60	25,90	16,40
$\text{Sr}(\text{ДГ})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	18,40	23,19	6,51	21,80	12,47	17,01	23,32	5,48	21,76	13,77
$\text{Ba}(\text{ДГ})_{1,5}\text{Br}_2$	25,50	16,85	3,73	15,32	29,23	25,55	16,76	3,73	15,63	29,73
$\text{Mg}(\text{ДГ})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	4,37	25,00	5,89	28,40	—	4,99	24,67	5,65	28,78	—
$\text{Ca}(\text{ДГ})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	7,61	24,85	5,48	27,31	—	7,97	23,90	5,21	27,87	—
$\text{Sr}(\text{ДГ})_{0,5}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	27,04	10,64	3,31	24,53	—	26,70	9,16	3,07	25,60	—
$\text{Sr}(\text{ДГ})_2(\text{NO}_3)_2$	16,65	23,07	5,22	26,31	—	16,60	22,74	4,58	26,55	—

Результаты физико-химических исследований

Соединения	Молекулярная электро- проводность, V-1000 л, t -25°C	pH	Температура плавления, °C
Mg(ДГ) _{1,5} Cl ₂ ·2H ₂ O	268	6,1	210
Ca(ДГ) _{1,5} Cl ₂ ·3H ₂ O	272	6,5	225
Ca(ДГ) ₂ Cl ₂	278	6,4	235
Sr(ДГ) ₂ Cl ₂ ·2H ₂ O	265	5,8	203
Ba(ДГ) _{1,5} Br ₂	268	6,0	189
Mg(ДГ) ₂ (NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	264,5	5,8	80
Ca(ДГ) ₂ (NO ₃) ₂ ·H ₂ O	282	5,9	182
Sr(ДГ) _{0,5} (NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	283	5,7	170
Sr(ДГ) ₂ (NO ₃) ₂	274	5,75	159

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Mg(ДГ)_{1,5}Cl₂·2H₂O

0,67 г MgCl₂·6H₂O и 0,534 г дигидразидглутаровой кислоты при нагревании растворялись порознь в минимальном количестве диметилформамида и растворы смешивались. Смесь нагревали до выделения белого мелкокристаллического осадка, который отфильтровывался в горячем виде (в холодном диметилформамиде соединение быстро растворяется) и промывался смесью спирта и эфира. Соединение хорошо растворимо в воде и спирте.

Ca(ДГ)_{1,5}Cl₂·3H₂O

0,73 г CaCl₂·6H₂O и 0,534 г C₅H₁₂N₄O₂ растворяли в 20 мл воды. К раствору добавляли 30 мл этанола. Через 20—30 часов выпадали белые блестящие кристаллы. Соединение легко растворимо в воде и слабо в этиловом спирте.

Комплексная соль Ba(ДГ)_{1,5}Br₂ получена аналогичным методом. Изучена термическая устойчивость соединения Ca(ДГ)_{1,5}Cl₂·3H₂O. На термограмме (рис. 1а) первый эндотермический эффект при 125° соответствует удалению одной молекулы воды, причем убыль массы составляет 3,80% (теоретическое значение 4,44%). Второй эндотермический эффект при 165° обусловлен потерей второй и третьей молекулы воды. Убыль массы 13,88% (теоретическое значение 13,30%). Дальнейшее нагревание образца приводит к ступенчатому отщеплению лиганда: при 250—380° соединение теряет половину молекулы лиганда (убыль массы 32,22%), при 435—490° одну молекулу лиганда (убыль массы 52,77%) и при экзотермическом эффекте при 570° соединение окисляется и разлагается с образованием CaCl₂. Убыль массы 71,11% (теоретическое значение 71,61%).

Ca(ДГ)₂Cl₂

0,8 г дигидразидглутаровой кислоты растворяли в 50 мл горячего диметилформамида. В раствор вводили 0,547 г кристаллического CaCl₂·6H₂O. При остывании выделялись белые игольчатые кристаллы, которые промывались спиртом и эфиром. На дифференциальной кривой нагревания Ca(ДГ)₂Cl₂ (рис. 1б) первый эндотермический эффект при 260° соответствует удалению двух молекул гидразина. Убыль массы составляет 14,61% (теоретическое значение 14,39%). В пределах температур 475—600° соединение полностью разлагается с образованием CaCl₂. Убыль массы составляет 74,35% (теоретическое значение 74,26%).

$\text{Sr}(\text{ДГ})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Соединение получается взаимодействием хлорида стронция и дигидразидглутаровой кислоты при соотношениях 1:1, 1:2, 1:3 как в водно-спиртовой среде, так и в среде диметилформамида.

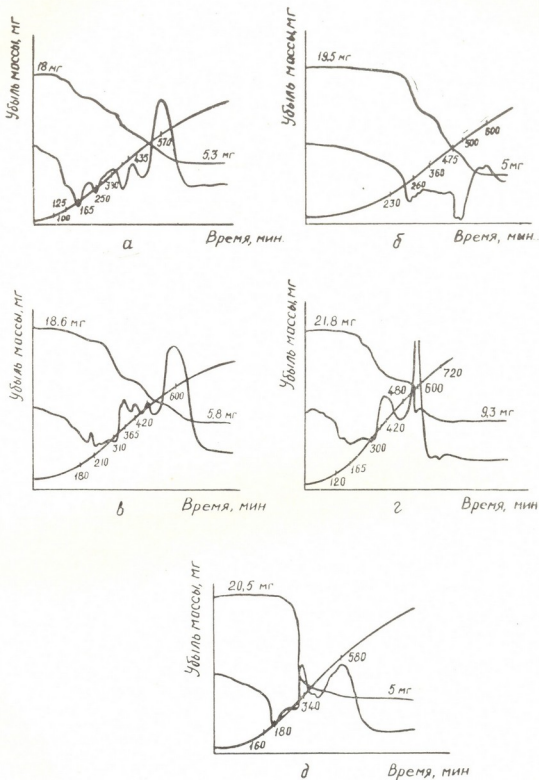


Рис. 1. Термограммы: а— $\text{Ca}(\text{ДГ})_{1,5}\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, б— $\text{Ca}(\text{ДГ})_2\text{Cl}_2$, в— $\text{Sr}(\text{ДГ})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, г— $\text{Sr}(\text{ДГ})_{0,5}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, д— $\text{Sr}(\text{ДГ})_2(\text{NO}_3)_2$

На термограмме $\text{Sr}(\text{ДГ})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1в) имеются два эндотермических и множество экзотермических эффектов. При 180° и 210° постепенно удаляются две молекулы воды. При 365—420° начинается от-

щепление лиганда, а при 600° комплекс окисляется и разрушается с образованием хлорида стронция. Убыль массы составляет 68,80% (теоретическое значение 69,20%).

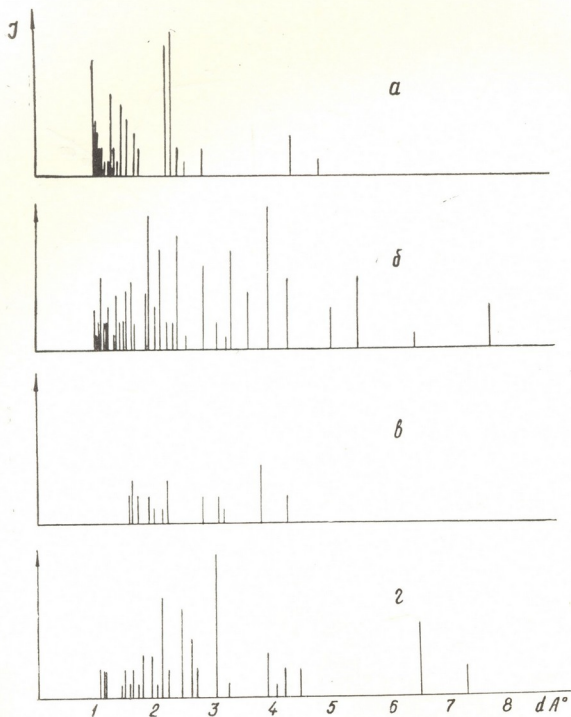


Рис. 2. Штрихдиаграммы: а— $\text{Sr}(\text{ДГ})_{0,5}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, б— $\text{Mg}(\text{ДГ})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,
в— $\text{Sr}(\text{ДГ})_2(\text{NO}_3)_2$, г— $\text{Sr}(\text{ДГ})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{Sr}(\text{ДГ})_{0,5}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

2,837 г $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 30 мл спирта и 0,8 г $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$ в 50 мл спирта. Растворы нагревали и смешивали, при этом выделялся белый кристаллический осадок, который промывался спиртом и эфиром и сушился на воздухе.

На кривой нагревания $\text{Sr}(\text{ДГ})_{0,5}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1г) при температуре 120° наблюдается эндотермический эффект без убыли массы, соответствующий плавлению соли. При 165° удаляется кристаллизационная вода. Убыль массы $6,42\%$ (теоретическое значение $5,81\%$). В

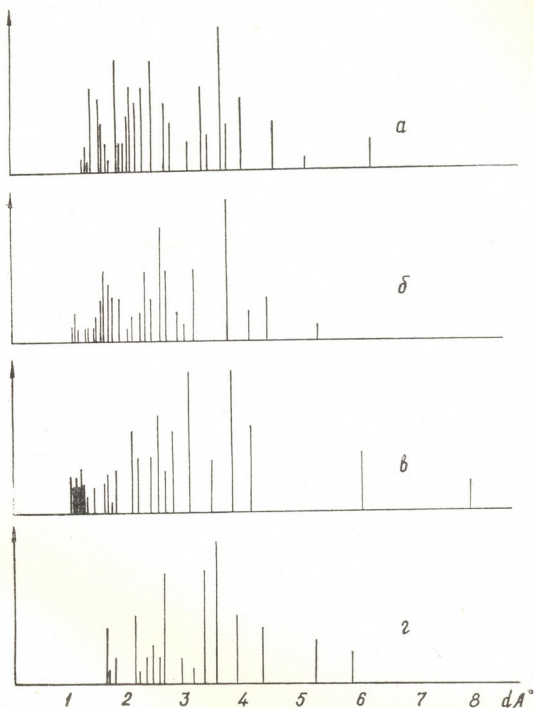
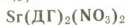


Рис. 3. Штрихдиаграммы: а— $\text{Mg}(\text{ДГ})_{1,5}\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, б— $\text{Ca}(\text{ДГ})_{1,5}\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, в— $\text{Ca}(\text{ДГ})_2\text{Cl}_2$, г— $\text{Ca}(\text{ДГ})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

интервале температур $420\text{--}500^\circ$ соединение разлагается с образованием SrO . Убыль массы составляет $31,65\%$ (теоретическое значение $31,67\%$).



$2,837$ г $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $3,2$ г $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$ растворяли в 40 мл воды. К раствору по каплям, при постоянном помешивании, до помутнения

раствора добавляли этиловый спирт. Смесь при комнатной температуре отстаивали в продолжение 48 часов. Образовавшееся крупнокристаллическое прозрачное вещество промывали спиртом и эфиром.

Аналогичным методом получен комплекс $\text{Ca}(\text{ДГ})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Из термограммы $\text{Sr}(\text{ДГ})_2(\text{NO}_3)_2$ (рис. 1д) видно, что эндотермический эффект при 180° не влечет за собой изменения массы и отвечает плавлению соли (что подтверждается результатом визуального наблюдения процесса нагревания $\text{Sr}(\text{ДГ})_2(\text{NO}_3)_2$). При 340° отмечен значительный экзотермический эффект, соответствующий окислению и отщеплению обеих молекул дигидразидглутаровой кислоты. Убыль массы составляет 60,46% (теоретическое значение 60,68%).

$\text{Mg}(\text{ДГ})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

1,282 г $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 1,6 г $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$ растворяли в 50 мл этиола. В раствор постепенно добавляли этиловый эфир до полного выделения осадка, который промывали эфиром и сушили в вакуум-термостате при температуре 40° . Соль гигроскопична и хорошо растворима в спирте и диметилформамиде.

Для синтезированных соединений получены дебаграммы, показывающие, что все рассмотренные соединения являются кристаллическими. На рисунках 2 и 3 приведены штрихдиаграммы исследованных соединений.

Обменные реакции синтезированных соединений с КВг и КJ протекают во внешней сфере с образованием новых комплексных соединений, содержащих в качестве анионов бром и иод, что свидетельствует о прочной связи дигидразидглутаровой кислоты с центральным ионом.

Институт неорганической химии и
электрoхимии АН ГССР

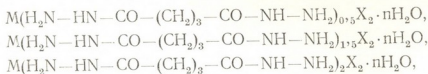
Поступило 12.VI.1974

ბ. ვეკუა, პ. გოგორიშვილი, ვ. ბაყრინდაშვილი

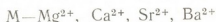
გლუტარის მჟავას დიჰიდრაზიდთან ტუტემიწა ლითონების
კომპლექსნარბების სინთეზი და შესწავლა

რ ე ზ ი უ მ ე

შესწავლილია ტუტემიწა ლითონების ქლორიდებისა და ნიტრატების ურთოტოქმედების რეაქციები გლუტარის მჟავას დიჰიდრაზიდთან ($\text{H}_2\text{N}-\text{HN}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_3-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}_2$) სპირტ-წყალხსნარში და დიმეთილფორმამიდის გარემოში. გამოყოფილია და შესწავლილია შემდეგი ტიპის ნაერთები:



სადაც



მოცემულია ქიმიური ანალიზის, მოლეკულური ელგამტარობის, ლლობის ტემპერატურების, დებაგრამების და თერმული კვლევის შედეგები.

მოლეკულური ელგამტარობის მონაცემებით ნაერთები მიეკუთვნებოდა სამიონიან ელექტროლიტებს. თერმოგრაფიული ანალიზის მეთოდით დადგინდა, რომ ნაერთები განიცდიან დეჰიდრატაციას 125° — 200° -ზე, პროცესი მიმდინარეობს საფეხურებრივად. გაუწყლოებული კომპლექსნაერთები შემდგომი გახურებით 300° — 600° ტემპერატურის ფარგლებში ძირითადად იშლებიან MX_2 -ის წარმოქმნით.

დებავერამებით დადგენილია სინთეზირებულ ნაერთთა ინდივიდუალობა.

N. N. VEKUA, P. V. GOGORISHVILI, V. N. GAPRINDASHVILI

SYNTHESIS AND STUDIES OF COMPLEX COMPOUNDS OF ALKALI—EARTH METALS WITH DIHYDRAZIDGLUTARIC ACID

Summary

Reactions of interactions of chlorides and nitrates of alkali-earth metals with dihydrazidglutaric acid $H_2N-HN-CO-(CH_2)_3-CO-NH-NH_2$ (DG) were studied in aqueous—ethanol and dimethyl formamide media. The compounds of the type $M(DG)_{1.5}X_2 \cdot nH_2O$; $M(DG)_{1.5}X_2 \cdot nH_2O$; $M(DG)_2 \cdot X_2 \cdot nH_2O$, where $M—Mg^{2+}$, Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} ; $X—Cl^-$, Br^- , NO_3^- are isolated and characterized. The results of chemical and thermal analysis, of studies of molecular electrical conductivity, melting temperatures and Debye grams are given. According to the data on electrical conductivity these compounds are considered to be three ion electrolytes. It is established by the method of TGA that the compounds begin to dehydrate at $125-200^{\circ}$, this process proceeds by steps. At the further heating dehydrated complexes are decomposed, basically, with the formation of MX_2 within the temperature range $300-600^{\circ}$.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Гогоришвили П. В., Векуа Н. Н., Гаприндашвили В. Н., Исследования в области химии комплексных и простых соединений некоторых переходных и редких металлов, Вып. 2, Изд. «Мецниереба», Тб., 117—121, 1974.
2. Кост А. И., Сагитуллин Р. С., Усп. химии, 33, 361 (1964).
3. Шукина М. Н., Сычева Т. П., Хим. наука и промышленность, 4, 419 (1956).
4. Dutta Ahmed, Mandal S. and Ray Chauahuri, J. of Inorganic and Nuclear Chemistry, 28, № 12, 2931—53 (1966).
5. Dutt N. K. and A. Sen Gupta, J. of Inorganic and Nuclear Chemistry, 33, № 12, 4185—89 (1971).
6. Supp G. K., Anal. Chem., № 1—5, 981 (1968).

УДК 546.666:547.461.2

Е. Г. ДАВИТАШВИЛИ, М. Е. МОДЕБАДЗЕ, Н. Г. ШЕЛИЯ

О КОМПЛЕКСНЫХ ОКСАЛАТАХ ЭРБИЯ

Данные литературы о комплексных оксалатах эрбия весьма ограничены. Имеются сведения [1] о растворимости нормального оксалата эрбия в растворах $KClO_4 + K_2C_2O_4$ при постоянной ионной силе $\mu=0,1$ и переменной концентрации $K_2C_2O_4$. Вычислены термодинамические константы нестойкости предполагаемых в растворе комплексных ионов $[ErC_2O_4]^+$, $[Er(C_2O_4)_2]^-$ и $[Er(C_2O_4)_3]^{3-}$, равные $K_1 = 1,5 \cdot 10^{-9}$; $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-9}$; $K_3 = 9,4 \cdot 10^{-11}$ соответственно.

Продолжая изучение механизма реакций между солями редкоземельных элементов и оксалатами щелочных металлов в водных растворах [2—7], была поставлена задача определить состав и области существования малорастворимых продуктов взаимодействия нитрата эрбия с $M_2C_2O_4$. С этой целью были исследованы изомолярные серии смесей растворов $Er(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и $M_2C_2O_4$ (где $M—Li^+, Na^+, K^+, Cs^+, NH_4^+$) методом остаточных концентраций по И. В. Тананаеву, а также путем измерения рН жидкой фазы смесей.

Концентрация исходных растворов оксалатов щелочных металлов и аммония определялась объемным методом с помощью перманганата калия. Титр исходного раствора нитрата эрбия устанавливался весовым оксалатным методом.

Приготовление рабочих смесей, а также методики исследования и химического анализа описаны в [2].

После установления равновесия анализировали жидкую фазу, а в некоторых случаях и воздушно-сухие твердые фазы.

Анализ жидкой фазы включал определение рН среды и остаточных концентраций эрбия и $C_2O_4^{2-}$ -ионов. В твердой фазе кроме этих ионов определялись также щелочной металл и кристаллизационная вода.

Растворимость в системах $Er(NO_3)_3—M_2C_2O_4—H_2O$ (25°C) изучали при постоянном содержании эрбия 0,02 г-ион/л и изменяющихся соотношениях исходных компонентов ($n=M_2C_2O_4:Er(NO_3)_3$) от 0,5 до 30.

Термическое разложение этих соединений изучалось в атмосфере воздуха на саморегистрирующем пирометре Н. С. Курнакова с одновременной записью дифференциально-термической и термогравиметрической кривых нагревания. Скорость нагрева 10 град/мин. Для расшифровки термограмм производился химический анализ промежуточных продуктов нагревания.

Данные по растворимости в системе $Er(NO_3)_3—Li_2C_2O_4—H_2O$ (25°C) приведены в таблице 1. Как показывают значения p_1 (отношение $C_2O_4^{2-}:Er^{3+}$ в осадке) реакция между нитратом эрбия и оксалатом



лития протекает в три стадии. На первой стадии при $n=0,5-1,5$ происходит осаждение эрбия в виде нормальной соли $[\text{Er}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$; вторая стадия ($1,5 < n \leq 2,5$) характеризуется образованием твердых фаз переменного состава, в которых по мере увеличения n возрастает доля оксалата лития. При $n \geq 2,75$ заканчивается формирование соединений постоянного состава с отношением оксалата к эрбию, равным 2 и отвечающим формуле $\text{Li}[\text{Er}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Как показывают значения n_1 и химический анализ твердых фаз, состав комплексной соли не изменяется от $n=2,75$ до $n=20$. От $n=2,5$ в равновесном растворе обнаруживаются ионы эрбия, что свидетельствует о растворимости диоксалатоэрбиата лития в избытке осадителя. При $n=20$ все взятое количество эрбия находится в растворе в виде $\text{Li}_3[\text{Er}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$.

Таблица 1

Растворимость и состав твердых фаз в системе $\text{Er}(\text{NO}_3)_3-\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4-\text{H}_2\text{O}$ (25°C)

$n = \frac{\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4}{\text{Er}(\text{NO}_3)_3}$ в исходной смеси	Найдено в равновесном растворе, г-ион/л x 100		$n_1 = \frac{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}{\text{Er}^{3+}}$ в твердой фазе	pH	Состав твердой фазы
	Er^{3+}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$			
0,50	1,37	0,07	1,47	5,1	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Er}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \\ \text{Фазы переменного} \\ \text{состава} \end{array} \right.$
1,00	0,67	0,03	1,48	5,3	
1,50	—	—	1,50	5,8	
2,00	—	0,90	1,55	7,5	
2,50	0,05	1,52	1,78	7,5	
2,75	0,06	1,63	2,00	7,5	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Li}[\text{Er}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O} \end{array} \right.$
3,00	0,07	2,16	1,99	7,6	
8,00	0,47	12,91	2,01	7,6	
14,00	1,31	26,57	2,07	7,6	
20,00	2,00	40,00	—	7,6	

Ниже приводятся результаты химического анализа (средние значения) твердых фаз, выделенных из раствора при $n=3,0$ и $8,0$.

Найдено, %: $\text{Er}^{3+} - 37,81$; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} - 39,82$; $\text{Li}^+ - 1,64$; $\text{H}_2\text{O} - 20,38$.

Вычислено для $\text{Li}[\text{Er}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, %:

$\text{Er}^{3+} - 37,99$; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} - 39,88$; $\text{Li}^+ - 1,57$; $\text{H}_2\text{O} - 20,44$.

На термограмме диоксалатоэрбиата лития (рис. 1а) наблюдаются два эндотермических эффекта при 130 и 230°C , отвечающие потере 3-х и 2-х молекул воды соответственно, и один экзотермический эффект при $400-520^\circ\text{C}$, соответствующий разложению соли с постепенным превращением в оксалато-карбонатные и окси-карбонатные промежуточные соединения. Нагревание образца до $\sim 700-800^\circ\text{C}$ приводит к образованию LiErO_2 (потеря массы по анализу составляет $51,47\%$, вычислено — $53,16\%$).

В результате исследования систем $\text{Er}(\text{NO}_3)_3-\text{M}_2\text{C}_2\text{O}_4-\text{H}_2\text{O}$ (25°C), где $\text{M} - \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$ (табл. 2) установлено образование нормального — $\text{Er}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и комплексного — $\text{M}[\text{Er}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ оксалатов эрбия. Образование нормального оксалата эрбия начинается при $n=0,5$ и заканчивается при $n=1,5$. Далее реакция протекает в твердой фазе; избыток осадителя, взаимодействуя с образовавшимся нормальным оксалатом эрбия, превращает его сначала в смешанные соли переменного состава ($2 \gg n \gg 1,5$), а от $n=2$ до исследованных концентраций ($n=10$) состав твердой фазы отвечает формуле — $\text{M}[\text{Er}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Дальнейшее увеличение n не влияет на состав



комплексных солей (что подтверждается постоянством p_1), но, начиная от $p=8$, происходит растворение $M[Er(C_2O_4)_2] \cdot xH_2O$ в избытке осадителя.

Для подтверждения данных, полученных по методу остаточных концентраций, нами были подвергнуты химическому анализу твердые фазы, выделенные в системах при $p=2,0$ и $8,0$.

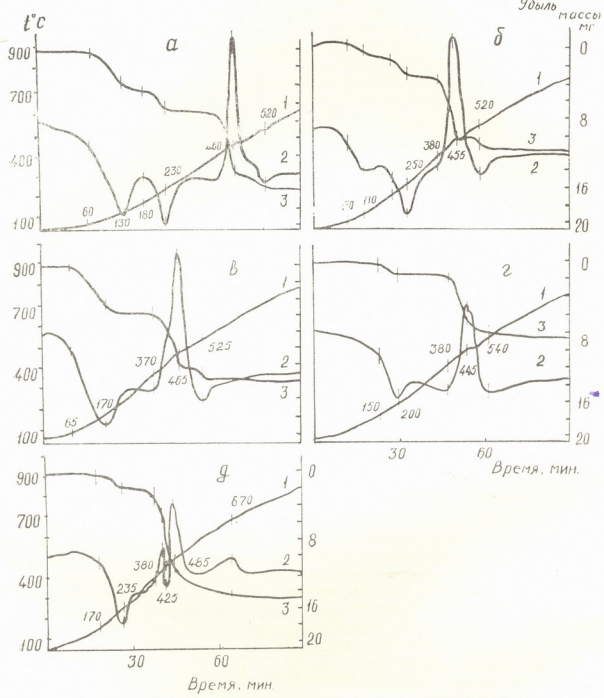


Рис. 1. Термограммы: а— $Li[Er(C_2O_4)_2] \cdot 5H_2O$, б— $Na[Er(C_2O_4)_2] \cdot 5H_2O$, в— $K[Er(C_2O_4)_2] \cdot 4H_2O$, г— $Cs[Er(C_2O_4)_2] \cdot 1,5H_2O$, д— $NH_4[Er(C_2O_4)_2] \cdot 1,5H_2O$.
1— $t^\circ C$; 2— Δt , град; 3—убыль массы, мг.

Ниже приводятся средние значения этих определений.
Найдено, %: Er^{3+} —36,49; $C_2O_4^{2-}$ —38,51; Na^+ —5,12; H_2O —19,66.
Вычислено для $Na[Er(C_2O_4)_2] \cdot 5H_2O$, %:
 Er^{3+} —36,66; $C_2O_4^{2-}$ —38,57; Na^+ —5,03; H_2O —19,72.

Найдено, %: Er^{3+} —43,13; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ —45,33; NH_4^+ —4,68; H_2O —6,85.
 Вычислено для $\text{NH}_4[\text{Er}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, %:
 Er^{3+} —43,07; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ —45,32; NH_4^+ —4,64; H_2O —6,95.

Таблица 2

Данные по растворимости и pH в системах $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ — $\text{M}_2\text{C}_2\text{O}_4$ — H_2O (25°C)

n	Найдено Er^{3+} в растворе, г-ион/л	n_1	pH	Найдено Er^{3+} в растворе, г-ион/л	n_1	pH
M=Na ⁺			M=NH ₄ ⁺			
0,50	0,0142	1,43	5,8	0,0138	1,50	5,2
1,50	0,0005	1,50	6,1	Не обнаруж.	1,49	5,7
1,75	Не обнаруж.	1,75	6,3	"	1,75	5,9
2,00	"	2,00	6,7	"	2,00	6,3
3,00	"	2,00	7,3	"	2,00	6,3
8,00	0,0004	2,03	7,3	0,0002	1,99	6,5
9,00	0,0005	2,03	7,3	—	—	—
10,00	0,0011	2,02	7,3	0,0005	1,99	6,5
12,00	—	—	—	0,0008	2,00	6,5
M=K ⁺			M=Cs ⁺			
0,50	0,0155	1,62	5,3	0,0143	1,49	5,3
1,01	—	—	—	0,0082	1,61	5,3
1,50	0,0053	2,00	5,4	0,0011	1,97	5,4
1,75	0,0028	2,01	5,5	0,0025	1,97	5,4
2,00	Не обнаруж.	2,00	5,7	Не обнаруж.	2,00	5,8
8,00	"	2,03	7,3	0,0004	2,03	6,2
10,00	"	2,04	7,3	—	—	—
20,00	0,0010	2,04	7,3	0,0040	2,08	6,2
30,00	0,0043	2,04	7,3	—	—	—

12.928

При термографическом изучении диоксалатоэрбиата натрия (рис. 1б) установлено, что обезвоживание кристаллогидрата происходит в две стадии: в интервале температур 50—110°C удаляется 3H₂O, а в интервале 150—250°C оставшиеся 2H₂O. Продолжающаяся потеря массы выше 380°C обусловлена разложением $\text{Na}[\text{Er}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ и сопровождается сложным тепловым эффектом — с одной стороны экзотермическим, с максимумом при 455°C; с другой — эндотермическим с минимумом при 520°C. Горизонтальная площадка в области температур 250—380°C отвечает существованию безводного диоксалатоэрбиата натрия. Конечным продуктом при ~ 700—800°C является NaErO_2 .

Дегидратация $\text{NH}_4[\text{Er}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1д) происходит при 170—235°C; убыль массы при этом составляет 6,85% (теоретически 6,95%). Безводная соль устойчива до 380°C. При дальнейшем повышении температуры до 670°C происходит разложение соли с образованием конечного продукта Er_2O_3 .

Процесс взаимодействия компонентов в системах с оксалатами калия и цезия отличается от описанного выше для систем $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$, а также с $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Как видно из таблицы 2, в этих системах уже от $n > 0,5$ до $n = 20$ n_1 равно не 1,5, как предполагалось, а 2. Следовательно образующееся соединение имеет состав

Ե. Մարտիկոս Լեւ. Նեյ. Ներս.
 Նախնական Գիտությունների
 Գործակալություն



$K(Cs)[Er(C_2O_4)_2]$. Образование же нормального оксалата эрбия в этих системах происходит только при $p \leq 0,5$.

Растворимость $K(Cs)[Er(C_2O_4)_2]$ в избытке оксалатов калия и цезия при $p \leq 20$ незначительна. При $p=20$ она равна $1 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л Er^{3+} в системе с $K_2C_2O_4$ и $4 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л Er^{3+} в системе с $Cs_2C_2O_4$. В насыщенных растворах оксалатов калия и цезия эрбий почти полностью находится в растворе в виде $K_3(Cs_3)[Er(C_2O_4)_3]$.

Химический анализ твердых фаз, выделенных из раствора при $p=2$, показал следующее:

найдено, %: Er^{3+} —36,72; $C_2O_4^{2-}$ —38,54; K^+ —8,65; H_2O —16,03.

вычислено для $K[Er(C_2O_4)_2] \cdot 4H_2O$, %:

Er^{3+} —36,81; $C_2O_4^{2-}$ —38,73; K^+ —8,60; H_2O —15,84.

найдено, %: Er^{3+} —33,42; $C_2O_4^{2-}$ —34,84; Cs^+ —26,23; H_2O —5,27.

вычислено для $Cs[Er(C_2O_4)_2] \cdot 1,5H_2O$, %:

Er^{3+} —33,24; $C_2O_4^{2-}$ —34,97; Cs^+ —26,41; H_2O —5,36.

Изучение термического разложения $K[Er(C_2O_4)_2] \cdot 4H_2O$ (рис. 1в) показало, что потеря 16,66% массы в интервале температур 65—170°C соответствует удалению 4 молей воды. Безводная соль существует до 370°C, о чем свидетельствует горизонтальная линия на гравиметрической кривой. Нагревание соли при температуре выше 370°C вызывает ее разложение, сопровождающееся экзотермическим эффектом с максимумом 465°C и большой потерей массы, составляющей 46,13% (вычислено для $KErO_2$ —47,54%). Отсюда следует, что при 650—750°C продуктом термического разложения $K[Er(C_2O_4)_2] \cdot 4H_2O$ является $KErO_2$.

При термическом исследовании $Cs[Er(C_2O_4)_2] \cdot 1,5H_2O$ (рис. 1г) выяснилось, что эндотермический эффект с минимумом 200°C отвечает потере кристаллизационной воды и образованию безводной соли, которая устойчива до 380°C. По данным анализа и расчета по гравиметрической кривой, соль, нагретая до 200°C, теряет 5,27%, что отвечает 1,5 молекулам воды. В интервале температур 380—600°C происходит разложение комплексного оксалата (убыль массы 32,14%) до $CsErO_2$ (вычисленная для $CsErO_2$ убыль массы составляет 33,99%).

Институт физической и органической химии им. П. Г. Меликишвили АН ГССР

Поступило 13.VI.1974

ა. დავითაშვილი, ა. მოღვაძე, ბ. შალია

ეროვნული კომპლექსური ოქსალატების შესახებ

რეზიუმე

ნარჩენი კონცენტრაციებისა და pH-ის გზომვის მეთოდებით შესწავლილია სისტემებში $Er(NO_3)_3 - M_2C_2O_4 - H_2O$, სადაც $M - Li^+, Na^+, K^+, Cs^+, NH_4^+$ (25°C). დადგენილია, რომ მორეაგირე ნივთიერებათა ფარდობის, სარეაქციო გარემოს pH-ისა და $M_2C_2O_4$ -ში შემავალი კათიონისაგან დამოკიდებულებით თანამიმდევრობით წარმოიქმნება ერბიუმის ნორმალური— $Er_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ და კომპლექსური— $M[Er(C_2O_4)_2] \cdot xH_2O$ მარილები, რომლებიც ხასიათდებიან განსხვავებული ხსნადობით შესაბამის ტუტე ლითონის ოქსალატის სიჭარბეში. ხსნადობა ლითიუმის ოქსალატში მკვეთრად განსხვავდება სხვა ტუტე ლითონების ოქსალატებში ხსნადობისაგან. ასე, მაგალითად, გამოსავალ ხსნარში მორეაგირე კომპონენტების მაღალ ფარდობაზე ლითიუმის ოქსალატთან სისტემაში ერბიუმის

მთელი აღებული რაოდენობა გადადის ხსნარში, მაშინ, როდესაც ცეზიუმის ოქსალატთან სისტემაში ამავე ფარდობაზე ხსნარში გადადის მხოლოდ $4 \cdot 10^{-3}$ გ-იონი/ლ Er^{3+} , ანუ ერბიუმის გამოსავალი რაოდენობის 20%.

შესწავლილია $\text{M}[\text{Er}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ თერმული დაშლა თერმოგრაფიული მეთოდით. დადგენილია, რომ ერბიუმის კომპლექსური ოქსალატების თერმული დაშლა მიმდინარეობს სხვადასხვა სახის ოქსალატურ-კარბონატული და ოქსი-კარბონატული შუალედური პროდუქტების წარმოქმნით, რომელთა დაშლის საბოლოო პროდუქტს, 800°C -მდე გაზურებისას კომპლექსის გარე სფეროში შემაჯავლ კათიონისაგან დამოკიდებულებით წარმოადგენს MErO_2 ან Er_2O_3 .

E. G. DAVITASHVILI, M. E. MODEBADZE, N. G. SHELIA

ON COMPLEX OXALATES OF ERBIUM

Summary

Using the methods of residual concentrations according to I. V. Tanaev and measurements of concentrations of hydrogen ions, the systems $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 - \text{M}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$, where $\text{M} - \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+$ were studied (25°C). It is established that depending on the ratio of the reacting components, pH of the reacting medium and cation, entering $\text{M}_2\text{C}_2\text{O}_4$ in sequence the normal oxalate of erbium— $\text{Er}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and complex salts with the common formula $\text{M}[\text{Er}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, which are characterized by different solubility in the excess of the corresponding oxalate of alkaline metal. Solubility in lithium oxalate sharply differs from solubility in oxalates of other alkaline metals. Thus, in the original mixture, at the ratio of the reacting components equal to 20, in the system with lithium oxalate, all taken amount of erbium is in the solution, while in the system with cesium oxalate solubility is $4 \cdot 10^{-3}$ g—ion/l Er^{3+} , i.e. 20% of the original erbium amount.

Thermal decomposition of the isolated compounds was studied by the method of thermogravimetry. It is established that thermal decomposition of complex erbium oxalates proceeds in two stages with the gradual delivery of crystallization water (endothermal effects) and oxalate decomposition (exothermal effects) with formation of different oxalate—carbonate and oxo—carbonate intermediate compounds, the final product of decomposition of which, at their heating to 800°C depending on the cation complexes of the external sphere, is MErO_2 or Er_2O_3 .

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Андреева З. Ф., Колосов И. В., Изв. Тимирязевск. с.-х. акад., **1**, 212 (1962).
2. Давиташвили Е. Г., Модебадзе М. Е., Сообщения АН ГССР, **39**, 2, 305 (1965).
3. Давиташвили Е. Г., Шелия Н. Г., Модебадзе М. Е., Сообщения АН ГССР, **51**, 3, 595 (1968).
4. Давиташвили Е. Г., Шелия Н. Г., Модебадзе М. Е., Журнал неорганической химии, **14**, 4, 917 (1969).
5. Давиташвили Е. Г., Модебадзе М. Е., Шелия Н. Г., Журнал неорганической химии, **16**, 3, 655 (1971).
6. Давиташвили Е. Г., Модебадзе М. Е., Шелия Н. Г., Сообщения АН ГССР, **63**, 1, 73 (1971).
7. Давиташвили Е. Г., Модебадзе М. Е., Шелия Н. Г., Сообщения АН ГССР, **67**, 1, 77 (1972).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.62:547.65:547.67

Л. Д. МЕЛИКАДЗЕ, Н. Н. СХИРТЛАДЗЕ,
А. А. ДЗАМУКАШВИЛИ, М. П. ГЕЦАДЗЕ

СИНТЕЗ 1-МОНОАРИЛПРОИЗВОДНЫХ АДАМАНТАНА

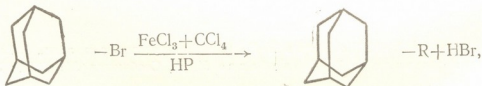
О моноарилпроизводных адамантана в литературе имеются весьма ограниченные сведения. Известен лишь 1-фениладамантан [1], полученный взаимодействием 1-бромадамантана с бензолом в присутствии катализатора — сухого треххлористого железа и 1-(*p*-толил)-адамантан [2], полученный взаимодействием *p*-толуола с 1-бромадамантаном в присутствии воды без катализатора.

По указанным методам получить другие арилпроизводные адамантана нам не удалось. Вместе с тем они представляют большой научный и практический интерес с точки зрения модельных соединений для исследования вещественного состава нефтей.

В связи с этим, целью настоящей работы являлась разработка нового удобного метода синтеза 1-моноарилпроизводных адамантана.

Проведенными исследованиями установлено, что для получения арилпроизводных адамантана — 1-нафтил-, 1-(β -метилнафтил)-, 1-бифенил-, 1-антрил-, 1-фенантрил- и 1-флуорениладамантана, взаимодействием 1-бромадамантана с соответствующими ароматическими углеводородами в присутствии сухого треххлористого железа, решающее значение имеет реакционная среда — растворитель, в котором проводится указанная реакция. Реакция взаимодействия соответствующих реагентов осуществляется только лишь в растворителе, не содержащем атомов водорода, например, четыреххлористом углероде. В бензоле, хлороформе и в других водородсодержащих растворителях интересующие нас 1-моноарилпроизводные адамантана не образуются.

Реакция протекает по следующей схеме:



где R-нафтил-, метилнафтил-, бифенил-, антрил-, фенантрил- и флуоренил-. После соответствующей хроматографической очистки и перекристаллизации (из этилового спирта) были получены белые кристаллические вещества со следующими температурами плавления:

1. 1-нафтиладамантан t пл. = 124—125°C
2. 1-(β -метилнафтил) адамантан t пл. = 140—142°C

- | | |
|------------------------------------|-------------------------------------|
| 3. 1-(<i>p</i> -бифенил)адамантан | $t_{пл.} = 120-122^{\circ}\text{C}$ |
| 4. 1-(2-антрил)адамантан | $t_{пл.} = 170-171^{\circ}\text{C}$ |
| 5. 1-(2-фенантрил)адамантан | $t_{пл.} = 146-147^{\circ}\text{C}$ |
| 6. 1-(2-флуоренил)адамантан | $t_{пл.} = 173-174^{\circ}\text{C}$ |

Структура вышеуказанных соединений подтверждена элементарным анализом, молекулярным весом, ИК- и УФ-спектрами поглощения. Для выяснения места замещения в случае нафталиадамантиана в нафталиновом кольце учитывалось то положение, что монозамещенные нафталины в α -положении имеют в ультрафиолетовом спектре крайнюю длинноволновую полосу поглощения (на длине волны 314 м μ), а у нафталинов с заместителями в β -положении эта полоса смещается в сторону более длинных волн и располагается на волне 319—320 м μ [3]. В нашем случае в УФ-спектре поглощения указанная полоса находится на длине волны равной 314 м μ (рис. 1), что указывает на то, что адамантан замещает нафталиновое кольцо в α -положении. Это было подтверждено также ИК-спектрами поглощения. Известно, что в случае замещения нафталинового кольца в α -положении должны наблюдаться две ин-

тенсивные полосы поглощения в интервалах 735—770 см^{-1} и 750—810 см^{-1} , а в случае замещения в β -положении полосы поглощения располагаются в интервалах 735—770 см^{-1} и 810—860 см^{-1} [4]. В инфракрасном спектре поглощения исследуемого вещества вышеуказанные полосы расположены на частотах 745 и 805 см^{-1} , что соответствует α -монозамещенной нафталиновой структуре (рис. 2).

В случае 1-(β -метилнафтил)-адамантиана в ИК-спектре наблюдаются характерные полосы поглощения как для адамантилового радикала, так

и для β -замещенного нафталинового ядра. Отсутствие полосы поглощения в интервале 735—770 см^{-1} , которая соответствует четырем соседним незамещенным атомам водорода, указывает на то, что заместители находятся у различных колец нафталиновой структуры. Наличие полос поглощения в интервалах 800—860 см^{-1} и 860—900 см^{-1} , которые указывают на присутствие в данном случае атома водорода, находящегося между двумя заместителями, и двух соседних незамещенных атомов водорода, позволяет сделать вывод, что заместители у нафталинового ядра находятся в положении 2 и 7 (рис. 2) [4].

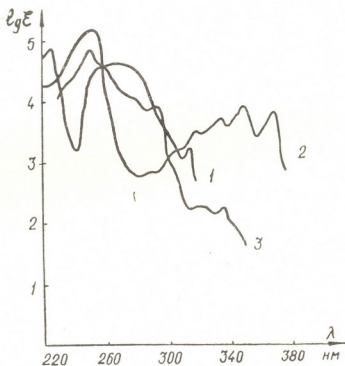


Рис. 1. УФ-спектры поглощения в гексане:
1—1-нафталиадамантиан, 2—1-(2-антрил)-адамантиан,
3—1-(2-фенантрил)-адамантиан

В ИК-спектре 1-бифениладамантана наблюдаются характерные полосы поглощения как для адамантилового радикала, так и для заместителей бифенильной системы. По характеру поглощения в области

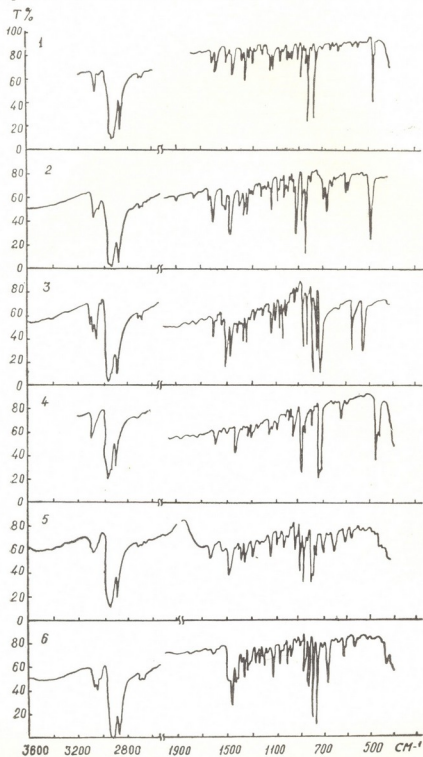


Рис. 2. ИК-спектры: 1—1-нафтиладамантан, 2—1-(7- β -метилнафтил)-адамантан, 3—1-(*p*-бифенил)-адамантан, 4—1-(2-антрил)-адамантан, 5—1-(2-фенантрил)-адамантан, 6—1-(2-флуоренил)-адамантан

700—900 см^{-1} можно заключить, что адамантиловый радикал находится в пара-положении (рис. 2) [4].

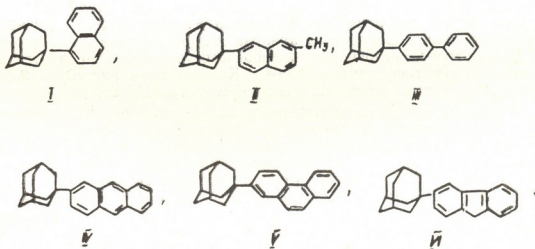
УФ-спектры поглощения 1-антрил- и 1-фенантрил адамантана (рис. 1) соответствуют монозамещенным антрацену и фенантрону. В ИК-спектрах в обоих случаях наблюдаются полосы поглощения, характерные как для адамантилового радикала, так и для монозамещенных антраценового и фенантренового ядер.

По поглощению в области $700-900\text{ см}^{-1}$ можно заключить, что заместитель как у антраценового, так и у фенантренового ядер находится в положении 2 (рис. 2) [4].

То же самое наблюдается в случае 1-флуорениладамантана, ИК-спектр которого идентичен со спектром производного флуорена. В спектре наблюдаются как полосы поглощения, характерные для адамантилового радикала, так и полосы соответствующие монозамещенной флуореновой структуре. По полосе поглощения в области $700-900\text{ см}^{-1}$ можно утверждать, что заместитель у флуоренового ядра находится в положении 2 (рис. 2) [4].

Таким образом, спектральными исследованиями установлено, что адамантиловый радикал в нафталине замещается в α -положении, а в других ароматических углеводородах, т. е. в антраcene, фенантроне, флуорене, β -метилнафталине — в β -положении. В бифениле адамантан замещается в пара-положении.

Структуры вышеуказанных соединений можно изобразить следующим образом:



Физико-химические константы синтезированных соединений приведены в таблице 1.

Таблица 1

Данные, характеризующие синтезированные соединения

Наименование синтезированных соединений	Выход, %	Темп. пл. °C	M		Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
			найдено	вычисл.	C	H		C	H
1-нафтиладамантан	33	124—125	250	262	91,30	8,22	$C_{20}H_{22}$	91,25	8,74
1-(2-антрил)-адамантан	15	170—171	308	312	92,63	7,41	$C_{24}H_{24}$	92,30	7,69
1-(<i>p</i> -бифенил)-адамантан	17	120—122	284	288	91,30	8,58	$C_{22}H_{24}$	91,66	8,34
1-(β -метилнафтил)-адамантан	20	140—142	271	277	90,70	8,97	$C_{21}H_{25}$	90,97	9,02
1-(2-фенантрил)-адамантан	20	146—147	300	312	92,36	8,13	$C_{24}H_{24}$	92,30	7,69
1-(2-флуоренил)-адамантан	10	173—174	314	300	91,78	8,30	$C_{23}H_{24}$	92,00	8,00

В трехгорловую колбу емкостью 250 мл, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещали 50 мл сухого четыреххлористого углерода, ароматический углеводород (например, 3 г (0,023 г-мол) нафталина, 3 г (0,021 г-мол) β -метилнафталина, 3,5 г (0,02 г-мол) бифенила, 4 г (0,022 г-мол) антрацена, 4 г (0,022 г-мол) фенантрена или 3,8 г (0,02 г-мол) флуорена) и 1,4 г треххлористого железа. Колбу с содержимым нагревали до кипения четыреххлористого углерода в течение 0,5 часа на водяной бане, после чего по каплям добавляли 5 г 1-бромадамантана, растворенного в четыреххлористом углероде.

После этого реакцию смесь продолжали нагревать в течение 4—5 часов, охлажденную смесь сливали в соляную кислоту, в которую предварительно были опущены кусочки льда. Продукты реакции экстрагировали эфиром, эфирный слой промывали водой до нейтральной реакции и обезвоживали с помощью хлористого кальция. После удаления эфира перегонкой оставшуюся твердую массу растворяли в петролейной эфире (с точкой кипения 40—70°C) и подвергали хроматографической очистке в колонках с окисью алюминия. Целевые продукты содержались во второй фракции элюатов. Первая фракция содержит не вошедший в реакцию 1-бромадамантан, а третья фракция — исходные ароматические углеводороды и адамантан.

После перекристаллизации полученных ариладамантанов из этилового спирта выделены белые кристаллические вещества, температура плавления и результаты анализа которых приведены в таблице.

УФ-спектры поглощения растворенных в гексане продуктов изучались на спектрофотометре СФ-4. Концентрация растворов $2 \cdot 10^{-3}$ мол/л. ИК-спектры сняты на спектрофотометре UR-20.

Таким образом был синтезирован ряд 1-арилпроизводных адамантана, не описанных в литературе 1-(α -нафтил)-, 1-(7- β -метилнафтил)-, 1-(p -бифенил)-, 1-(2-антрил)-, 1-(2-фенантрил)- и 1-(2-флуоренил)-адамантан. Взаимодействием указанных углеводородов с 1-бромадамантаном в присутствии треххлористого железа получают вышеуказанные углеводороды. Установлено, что данная реакция протекает только лишь в среде растворителей, не содержащих водород, и, в частности, в четыреххлористом углероде.

Институт физической и органической химии им. П. Г. Меликишвили АН ГССР

Поступило 31.V.1974

ლ. მელიქიშვილი, ნ. სნიტოლაძე, ა. ქაბუაშვილი, მ. ბაჭყალი

ადამანტანის 1-არომატიზაციის რეაქციის სინთეზი

რ ე ჯ მ ე

სინთეზირებულია ადამანტანის მთელი რიგი 1-არომატიზაციის რეაქციის, რომელთა ლიტერატურაში არ არის აღწერილი: 1-(α -ნაფტილ)-, 1-(7- β -მეთილნაფტილ)-, 1-(p -ბიფენილ)-, 1-(2-ანტრილ)-, 1-(2-ფენანტრილ)- და 1-(2-ფლუორენილ)-ადამანტანი 1-ბრომადამანტანის ურთიერთქმედებით შესაბამისი არომატიზაციის ნაპროდუქტებთან სამკლორიანი რკინის თანაობისას. დადგინდა, რომ აღნიშნული რეაქცია მიმდინარეობს მხოლოდ არაწყალბადმცველ გამსხნელებში — ოთხქლორიან ნახშირბადაში. წყალბადმცველ გამსხნელების თანა-

ობისას, მაგალითად, ბენზოლში, ქლოროფორმში და სხვა, აღნიშნული რეაქცია არ მიმდინარეობს. ამ ნაერთების სტრუქტურა დადასტურებულია ელემენტური ანალიზით, მოლეკულური წონით, ულტრაიისფერი და ინფრაწითელი შთანთქმის სპექტრებით.

L. D. MELIKADZE, N. N. SKHIRTLADZE, A. A. DZAMUKASHVILI,
M. P. GETSADZE

SYNTHESIS OF 1-MONOARYLDERIVATIVES OF ADAMANTAN

Summary

Since very scarce data are available in literature concerning monoaryl-derivatives, the purpose of this work was working out of a new convenient method of 1-monoarylderivatives of adamantan synthesis.

Studies have shown that to obtain 1-monoarylderivatives of adamantan — 1- α -naphthyl —, β -methylnaphthyl—, 1-biphenyl—, 1-antryl—, 1-phenanthryl— and 1-fluoreniladamantan, by interaction of 1-bromineadamantan with the corresponding aromatic hydrocarbons in the presence of dry-iron trichloride the crucial role has the reaction medium—dissolvent in which the above—mentioned reaction takes place. It is shown that the reaction of interaction of the corresponding components is realized only in the medium of dissolvents not containing hydrogen and, in particular, in carbon tetrachloride. In benzen, chloroform and other dissolvents containing hydrogen, 1 monoarylderivatives interesting for us are not formed.

Thus, by the above—given method some of 1-monoarylderivatives of adamantan, not described in literature, were synthesized: such as 1-(α -naphthyl)—, 1-(7- β -methylnaphthyl)—, 1-(p-biphenyl)—, 1-(2-antryl)—, 1-(2-phenantryl)— and 1-(2-fluorenyl)—adamantan. The structure of the above—mentioned compounds was established by the element analysis, molecular weight, UV and IR spectra.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Stetter H., Schwarz M., Hirschhorn A., Ber., 92, 1629 (1959).
2. Stetter H., Weber J., Wulff C., Ber., 97, 3488 (1964).
3. Friedel R. A. and Orchin M., Ultraviolet spectra of aromatic compounds, New-York, 1951.
4. Беллами Л., Инфракрасные спектры сложных молекул, М, изд. ИЛ, 1963.

УДК 547.269.1

М. К. ГАДЖИЕВ

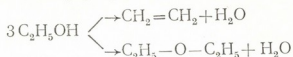
ПРЕВРАЩЕНИЕ ПЕРВИЧНОГО, ВТОРИЧНОГО, ТРЕТИЧНОГО БУТАНТИОЛОВ И ИЗОБУТАНТИОЛА В ПРИСУТСТВИИ ПРИРОДНОГО АЛЮМОСИЛИКАТА

В работах [1—3] установлено, что природный алюмосиликат гумбрин (Грузинская ССР), в зависимости от температуры превращает тиоспирты алифатического и циклического ряда в соответствующие углеводороды и тиоэфиры с выделением сероводорода.

Известно, что на направление реакции дегидратации спиртов в присутствии контактов влияет не только температурный фактор, но и строение исходных спиртов.

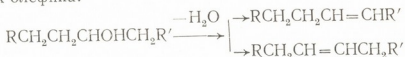
Так, третичные спирты дегидратируются при нагревании с большей скоростью, чем вторичные, а вторичные — быстрее первичных [4].

На примере этилового спирта показано [5], что в зависимости от температуры реакцию можно направить в сторону образования этилена или диэтилового эфира [6].



Простые эфиры из вторичных спиртов получаются с трудом, а из вторичных они почти не образуются [4].

Вторичные спирты при дегидратации могут превращаться в два изомерных олефина:



Во многих случаях эта реакция протекает гораздо сложнее из-за вторичных процессов изомеризации.

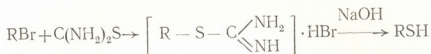
В простейшем случае при дегидратации третичных спиртов с одинаковыми радикалами получается только один изомер:



Для выяснения возможности протекания аналогичной реакции в случае тиоспиртов, в присутствии природного алюмосиликата-гумбрин, подвергались превращению н.бутантиол-1, вторичный бутантиол, третичный бутантиол и изобутантиол.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Первичный бутантиол нормального и изостроения получается в результате следующей реакции:



Вторичный и третичный бутантиолы синтезированы при взаимодействии спирта с тиомочевинной:



Методом газо-жидкостной хроматографии было установлено, что указанные тиоспирты характеризуются 99% чистотой.

Опыты по каталитическим превращениям осуществлялись на установке проточного типа, обеспечивающей практически постоянную температуру в реакционном пространстве и равномерную скорость подачи сырья при атмосферном давлении в среде азота.

100 мл катализатора в виде цилиндрических зерен вводилось в реакционную трубку, где нагревалось при 450°C в токе сухого воздуха пока не прекращалось выделение воды. Во всех опытах использовались свежие образцы катализатора. До и после опытов система в течение 15—20 мин продувалась азотом, очищенным от кислорода и воды.

Сероводород улавливался 25% раствором хлористого кадмия и определялся в виде CdS.

Таблица 1

Результаты превращения первичного, вторичного и третичного бутантиолов и изобутантиола в присутствии природного алюмосиликата при 300°C и объемной скорости 0,1 час⁻¹

Наименование тиоспирта	Степень превращения, %	Результаты анализа катализатов											
		жидкого продукта, % вес.		газообразного продукта, об. %									
		R-SH	R-S-R	Водород	Метан	Пропан	Пропилен	Изобутан	Изобутилен	н. Бутан	н. Бутен-1	Бутен-2	
											Цис	Транс	
н. бутантиол-1	59	60,0	40,0	3,1	—	—	—	—	—	33,0	49,6	10,7	3,6
вт. бутантиол	83	99,7	0,3	1,8	5,3	1,5	2,4	3,6	19,8	6,4	0,8	23,0	35,4
трет. бутантиол	100	—	—	1,1	1,8	0,3	8,2	10,2	60,4	—	0,4	12,9	4,7
Изобутантиол	70	64,5	35,5	1,5	0,5	2,0	1,6	4,8	76,1	0,6	0,9	10,0	2,0

Газообразные углеводороды и жидкие катализаты анализировались на хроматографах ХТ-2М и на УХ-1 по известной методике.

Опыты проводились при температуре 300°C и объемной скорости 0,1 час⁻¹. Результаты исследования представлены в таблице 1.

В одинаковых условиях опыта степень превращения н.бутантиола составила 59,0%, вторичного — 83,0%, третичного — 100%, а изобутантиола — 70%.

Сопоставление этих величин показывает, что сульфгидрильная группа отщепляется от первичного тиоспирта труднее, чем от тре-



ტიჩნო. С другой стороны, изобутилмеркаптан распадается чем первичный н.бутантиол-1 и труднее, чем третичный. Следовательно, на стабильность тиоспирта влияет, главным образом, связь сульфгидрильной группы с первичным и третичным углеродным атомами, а изомеризация скелета играет меньшую роль.

В газообразных продуктах идентифицированы водород, предельные и непредельные углеводороды и их изомеры.

Приношу благодарность академику АН ГССР Х. И. Арешидзе за внимание, проявленное при выполнении данной работы.

Институт физической и органической химии
им. П. Г. Меликишвили АН ГССР

Поступило 4.VI.1974

ა. ბაჯიივი

პირველადი, მეორადი, მესამადი ბუთანთიოლების და იზობუთანთიოლის გარდაქმნა ბუნებრივი ალუმოსილიკატის თანდასწრებით

რეზიუმე

შესწავლილია პირველადი, მეორადი, მესამადი ბუთანთიოლების და იზობუთანთიოლის გარდაქმნის რეაქცია ბუნებრივი ალუმოსილიკატის — გუმბრინის თანდასწრებით 300°C ტემპერატურისა და 0,1 სთ⁻¹ მოცულობითი სიჩქარის პირობებში. აღნიშნულ ნივთიერებათა გარდაქმნები ჩატარებულია გამდინარე ტიპის დანადგარზე, რომელიც იძლეოდა სარეაქციო არის პრაქტიკულად თანაბარ ტემპერატურას და ნედლეულის მიწოდების თანაბარ სიჩქარეს ატმოსფერულ წნევაზე აზოტის არეში. ყველა ცდის დროს გამოიყენებოდა კატალიზატორის ახალი ნიმუშები.

აირადი ნახშირწყალბადების და თხევადი კატალიზატების ანალიზი ტარდებოდა XT—2M და XV—1 მარკის ქრომატოგრაფებზე ცნობილი მეთოდით. თანაბარი პირობების მიუხედავად გარდაქმნების ხარისხი შეადგენდა: ნ-ბუთილთიოლ-I-ის — 59,0%, მეორადის — 83,0%, მესამადის — 100%, ხოლო იზობუთანთიოლისა — 70%. მიღებული სიდიდეების შედარებით ნაჩვენებია, რომ სულფიდრილური ჯგუფი პირველადი თიოსპირტისაგან უფრო ძნელად წყდება, ვიდრე მესამადისაგან. მეორე მხრივ იზობუთანთიოლი უფრო ადვილად იშლება, ვიდრე პირველადი და უფრო ძნელად, ვიდრე მესამადი. ამრიგად, თიოსპირტის სტაბილურობაზე ძირითად გავლენას ახდენს სულფიდრილური ჯგუფის ბმა პირველადი და მესამადი ნახშირბადის ატომებთან, ხოლო ჩონჩხის იზომერიზაციას უფრო ნაკლები მნიშვნელობა აქვს.

აირადი პროდუქტები შეიცავდნენ წყალბადს, ნაჯერ და უჯერ ნახშირწყალბადებს.

M. K. GADZHIEV

TRANSFORMATION OF PRIMARY, SECONDARY, TERTIARY, BUTANETHIOLS AND OF ISCBUTANETHIOL IN THE PRESENCE OF NATURAL ALUMINOSILICATE

Summary

Reactions of transformation of primary, secondary, tertiary butane-thiols and isobutane thiol in the presence of a natural aluminosilicate, gumbrine, have been studied at the temperature of 300°C and the bulk speed

0.1 hour⁻¹. Experiments on transformation of studied substances were carried out with the installation of flowing type, providing in fact the constant temperature of reaction space and uniform speed of raw material supply in nitrogen medium at the atmospheric pressure. Fresh samples of the catalyst were used in all the experiments.

Gaseous hydrocarbons and liquid catalysts were analysed in a chromatograph XT-2M and УХ-1 using the known procedure.

In spite of the same conditions for the experiments, the degree of transformation of n. butanethiol was 59.0%, of the secondary butanethiol—83.0% and of tertiary—100%, while of isobutanethiol—70%. The comparison of the obtained data has shown that sulfohydryle group is splitted from the primary thioalcohol with greater difficulty than from the tertiary one. On the other hand, isobutanethiol decomposes easier than primary n. butanethiol and more difficult than tertiary one. Thus, the stability of thioalcohol is influenced mainly by the bond of sulfohydryle group with primary and tertiary hydrogen atoms, while isomerization is of less importance. It is shown that gaseous products consist of hydrogen, saturated and unsaturated hydrocarbons.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Арешидзе Х. И., Гаджиев М. К., Сообщения АН ГССР, 68, 346 (1972).
2. Арешидзе Х. И., Гаджиев М. К., Нефтехимия 14, 1, 135, 1 (1974).
3. Арешидзе Х. И., Гаджиев М. К., Тезисы докладов XII научной сессии по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей. Изд. «Зиннат», Рига, 315 (1971).
4. Долгов Б. Н., Катализ в органической химии. Госхимиздат, 451 (1959).
5. Арешидзе Х. И., Киквидзе А. В., Труды Ин-та химии им. П. Г. Меликишвили АН ГССР, X, 19, 37 (1953).
6. Топчиева К. В., Юн-Пин К., Вестник Московского университета, 12, 39 (1952).

УДК 547.94

Э. З. ДЖАКЕЛИ, К. С. МУДЖИРИ, Ю. Н. ШЕЙНКЕР

16-КАРБОКСИГЕРБАВИН ИЗ БАРВИНКА ТРАВЯНИСТОГО, ПРОИЗРАСТАЮЩЕГО В ГРУЗИИ

Из корней барвинка травянистого (*Vinca herbacea* W. K.) нами выделены белые кристаллы с т. пл. 258—260° (метанол), которые дают одно пятно с $R_f=0,42$ (силикагель КСК, система хлороформ-метанол 9:1,5), положительно реагирующее с реактивом Драгендорфа и не окрашивающееся сульфатом церия.

УФ-спектр соединения (λ_{\max} CH_3OH 225 нм ($\lg \epsilon$ 4,02)) характерен для оксиндольных производных.

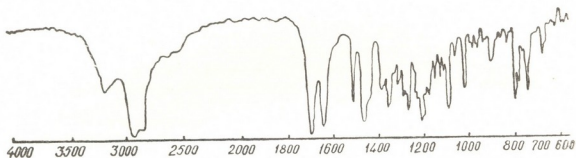


Рис. 1. ИК-спектр 16-карбоксигербавина (вазелиновое масло, спектрофотометр фирмы Perkin—Elmer, модель 457)

ИК-спектр (рис. 1) сходен со спектром алкалоида гербавина [1]; содержит полосы поглощения 3175 (NH), 1685 (амидный карбонил, возможны и другие карбонильные группы), 1635 (двойная связь), 790, 778 и 740 см^{-1} (неплоские деформационные колебания СН ароматического кольца). В спектре отсутствует полоса в области 1710—1740 см^{-1} , характерная для сложнойэфирной группы COOCH_3 пентациклических оксиндольных алкалоидов.

В ЯМР-спектре (рис. 2) проявляются все характерные сигналы алкалоидов типа карапанаубина-майдина [2—4], кроме сигнала при 3,60 м. д. обусловленного группировкой CH_3OCO — у С-16. В частности, синглет при 8,32 м. д. (NH), синглет при 7,45 м. д. (протон при С-17), квадруплет при 6,88; 6,81 и 6,51; 6,43 м. д. (орторасположенные ароматические протоны), мультиплет 4,3 м. д. (протон при С-19), дублет с центром при 1,35 м. д. (метильная группа при С-19), интенсивный синглет при 3,80 м. д., обусловленный, по-видимому, двумя метоксилами бензольного кольца. Последнее предположение подтверждается расщеплением указанного синглета на два сигнала

одинаковой интенсивности при 3,75 м. д. и 3,67 м. д. после добавления к дейтерохлороформному раствору нескольких капель бензола (рис. 3).

В масс-спектре (рис. 4) соединения наблюдаются следующие основные пики: молекулярного иона с m/e 414 (92%), ионов с m/e 399 (3%), 397 (6%), 383 (4%), 370 (4%), 369 (13%), 219 (16%), 209 (100%), 206 (13%), 204 (16%), 194 (19%), 190 (8%), 166 (16%) и 69 (83%).

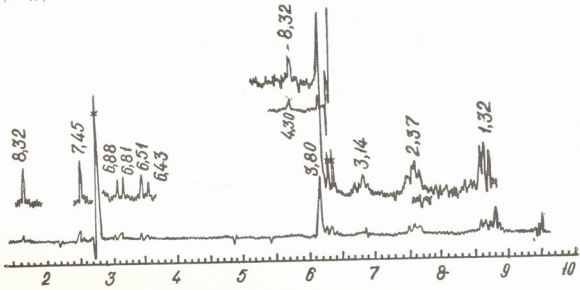


Рис. 2. ЯМР-спектр 16-карбоксигеранина в $CDCl_3$ (0—тетраметилсилан, прибор JNH-4H—100)

На основании сопоставления данных масс-спектров исследуемого соединения и известных оксидольных производных, в том числе и алкалоида геранина [1—5], можно полагать, что пики с m/e 219, 206, 204 и 190 должны соответствовать фрагментам оксидольной части молекулы при наличии двух метоксильных заместителей в ароматическом кольце, тогда как пики с m/e 209, 194 и 69—фрагментам алициклической части.

Карапанаусин-майдин и рассматриваемое соединение дают одни и те же фрагменты, соответствующие оксидольной части молекулы. Следовательно, разность молекулярных весов карапанаусина-майдина и исследуемого соединения, равная 14, должна быть обусловлена различием в алициклической части молекулы. Наиболее интенсивным пиком в масс-спектрах алкалоидов типа карапанаубина-майдина является пик со значением m/e 223, соответствующий алициклическому фрагменту I. В масс-спектре исследуемого соединения самый интенсивный пик отвечает значению m/e 209, что позволяет предположить для соответствующего фрагмента строение II. В пользу такого выбора

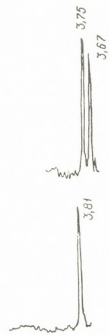
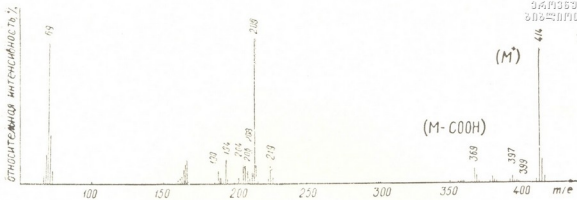
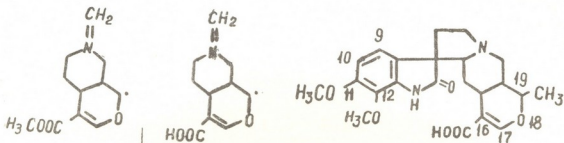


Рис. 3. Часть ЯМР— спектра 16-карбоксигеранина в $CDCl_3$ и $CDCl_3+C_6D_6$ (0—тетраметилсилан, прибор JNH-4H—100)



რის. 4. მას-სპექტრი 16-კარბოქსიგერბავინის

სტრუქტურის ფრაგმენტის მ/ე 209-ის არსებობა მოწმობს მ/ე 369-ის, რომელიც განიხილება ჩვენს შემთხვევაში, როგორც მ/ე 44-ის (M^+) კარბოქსილის დაკარგვის შედეგად წარმოქმნილი ფრაგმენტის ($M-COOH$) არსებობის. ამის საფუძველზე



დასკვნაზე ჩვენ ვივარაუდებთ, რომ აღნიშნული ნივთიერების სტრუქტურა III-ის, რომელიც შეესაბამება მისი ინფრარედ-, მას-სპექტრული და

სტრუქტურული მონაცემების. ნივთიერებაში არომატული მეთოქსილები უნდა იმდენად იყოს განლაგებული 11 და 12-ის პოზიციებზე. ჩვენი გადაწყვეტილება დაფუძნებულია მათი სიგნალების არომატული პროტონების მას-სპექტრული მონაცემების 16-კარბოქსიგერბავინის მსგავსი ალკალოიდის მაინდინის, რომლის შემთხვევაშიც ასეთივე განლაგება აღნიშნული მეთოქსილების [7].

ინსტიტუტი ფარმაკოქიმის იმ. ი. გ. კუთათელაძის
აი გსსრ

დამოსტავდა 7. VI. 1974

მ. ჯანაშია, ჯ. მუჯირი, ი. შინგარია

საქართველოს მედიკალური გველის სურათი 16-კარბოქსიგერბავინის
გამოყოფის შედეგად

რ ე ზ ი მ ე

საქართველოში მედიკალური გველის სურათი გამოყოფილია თეთრი კრისტალური ნივთიერება ($t_{\text{ლ.}} 258-260^{\circ}\text{C}$), $R_f=0,42$ (სორბენტი სილიკაგელი KCK, სისტემა $\text{CHCl}_3-\text{CH}_3\text{OH}$, 9:1,5), მოლ. წონა 414 (მას-სპექტრომეტრული). ულტრაიისფერ სპექტრში აღინიშნება შთანთქმის ერთი მაქსიმუმი 225 nm ($\epsilon=4,02$). ინფრაწითელ არეში გადაღებული სპექტრი ძირითადად მსგავსია პენტაციკლური ოქსინდოლოური ალკალოიდების სპექტრებისა და მათ-

გან განსხვავებით არ შეიცავს C-16 მდგომარეობაში არსებული რთული ეთერის ჯგუფისათვის დამახასიათებელ შთანთქმის ზოლს (1710—1740 სმ⁻¹). პროტონული მაგნიტური რეზონანსის სპექტრის მიხედვით ნივთიერებას უნდა ჰქონდეს ბენზოლის ბირთვში ორი მეთოქსილის ჩამანაცვლებლის შემცველი პენტაციკლური ოქსინდოლის სტრუქტურა, სადაც C—16-თან რთული ეთერის ჯგუფის ნაცვლად წარმოდგენილია კარბოქსილის ჯგუფი. ყოველივე ზემოთ აღნიშნული სრულიად ეთანხმება მასს—სპექტრომეტრული ფრაგმენტაციის ანალიზით მიღებულ შედეგებს.

ნივთიერება გამოყოფილია პირველად, ავლენს მსგავსებას ჩვენს მიერ ამავე მცენარიდან მიღებულ ალკალოიდ პერბავინთან, რის გამოც ვუწოდებთ 16-კარბოქსიპერბავინს.

E. E. JAKELI, K. S. MUDZHIRI, Yu. N. SHEINĀER

16-CARBOXYHERBAVIN FROM GRASSY PERIWINKLE GROWING IN GEORGIA

Summary

White crystals with the melting temperature of 258—260°C (methanol), $R_f=0.42$ (silicagel KSK system of chloroform—methanol 9:1.5), molecular weight 414, UV—spectrum typical for oxyndole derivatives ($\lambda_{max} CH_3CH$ 225 nm, $lg\epsilon=4.02$) were isolated from grassy periwinkle growing in Georgia. IR spectrum resembles those of pentacyclic oxyndole alkaloids, but unlike them it has no band caused by ester group at C—16 (1710—1740 cm⁻¹). According the data of NMR—spectrum, the compound must have the structure 11, 12 dimethoxy pentacyclic alkaloids, in which instead of ester group, a carbonyl group is found at C—16. The above—said is in complete agreement with the data of the analysis of mass—spectrum. The found difference in the molecular weight of the studied compound and alkaloids of the type of maidin is caused by their difference in the acyclic part of the molecule.

The compound shows a considerable similarity with earlier isolated herbavin (isomer of maidin), differing from it by one methyl group, isolated by us from the same plant, it is called by the authors 16—carboxyherbavin.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Джакели Э. З., Муджири К. С., Сообщения АН ГССР, 57, 2 (1970).
2. Ягудаев М. Р., Абдурахимова Н., Юнусов С. Ю., ХПС, 3, 197 (1968).
3. Абдурахимова Н., Юлдашев П. X., Юнусов С. Ю., ХПС, 5, 310 (1967).
4. Ognyanov J., Pyuskyulev B., Komiš J., Sticzay T., Shamma M. and Shine R. J., Tetrahedron 24, 13, 4641, 1968.
5. Gilbert B., Brissolese J. A., Finch N., Taylor W. I., Budzikiewicz H., Wilson J. M. and Djerassi C., J. Amer. Chem. Soc., 85, 1524 (1963).
6. Budzikiewicz H., Djerassi C., Williams D. H., Interpretation of mass spectra of Organic compounds. [2d print], San-Francisco, Holden—Day, 150, 1965.
7. Ягудаев М. Р., Маликов В. М., Юнусов С. Ю., ХПС, 1, 70 (1973).

УДК 547.915.665.3

Ц. М. ДАЛАКИШВИЛИ, С. Д. ГУСАКОВА, Э. П. КЕМЕРТЕЛИДZE

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОМЫЛЯЕМОЙ ЧАСТИ МАСЛА
HELLEBORUS ABCHASICUS A. Br.**

Из корней и корневищ растения *Helleborus abchasicus* A. Br. — «морозник абхазский» было выделено и химически исследовано жирное масло, которое в эксперименте проявляет противоопухолевую активность [1, 2].

Данная работа касается изучения омыляемой части липидов морозника абхазского. Основные методы исследования описаны в [3].

Разделение свободных жирных кислот и триглицеридов осуществ-

Таблица 1

Результаты количественного ГЖХ анализа метиловых эфиров жирных кислот масла м. абхазского

Кислоты	А-ТК	А-ИК	А-К	Б-К
C _{7:0}	—	—	—	1,5
C _{8:0}	—	1,5	—	0,7
X ₁	0,2	—	—	—
X ₂	0,2	—	—	—
C _{9:0}	—	0,3	0,3	0,4
C _{10:0}	—	—	0,2	0,2
C _{11:0}	—	—	—	0,7
C _{13:0}	—	0,3	—	—
Δ [?] -C _{13:1}	—	—	—	0,4
X ₃	—	0,6	—	—
C _{14:0}	—	—	—	1
Δ ⁵ -C _{14:1}	—	—	—	1
C _{16:0}	9,3	10,8	9,2	46,6
Δ [?] -C _{16:1}	—	—	—	8,8
Δ [?] -C _{16:2}	—	0,5	—	—
C _{17:0}	—	—	—	0,8
Δ ⁸ -C _{17:1}	—	—	—	0,2
C _{18:0}	0,2	0,6	0,3	1,9
Δ ⁹ -C _{18:1}	5,5	5,1	4,6	11,9
Δ ^{9,12} -C _{18:2}	82,7	79,4	84,6	23,9
Δ [?] -C _{18:2}	0,8	—	—	—
Δ ^{9,12,15} -C _{18:3}	1,1	0,9	0,8	—

Обозначения: цифры до двоеточия—число углеродных атомов, после двоеточия—число двойных связей, Δ—положение двойной связи в молекуле кислоты, считая от COOH, х—неидентифицированные фрагменты.

вляли по методу Джетри и др. [4]. Меркурирование метиловых эфиров кислот и препаративное разделение их методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) проводили по методу, описанному Шталем [5].

Исследовались параллельно два образца: слабо окисленное (А) и глубоко окисленное (В) масло, полученное соответственно холодной и горячей экстракцией. Из масла А и В выделялись раздельно свободные кислоты (А-СК, В-СК), триглицеридные кислоты (А-ТК, В-ТК) и сумма кислот (А-К, В-К). Поскольку фракции СК и ТК по качественному и количественному составу оказались почти идентичными, то в дальнейшем исследовались лишь А-К и В-К.

Газожидкостную хроматографию (ГЖХ) метиловых эфиров кислот проводили на полярной колонке. Кислоты идентифицировали графическим методом [6—8]. Результаты анализа даны в таблице 1.

Данные ИК-спектрального анализа образцов масел и метиловых эфиров кислот представлены в таблице 2.

Сравнивая данные таблиц 1 и 2, можно сделать вывод, что в масле морозника идет обычный, достаточно изученный процесс свободно-радикального аутоокисления, когда в реакцию с кислородом воздуха вступают соседние С=С атомы углерода молекулы кислоты, образуя на начальных стадиях окисления гидроперекиси, а на более глубоких стадиях — кетопроизводные кислот и продукты их деструкции [9—11].

Масло А содержит значительные количества алкильных (800—900, 1330, 3400—3500 см⁻¹) и ацильных (1100—1300, 1755 см⁻¹) гидроперекисей. Сильная полоса деформационных колебаний в области 995 см⁻¹ объясняется транс-положением гидроперекисной группы и транс-транс-сопряженными диенами, появляющимися при аутоокислении [9, 10]. Хотя масло А содержит значительное количество свободных кислот, в его ИК-спектре отсутствует характерная для димеров кислот полоса в области 2500—2700 см⁻¹, а полоса деформационных колебаний ОН в СООН имеет очень слабую интенсивность. Возможно, это объясняется

образованием ацильных гидроперекисей типа


$$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}-\text{OH}}{\text{C}}}$$

С увеличением глубины окисления масла (масло В) в ИК-спектре исчезают полосы колебаний перекисных и гидроперекисных групп и появляются колебания, характерные для α-β-ненасыщенных кетонов (1600—1700 см⁻¹), свободных кислот (950, 2700—2500 см⁻¹), уменьшается интенсивность полос колебаний неокисленных олефинов (3020, 1660, 730 см⁻¹). Эти изменения отражаются и на химических показателях: увеличиваются кислотное число, коэффициент рефракции, число омыления, уменьшается йодное число масла. Небольшое снижение йодного числа масла, но значительное уменьшение количества линолевой кислоты С_{18:2} (табл. 1) говорит о том, что одна С=С в молекуле кислоты блокирована. Известно, что в области 800—900 см⁻¹ поглощают как гидроперекисная, так и эпокисная группы [12]. Поскольку эпокиси появляются на более глубоких стадиях окисления, а в масле В поглощение в этой области отсутствует, можно заключить, что образование эпокисей при аутоокислении масла морозника не наблюдается, а сам процесс распада гидроперекисей направлен на образование карбонильных производных кислот.

Сумма А-К разделялась по степени ненасыщенности препаративной ТСХ в виде меркурометокси производных. Получены 3 зоны с Rf 0,09; 0,5 и 0,8. После выделения с адсорбента и регенерации кис-

Результаты ИК-спектрального анализа образцов масел и метиловых эфиров
 жирных кислот масла м. абхазского

Полосы поглощения в ИК-спектре см ⁻¹					Литера- тура
Масла А	Мет. эф. А-К	Мет. эф. А-СК	Масло В	Отнесение	
730 с	730 с	730 с	730 с	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}=\text{C}-, \quad -(\text{CH}_2)_4- \\ \\ -(\text{CH}_2)_3- \end{array}$	[12]
760 с	—	—	—	—	[13, 14]
800 сл	855 сл	860 сл	—	0—0 гидроперекиси	"
885 сл	885 сл	885 сл	—	0—0 гидроперекиси	"
920 сл	925 сл	930 сл	—	0—0 гидроперекиси	"
950 сл	—	—	950 ср	0—H в COOH	[12]
—	960 сл	960 ср	—	изомер $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}=\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{тр. транс, транс} \end{array}$	[12, 15]
995 с	1000 ср	1000 ср	—	тр. транс, транс C=C, транс—OOH	[9, 12]
1020 ср	1030 ср	1030 сл	1030 сл	C—O в COOH	[16]
1055 сл	—	—	—	C—O	[12]
—	1070	—	—	C—O	[12, 15]
1110 сл	1110 ср	1110 сл	1100 сл	C—O, C—C	[16]
1120 сл	—	1120 сл	—	C—O в COOH	[12, 13]
1170 с	1170 с	1180 л	1170 ср	C—O RCOOR ₁ перекиси	[12]
1210 ср	1210 с	1210 с	—	C—O в RCOOR ₁	"
1250 ср	1250 ср	1260 ср	1250 ср	C—O " RCOOR ₁	"
1280 ср	—	—	1290 ср	—O—OH, —CH—	[13, 17]
1325 сл	1330 сл	1330 ср	—	—CH ₂ —	[12]
1370 с	1370 ср	1370 ср	1380 сл	C—CH ₃ —	"
—	1390 ср	1390 ср	—	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}=\text{C}- \\ \\ \text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2 \end{array}$	[12, 18]
1400 сл	1410 сл	1410 сл	1410 ср	C—CH ₃	[12]
1445 с	1450 с	1450 с	—	—CH ₂	"
1470 с	1480 с	1480 с	1470	—	"
1600 сл	—	—	—	—	[12, 18]
—	—	—	1630 сл	—CO—CH=CH	"
—	—	—	1660 сл	CO—CH=CH, C=C в цикле CO	"
1665 ср	1670 сл	1670 сл	1670 сл	транс $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{C}, \quad \text{CO}-\text{CH}=\text{CH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	"
1690 ср	—	—	1690 с	—	"
1710 ср	—	1720 с	1710 с	CO в COOH	"
1730 с	—	—	1730 с	C—O в RCOOR ₁	"
1745 с	—	—	—	C—O	"
—	—	—	—	C—O в α-кето-эфире и в	[13]
—	1755 с	1755 с	—	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C} \\ \\ \text{O}-\text{OR}_1 \end{array}$	[14]
—	2380 сл	—	—	в окисленном олеате	[12]
—	—	—	2500—2700	$\begin{array}{c} \text{RC} \quad \text{CR} \\ \backslash \quad / \\ \text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{O}-\text{H} \cdots \text{O} \end{array}$	[12]
2850 с	2870 с	2870 с	2870 с	—CH ₃ , —CH ₂ —	[12]
2940 с	2940 с	2940 с	2940 с	—CH ₂ —	"

Полосы поглощения в ИК-спектре см ⁻¹					Литература
Масла А	Мет. эф. А- ν	Мет. эф. А-С ν	Масло В	Отношение	
2970 с	2970 с	2970 с	2970 с	=CH ₂ -	[12]
3010 с	3020 с	3020 с	3015 сл	-CH=CH-	"
—	3150 сл	3120 сл	—		[18]
3430 с	3450 ср	3450 ср	3470 сл	-OH, OH в O-OH	[12, 13]
3570 сл	3570 сл	3570 сл	—	OH в O-OH	"

Обозначения: С—сильная, сл—слабая, ср—средняя интенсивность.

лот изучались их физико-химические свойства и продукты окислительной деструкции.

На основании полученных данных нами сделан вывод, что зона с Rf 0,09 содержит смесь циклических перекисей и перэфиров, а зона с Rf 0,8 — смесь гидроперекисей C_{18:1}, C_{18:2} и моноены.

По данным ГЖХ, ТСХ и Б/Х, зона с Rf 0,5 (диены) содержит C_{18:2}. В ИК-спектре наблюдается поглощение изолированной транс-олефиновой связи (980 см⁻¹). Окисление JO₄⁻/MnO₄⁻ дало в дикарбоновой фракции глутаровую — (2%), пробковую — (1,6%) и азелаиновую — (96,4%) кислоты. В монокарбоновой фракции получены капроновая (84,7%), гептановая (6,3%), каприловая (3,9%) и каприновая (5,1%) кислоты. Наряду с обычной Δ 9,12—C_{18:2} в смеси диенов присутствуют Δ 5,10; Δ 8,10 и Δ 8,11-изомеры линолевой кислоты.

Смесь метиловых эфиров В-К разделялась по степени ненасыщенности препаративной ТСХ с добавкой 30% AgNO₃. Получено 6 зон с Rf 0; 0,09; 0,12; 0,3; 0,6 и 0,75. Первые 3 зоны (Rf 0; 0,09; 0,12), по данным ГЖХ, бумажной хроматографии (Б/Х) и окислительной деструкции, представляют собой продукты аутоокисления C_{18:1} и C_{18:2} различной степени полярности. Зона 6 содержит насыщенные кислоты C_{15:0}, C_{16:0} и C_{18:0}. Зона 4 (диены) содержит 13,6% неидентифицированных компонентов, C_{14:0}—1,2%, C_{16:2}—29,8%, C_{18:2}—55,4%. При деструктивном окислении получены: C_{6:0}—57,3%, C_{7:0}—4,1%, C_{8:0}—2,5%, C_{9:0}—15,6%, C_{10:0}—3,3%, C_{11:0}—17,2% (монокарбоновая фракция) и C_{12:0}—0,8%, C₅ ди—2,1%, C_{14:0}—1,1%, C₈ ди—3,2%, C_{16:0}—2,7%, C₉ ди—90,1%. Зона 4 не содержит окисленных продуктов. Сравнивая результаты анализов, можно сказать, что кроме обычной линолевой кислоты и ее трех изомеров (Δ 5,10—C_{18:2}, Δ 8,10—C_{18:2} и Δ 8,11—C_{18:2}), зона 4 содержит Δ 5—C_{16:1} и Δ 5,7—C_{16:2}-кислоты.

Зона 5 (насыщенные+моноены) содержит C_{15:0}—0,4%, C_{16:0}—67,5%, C_{16:1}—2,1%, C_{18:1}—30%. При окислительной деструкции получены в дикарбоновой фракции C_{15:0}—0,8%, C_{16:0}—70,9%, C₉ ди—20%, C₁₀ ди—0,5%, C_{18:0}—3,4%, C₁₁ ди—4,4%, в монокарбоновой: C_{7:0}—5,3%,

C_{8:0}—2,8%, C_{9:0}—87,5%, C_{10:0}—4,4%. Итак, в исходной смеси присутствуют $\Delta 8$ —C_{18:1}, $\Delta 9$ —C_{18:1}, $\Delta 10$ —C_{18:1}, $\Delta 11$ —C_{18:1} и $\Delta 9$ —C_{16:1}.

Кислоты с $\Delta 5$ ненасыщенностью найдены в маслах семян семейства Ranunculaceae, Compositae и др., в некоторых бактериальных липидах [19]. Предполагают, что $\Delta 5$, $\Delta 9$ и $\Delta 13$ -положение двойной связи в молекуле линолевой кислоты может иметь специальное значение в метаболизме полиненасыщенных кислот.

Трудно объяснить повышенная способность масла к аутоокислению. Можно предположить, что масло содержит катализатор аутоокисления жирных кислот. Известно, что в растениях содержатся различные вещества, являющиеся либо катализаторами, либо ингибиторами окисления [10], однако, природа и механизм действия этих соединений не определены. Таким образом установлено, что масло обладает повышенной скоростью свободнорадикального аутоокисления, а процесс аутоокисления на глубоких стадиях направлен на образование карбонильных производных и свободных кислот. В слабо окисленном масле, кроме обычных кислот, установлено присутствие 3-х изомеров линолевых кислот с $\Delta 5,10$ -, $\Delta 8,10$ - и $\Delta 8,11$ -положением двойной связи, а в глубокоокисленном масле 4-х изомеров олеиновой ($\Delta 8$ -, $\Delta 9$ -, $\Delta 10$ - и $\Delta 11$ -C_{18:1}), 2-х изомеров пальмитолеиновой ($\Delta 5$ - и $\Delta 9$ -C_{16:1}) и $\Delta 5,7$ -гексадекадиеновой кислот.

Институт фармакохимии им. И. Г. Кутателадзе
АН ГССР

Поступило 14.VI.1974

ვ. დალაქიშვილი, ს. გუსაკოვა, ე. ჯემბრელიძე

ახსნაური ხარისხირას ცხიმის განსაზღვრი ნაწილის შესწავლა

რ ე ზ ი მ ე

შესწავლილია აფხაზური ხარისხირას სუსტად და ღრმად დაქანგული ცხიმის განსაზღვრი ნაწილი.

თხელფენოვანი, გახსითხოვანი ქრომატოგრაფიული და ინფრაწითელი სპექტრული ანალიზების მონაცემების მიხედვით, სუსტად და ღრმად დაქანგულ ცხიმში ცხიმოვანი მჟავების შემცველობის მხრივ თვალსაჩინო განსხვავება შეიმჩნევა.

დადგენილია, რომ აფხაზური ხარისხირას ცხიმში მიმდინარეობს რადიკალების განთავისუფლების თვითდაქანგვის პროცესი ზექანგების, ჰიდროზექანგების, ხოლო უფრო ღრმა სტადიაში კეტონწარმოებულების და მათი დესტრუქციის პროდუქტების წარმოქმნით.

ინდივიდუალური ცხიმოვანი მჟავების გამოყოფა ტარდება Hg ორგანულ ნერთების სახით პრეპარატული თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიის მეთოდით.

ცხიმოვანი მჟავების დაქანგვის პროდუქტების შესწავლით გახსითხოვან ქრომატოგრაფიული მეთოდით სუსტად დაქანგულ ცხიმში, გარდა ნორმალური $\Delta 9$, 12-ლინოლის მჟავისა, იდენტიფიცირებულია ლინოლის მჟავას 3 იზომერი ($\Delta 5,10$ —; $\Delta 8,10$; $\Delta 8,11$ —); ღრმად დაქანგულ ცხიმში კი ოლეინის მჟავას 4 იზომერი ($\Delta 8$ —; $\Delta 9$ —; $\Delta 10$ —; $\Delta 11$ —). პალმიტოლენის მჟავას 2 იზომერი $\Delta 5$ —, $\Delta 9$ —, და $\Delta 5,0$ — ჰექსადეკადენის მჟავა.

STUDIES OF THE SAPONIFIED PART OF THE OIL OF
 HELLEBORUS ABCHASICUS A. BR.

Summary

The saponified part of weakly and deeply oxidized oil of roots and rhizome of *Helleborus abchasicus* has been studied.

It has been established by chromatographic and IR methods that the process of free radical autooxidation takes place in the *Helleborus abchasicus* oil, when adjacent C=C carbon atoms of an acid molecule enter the reaction with the air oxygen, forming hydroperoxides at the initial stages of oxidation and at deeper stages ketoderivatives of acids and the products of their destruction.

Using the method of preparative thin layer chromatography and gas—lipuid chromatography the products of oxidation of fatty acids have been studied. In a weakly oxidized oil, in addition to the normal $\Delta 9,12$ linoleic acid, the presence of isomers of linoleic acids with $\Delta 5,10$ —, $\Delta 8,10$ and $\Delta 8,11$ position of the double bond was established, while in deeply oxidized oil, four isomers of oleic acid $\Delta 8$ —, $\Delta 9$ —, $\Delta 10$ —and $\Delta 11$ —, two isomers of palmitic acid $\Delta 5$ —and $\Delta 9$ and $\Delta 5,7$ of hexadecadienoic acid were found.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Далакишвили Ц. М., Кемертелидзе Э. П., Растительные ресурсы, 5, 70 (1970).
2. Далакишвили, Ц. М., Кемертелидзе Э. П., Сообщения АН ГССР, 3 (1970).
3. Гусакова С. Д., Умаров А. У., Химия природных соединений, 1, 27, (1972).
4. Jattire P. H., Bailey R. A., Kortés M., Arch. of Bioch. and Bioph., 78, 319 (1958).
5. Шталь Э., Хроматография в тонких слоях, М., 177, 1965.
6. Аскман R. G., J. Am. Oil Chem. Soc., 40, 558, 1963.
7. Берчфильд Т., Сторре Э., Газовая хроматография в биохимии, М., 494, 1964.
8. Haken I. K., J. Chrom., 23,374 (1966).
9. Аскман R. G., Burgher R. D., J. Chrom., 11, 185 (1963).
10. Хавкинс Э. Д., Органические перекиси, их получение и реакции, М.-Л., 1964.
11. Holman R. T., Progr. in the chem. of Fats and other Lip. Y-9, 1971.
12. Иванов К. И., Промежуточные продукты и промежуточные реакции аутоокисления углеводов, М.-Л., 1949.
13. Беллами Л., Инфракрасные спектры сложных молекул, М., 1963.
14. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления. Под ред. Н. М. Эмануэля, М., 1969.
15. Holman R. T., Progr. in the chem. of Fats and other Lip. Y—2, 1954.
16. Фреeman N. K., J. Amer. Oil Chem. Soc., 45, 798 (1968).
17. Руководство по методам исследования, техническому контролю и учету производства в масложировой промышленности, Л., 1, 1967.
18. Mercuri O., Carraroni N. E., Brenner R. R., J. Amer. Oil. Chem. Soc., 41, 89 (1964).
19. O'Connor R. T., J. Amer. Oil. Chem. Soc., 33, 3 (1956).
20. Holman R. T., Progr. in the chem. of Fats and other Lip. Y-8, 1966.

УДК 542.952.6+547.56

Г. Ш. ПАПАВА, Н. А. МАЙСУРАДЗЕ, Л. В. ДУБРОВИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИАРИЛАТОВ С НОРБОРНАНОВОЙ ГРУППИРОВКОЙ В ЦЕПИ

В отличие от ранее исследованных полиарилатов [1], полиарилат на основе терефталевой кислоты и 4,4-(гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден)дифенола (полиарилат Б-VI) имеет объемную норборнановую группировку в мономерном звене. Целью настоящей работы являлось проследить влияние этой группировки на гидродинамические свойства этого полиарилата.

При исследовании зависимости вискозиметрических свойств полиарилатов от строения мономерного звена было замечено, что с увеличением размера боковой группы у центрального углеродного атома бисфенола зависимость характеристической вязкости от молекулярного веса ослабевает. С увеличением ΔM (ΔM — молекулярный вес замещенной группы у центрального углеродного атома бисфенола) уменьшается величина параметра «а» в уравнении Марка-Куна-Хаувинка [2].

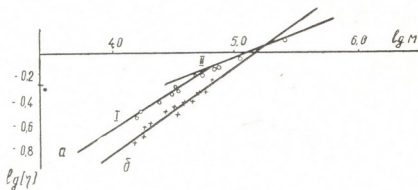


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости от молекулярного веса: а—полимер Б-VI, б—полимер Ф-2

Для сопоставления мы взяли уже исследованный полиарилат Ф-2 (полиарилат на основе хлорангидрида терефталевой кислоты и фенолфталеина), имеющий почти такую же по молекулярному весу боковую группу, но отличающуюся от норборнановой тем, что она имеет плоское строение.

Сравнивая значение параметров «а» уравнения Марка-Куна-Хаувинка (табл. 1), следует отметить, что у полимера Б-VI этот параметр несколько меньше.

Кроме того, в высокомолекулярной части на рис. 1 четко проявляется прямая II с наклоном «а»=0,43. Наличие двух участков на гра-

фике зависимости $\lg [\eta] \sim \lg M$ было отмечено ранее [1] и объяснено либо возможным разветвлением, либо изменением конформаций макромолекул.

Известно, что в той области молекулярных весов, где макромолекулярный клубок не является гауссовым, конформационные параметры непостоянны. Именно эту область непостоянства конформационных параметров, очевидно, и захватывают фракции исследованных полимеров (рис. 2). Следовательно, для оценки невозмущенных размеров в

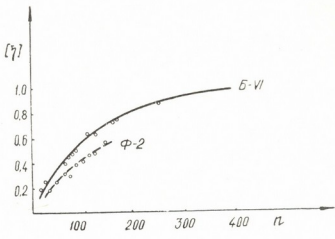
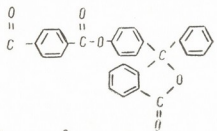
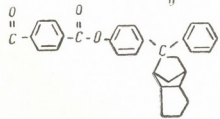


Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости от степени полимеризации

Таблица 1

Значения параметров уравнения Марка-Куна-Хаувинка и размеры сегментов полиарилатов

Повторяющееся звено полимера	M_0	Параметры уравнения Марка-Хаувинка		Статистический сегмент по Хирсту, Å	Гидродинамический диаметр, Å
		«а»*	K_{η}		
	448	0,70	$2,42 \cdot 10^{-4}$	30,0	2,7
	450	0,62 0,43**	$7,25 \cdot 10^{-4}$ $6,25 \cdot 10^{-3}$	32,3	5,8

* Растворитель—тетрахлорэтан

** В диапазоне молекулярных весов от 50000 до 250000

данном случае не применим метод Фиксмана-Штокмайера [3], более распространенный в настоящее время. Поэтому для оценки невозмущенных размеров для полиарилатов Б-VI и Ф-2 мы использовали уравнение Хирста (для персистентных цепей). Исходя из вискозиметрических данных, мы рассчитали размеры статистического сегмента Куна и гидродинамический диаметр по уравнению Хирста [4]:

$$\frac{M}{[\eta]} = \frac{1}{0,43 N_A} \cdot \left[\left(\frac{M_0}{lA} \right)^{3/2} \sqrt{M} + \left(2,3 \lg \frac{A}{d} - 1,6 \right) \left(\frac{M_0}{l} \right)^2 \frac{1}{A} \right],$$

где N_A —число Авогадро, l —контурная длина звена, d —эффективный гидродинамический диаметр звена, A —статистический сегмент Куна, M_0 —молекулярный вес звена, M —молекулярный вес полимера.

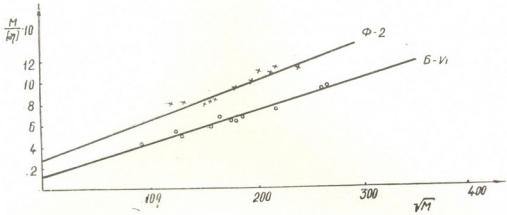


Рис. 3 Зависимость $\frac{M}{[\eta]} \sim \sqrt{M}$ (по уравнению Хирста)

Как видно из приведенных на рис. 3 и в табл. 1 результатов, размеры сегментов очень близки. На этом основании можно сделать вы-

Таблица 2

Результаты фракционирования полиарилата на основе хлорангидрида терефталевой кислоты и 4,4—(гексагидро-4, 7-метилениндан-5-илиден)-дифенола

фракции	W весовая доля	$[\eta]$ дл/гТХЭ	\bar{M}_n светорас.	\bar{M}_η
1	0,0754	0,204	8600	8500
2	0,0618	0,288	15.00	14900
3	0,03.2	0,314	—	17000
4	0,0509	0,324	16400	17900
5	0,0883	0,400	24100	22000
6	0,0.15	0,403	27400	25400
7	0,0860	0,463	30200	30700
8	0,0.82	0,475	31000	33100
9	0,0552	0,490	31700	34800
10	0,0626	0,510	34700	37100
11	0,0609	0,630	47200	52200
12	0,0439	0,640	52700	53500
13	0,0.69	0,725	67800	68100
14	0,0479	0,740	73700	71500
15	0,0444	0,880	107300	107000
16	0,0455	0,960	168000	131600
17	0,0223	1,000	—	144500
18	0,0525	1,260	2.6000	248700

$$[\eta] = 0,550; \Sigma W_i [\eta]_i = 0,556; \Sigma W_i \cdot M_i = 55200; M_n = 29100;$$

$$\bar{M}_w \text{ (светорассеяние)} = 42700; \frac{M_w}{M_n} = 1.9$$

вод, что на термодинамическую жесткость цепей полиарилатов больше
емность заместителей не оказывает существенного влияния.

В то же время более слабая зависимость $[\eta]$ от M в случае поли-
арилата Б-VI является косвенным указанием на большее гидродина-
мическое взаимодействие звеньев цепи в клубке.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полиарилат Б-VI был получен высокотемпературной поликонден-
сацией. Фракционирование образца полимера проводили методом рас-
пределения между жидкими фазами. Растворитель — смесь тетрахло-
рэтана и фенола в соотношении 3:1, осадитель — н-гептан, температу-
ра фракционирования $28 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Характеристические вязкости изме-

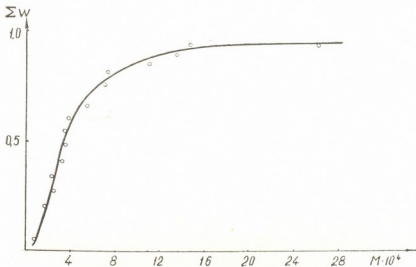


Рис. 4 Кривая молекулярного весового распределения
полиарилата Б-VI

ряли в капиллярном вискозиметре с «висячим» уровнем $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Ра-
створитель — тетрахлорэтан (ТХЭ). Молекулярные веса определяли
на фотогониодиффузомере фирмы «Sofica», растворитель — хлоро-
форм, инкремент показателя преломления $\frac{\Delta n}{\Delta C} = 0,163$. Результаты
фракционирования приведены в табл. 2 и на рис. 4.

Институт физической и органической химии
им. П. Г. Меликишвили АН ГССР

Поступило 19.VI.1974

ბ. პაპავა, ნ. მანისუბაძე, ლ. დუბაროვინა

ნორმირების უზრუნველყოფის უზრუნველყოფის კოორდინაციის კომიტეტის
თვისებების კვლევა

რეზიუმე

შესწავლილია ტერეფტალის მეთაის და 4,4-(ჰექსაჰიდრო-4,7-მეთილენი-
დან-5-ილიდენ) დიფენოლის საფუძველზე მიღებული პოლიარიალატის ჰიდრო-
დინამიკური თვისებები.

ვისკოზიმეტრული მონაცემებიდან გამომდინარე, გამოთვლილია კუნთის სტატისტიკური სეგმენტის ზომები და ჰიდროდინამიკური დიამეტრი ხირსტის განტოლების მიხედვით, აგრეთვე მარკ-კუნ-ხაუენის განტოლების «a» პარამეტრის მნიშვნელობა.

მიღებული შედეგების შედარებისას უკვე შესწავლილი ფენოლფტალეინის ბაზაზე მიღებული პოლიარილატის შესაბამის პარამეტრებთან. აღმოჩნდა, რომ საკვლევი პოლიარილატისათვის მარკ-კუნ-ხაუენის განტოლების «a» პარამეტრის მნიშვნელობა შედარებით მცირეა. ახლოსაა აგრეთვე სტატისტიკური სეგმენტის ზომები.

ამის საფუძველზე გაკეთებულია დასკვნა, რომ ბისფენოლის მოლეკულაში ცენტრალურ ნახშირბადის ატომთან ჩამნაცვლებლის მოცულობა არ ახდენს მნიშვნელოვან გავლენას პოლიარილატის ჯაჭვის ჰიდროდინამიკურ სიხისტეზე.

G. Sh. PAPAUA, N. A. MAISURADZE, L. V. DUBROVINA

STUDIES OF HYDRODYNAMICAL PROPERTIES OF POLYARYLATE WITH NORBORNAN GROUP IN THE CHAIN

Summary

Hydrodynamical properties of polyarylate were studied on the basis of terephthalic acid and 4,4—(hexahydro—4,7—methylene—indan—5—iliden) diphenol, containing voluminous norbornan group in the polymer chain. The purpose of the present work was to follow the influence of this group on hydrodynamical properties of polyarylate.

Proceeding from viscosimetric data, the dimensions of Kuhn statistical segment were calculated as well as the hydrodynamic diameter by Hirst equation, and values of the parameters «a» in the equation of Mark—Kuhn—Hawink.

At the comparison of the values of the parameters «a» of the equation of Mark—Kuhn—Hawink for polyarylate with a norbornan group in the polymer chain and polyarylate F—2 (polyarylate on the basis of terephthalic acid and phenolphthalein), it was found that this parameter for the studied polymer is somewhat smaller than for polyarylate F—2, the side phthalide group of which little differs from the norbornan group by its molecular weight, but unlike the latter has a flat structure.

The dimensions of the statistic Kuhn's segment are very close for the compared polymers. Therefore, a conclusion is made that three dimensional volume of substituents near the central carbon atom of biophenol, does not influence considerably the hydrodynamical rigidity of the chains of polyarylates. At the same time a weaker dependence of on is an indirect indication on larger hydrodynamical interactions of chain links in a coil.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Дубровина Л. В., Кандидатская диссертация, М., 1966.
2. Павлова, С. А., Докторская диссертация, М., 1970.
3. Stockmayer W. H., Fixman M., Y. Pol. Sci., c 1, 137 (1963).
4. Hearst J. E., J. Chem. Phys. 37, 2547 (1962). J. Chem. Phys. 38, 1062 (1963); J. Chem. Phys 40, 1506 (1964).



УДК 547.754.07

Д. Р. ЛАГИДЗЕ, Л. Я. ТАЛАКВАДЗЕ, Л. А. ЦУЛУКИДZE
Р. М. ЛАГИДZE

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ НОВЫХ ЖИРНОАРОМАТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ МЕЛАТОНИНА

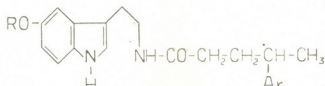
Среди различных производных важного биогенного амина—серотонина значительный интерес заслуживает N-ацетил-5-метокситриптамиин или мелатонин и его структурные аналоги. Имеются указания, что мелатонин, будучи гормоном шишковидной железы (эпифиза), проявляет различные фармакологические свойства [1—4]. Так, например, в процессе работы [5] было выявлено, что удаление шишковидной железы у некоторых животных вызывает ускорение роста трансплантированной меланомы и этот процесс можно предотвратить только путем внутримышечного введения определенных доз мелатонина. Таким образом было показано, что рост опухоли в данном случае обусловлен недостатком эндогенного мелатонина. Имеются также указания, что серотонин и мелатонин оказывают антагонистическое влияние на продуцирование альдостерона и кортикостерона, участвующих в регуляции обмена электролитов в тканях сердечно-сосудистой системы, и тем самым играют определенную роль в нейрогуморальной регуляции сосудистого тонуса [6]. Наконец, следует отметить, что в последнее время все большее внимание уделяется поиску новых соединений в области индолилалкиламинов, среди которых были обнаружены довольно эффективные радиопротекторы [7].

Исходя из вышесказанного, нам представлялось интересным осуществление синтеза некоторых новых производных 5-бензилокси- и 5-метокситриптамина на основе сравнительно мало изученной группы жирноароматических кислот.

В качестве исходных продуктов в данной работе были использованы ранее описанные нами γ -арилвалериановые кислоты [8]. Взаимодействием их хлорангидридов с 5-метилнокситриптамином и 5-бензилокситриптамином получены и охарактеризованы 12 новых соединений, которые могут быть рассмотрены как интересные структурные аналоги мелатонина.

Основные показатели синтезированных соединений даны в таблице 1.

В ИК-спектрах всех указанных соединений наблюдается характерная полоса поглощения для NH-группы индольного кольца в области 3380 см^{-1} . Полосы поглощения в области $1640\text{—}1660\text{ см}^{-1}$ и $1530\text{—}1560\text{ см}^{-1}$ характерны для амидной группы C=O (полосы поглощения амид I и амид II соответственно), а полоса поглощения в области 3250 см^{-1} указывает на присутствие NH-амидной группы.



ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СОЕДИНЕНИЙ /I-XII/

№	R	Ar	Выход %	t _{пл} °C	Вычислено, %			Брутто формула	Найдено, %		
					C	H	N		C	H	N
I	CH ₃	C ₆ H ₅	78	101-102	75,42	7,43	8,00	C ₂₂ H ₂₆ N ₂ O ₂	75,17	7,25	8,07
II	CH ₃	n-C ₃ H ₇	65	97-99	75,82	7,69	7,69	C ₂₃ H ₂₈ N ₂ O ₂	76,11	7,84	7,67
III	CH ₃	n-C ₂ H ₅	73	88-90	76,19	7,93	7,40	C ₂₄ H ₃₀ N ₂ O ₂	76,20	8,03	7,85
IV	CH ₃	n-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₃	61	МАСЛО	76,19	7,93	7,40	C ₂₄ H ₃₀ N ₂ O ₂	75,89	8,05	6,95
V	CH ₃	m-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₃	58	МАСЛО	76,19	7,93	7,40	C ₂₄ H ₃₀ N ₂ O ₂	75,92	7,92	7,26
VI	CH ₃	o-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₃	60	МАСЛО	76,19	7,93	7,40	C ₂₄ H ₃₀ N ₂ O ₂	75,98	7,69	7,08
VII	C ₆ H ₅ -CH ₂	C ₆ H ₅	81	112-113	78,87	7,04	6,57	C ₂₈ H ₃₀ N ₂ O ₂	78,60	7,05	6,97
VIII	C ₆ H ₅ -CH ₂	n-C ₃ H ₇	80	97-98	79,09	7,27	6,36	C ₂₉ H ₃₂ N ₂ O ₂	79,23	7,25	6,73
IX	C ₆ H ₅ -CH ₂	n-C ₂ H ₅	72	107-108	79,29	7,48	6,16	C ₃₀ H ₃₄ N ₂ O ₂	79,35	7,31	6,58
X	C ₆ H ₅ -CH ₂	n-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₃	62	МАСЛО	79,29	7,48	6,16	C ₃₀ H ₃₄ N ₂ O ₂	78,93	7,74	5,78
XI	C ₆ H ₅ -CH ₂	m-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₃	61	МАСЛО	79,29	7,48	6,16	C ₃₀ H ₃₄ N ₂ O ₂	78,98	7,40	6,22
XII	C ₆ H ₅ -CH ₂	o-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₃	59	МАСЛО	79,29	7,48	6,16	C ₃₀ H ₃₄ N ₂ O ₂	78,92	7,63	6,54

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры соединений снимали на спектрофотометре DS-301 (прессованные таблетки с KBr и для пленки маслообразных веществ между пластинками из NaCl).

Используемые в работе хлорангидриды γ -арилвалериановых кислот получали взаимодействием хлористого тионила с соответствующими кислотами: γ -фенилвалерилхлорид (т. кип. 90—91°/2 мм, n_D^{20} 1,5162, d_4^{20} 1,0923); γ -(*p*-толил)валерилхлорид (т. кип. 88—90°/1 мм, n_D^{20} 1,5151, d_4^{20} 1,0690); γ -(*p*-этилфенил)валерилхлорид (т. кип. 95—96°/1 мм, n_D^{20} 1,5170, d_4^{20} 1,0718); γ -(*o*-ксилил)валерилхлорид (т. кип. 94—95°/1 мм, n_D^{20} 1,5212, d_4^{20} 1,0630); γ -(*m*-ксилил)валерилхлорид (т. кип. 93—94°/1 мм, n_D^{20} 1,5198, d_4^{20} 1,0671) и γ -(*p*-ксилил)валерилхлорид (т. кип. 97—98°/1 мм, n_D^{20} 1,5183, d_4^{20} 1,0701).

5-метокситриптаmid γ -фенилвалериановой кислоты (I).

К смеси 1 г (0,005 М) 5-метокситриптамина (основание, с т. пл. 122°), 15 мл бензола и 8 мл 0,5N NaOH при комнатной температуре добавляли по каплям раствор 1,4 г (0,007 М) γ -фенилвалерилхлорида в 15 мл бензола. Затем смесь при непрерывном перемешивании нагревали до 80° в течение 40 минут. Охлажденную реакционную массу



подкисляли разбавленной соляной кислотой и продукт реакции извлекали хлороформом (3×50 мл). Объединенный хлороформный экстракт промывали водой, сушили над Na_2SO_4 и растворитель отгоняли. Остаток обрабатывали эфиром и образовавшуюся кристаллическую массу (т. пл. 100—101°) перекристаллизовывали из смеси бензола и петролейного эфира (1:1). Получено 1,3 г (I) с т. пл. 101—102°.

Соединения (II—VI) получали аналогично. Из них триптамиды о-, м- и п-ксилил γ -валериановых кислот (IV—VI) представляют собой маслообразные вещества, которые очищали в хроматографической колонке с Al_2O_3 (акт. II степ., элюент — эфир). Чистоту соединений проверяли тонкослойной хроматографией на Al_2O_3 (акт. II ст., растворитель — хлороформ).

5-бензилокситриптаид γ -фенилвалериановой кислоты (VII).

К смеси 1,5 г (0,005 M) 5-бензилокситриптамина (основание, с т. пл. 90°) в 20 мл бензола и 10 мл 0,5N NaOH добавляли раствор 1,75 г (0,0075 M) γ -фенилвалерилхлорида в 20 мл бензола. Реакцию проводили в условиях аналогичных синтезу соединения (I). Получено 2,3 г (VII) с т. пл. 109—110°. После перекристаллизации из смеси петролейного эфира и этилацетата (1:1) получено 2,32 г (VII) с т. пл. 112—113°.

Соединения (VIII—XII) получали аналогично продукту (VII). Из них триптамиды о-, м- и п-ксилил- γ -валериановых кислот (X—XII) представляют собой маслообразные вещества, которые очищали хроматографированием аналогично триптамидам (IV—VI).

Грузинский политехнический институт
им. В. И. Ленина.
Институт физической и органической
химии им. П. Г. Мелкишвили АН ГССР

Поступило 19.VI.1974

პ. ლალიძე, ლ. თალაკვაძე, ლ. წულუკიძე, რ. ლალიძე

მელატონინის ფორმირები ახალი ალიფატურ-არომატული ანალოგების სინთეზი

რეზიუმე

მნიშვნელოვანი ბიოგენური ამინის სეროტონინის სხვადასხვა წარმოებულებს შორის განსაკუთრებულ ყურადღებას იმსახურებს მელატონინი (N-აცეტილ-5-მეტოქსიტრიპტამინი), რომელიც ხასიათდება მთელი რიგი ფარმაკოლოგიური თვისებებით. ამის გამო უკანასკნელ ხანებში გაცხოველებული კვლევა-ძიება წარმოებს მელატონინის ახალი სტრუქტურული ანალოგების მისაღებად და მათი თვისებების შესწავლის მიმართულებით.

აღნიშნული მიზნით ჩვენს მიერ განხორციელებულია მელატონინის 12 ახალი ანალოგის სინთეზი, ჩვენს მიერ წინათ აღწერილი γ -არილვალერიანის მკვებების ქლორანჰიდრიდების ურთიერთქმედებით 5-მეტოქსიტრიპტამინთან. სინთეზირებული ნაერთების სტრუქტურები დადგენილია მათი ანალიზური მონაცემების და სპექტროსკოპული გამოკვლევების საფუძველზე.

SYNTHESIS OF SOME NEW ALIPHATIC-AROMATIC
 ANALOGS OF MELATONINE

Summary

Among different derivatives of most important biogenic amine serotonin, melatonin (N-acetyl-5-methoxytryptamine) is of special interest, it exhibits different pharmacological properties. Thus, for instance, intramuscular injections of certain doses of melatonin prevents in some animals tumor growth. There are also indications that melatonin and its analogs are successfully used in medicine as effective radioprotectors. In this connection, recently, vast search work is carried on in the field of synthesis and finding new structural analogs of melatonin with the purpose of studies of their biological activity.

Proceeding from the above-said, this paper gives the results of the synthesis of 12 new analogs of melatonin, by means of interaction of 5-methoxytryptamine with chloranhydride of γ -arylvalerian acids. The structure of all synthesized compounds is determined on the basis of the data of elemental analysis and spectroscopic studies.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Вигдорчик М. М., Оладько Р. П., Костюченко И. П., Суворов Н. Н., ДАН СССР, 193, 2 (1970).
2. Жеребченко П. Г., Суворов Н. Н., Мурашева В. С., Мед. радиологии, 27 (1961).
3. Жеребченко П. Г., Головчинская Е. С., Суворов Н. Н., Тезисы докл. Ин-та экспериментальной патологии и терапии АМН СССР по проблеме «Острая лучевая болезнь и ее отдаленные последствия», Сухуми, 10 (1960).
4. Горелова Н. В., Шашков В. С., Васин М. В., Суворов Н. Н., Антипов В. В., Саксонов П. П., Радиобиология, 10, 5, 758 (1970).
5. Cancer Research, 33, 11, 2830 (1973).
6. Громова Е. А., Краус М. К., Кшечек Ю. И., Труды Ин-та нормальной и патологической физиологии АМН СССР, X, 5-6, 1967.
7. Жеребченко П. Г., Противолучевые свойства индолилалкиламинов, М., «Атомиздат», 1971.
8. Лагидзе Д. Р., Санникидзе Н. С., Малацидзе Ю. Л., Сообщения АН ГССР, 57, 2, 333 (1970).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 54.544

Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ, О. С. БАНАХ, Г. В. ЦИЦИШВИЛИ

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТОВ ТИПА У, С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Адсорбционно-хроматографические свойства цеолитов зависят как от типа цеолита, так и от природы, степени замещения и распределения катионов по участкам кристаллической решетки [1—5]. В литературе отсутствуют полные данные, относящиеся к цеолитам типа У, содержащим катионы щелочных металлов. Представляет интерес изучение образцов с высокой степенью замещения, так как у них следует ожидать заселения самых доступных S_{III} и S_{II} — позиций элементарной ячейки различными по природе катионами, которые смогут оказывать специфическое действие на адсорбируемые молекулы.

В работе был использован кристаллический цеолит NaУ-II-1298 (ГОб ВНИИ НП). Состав дегидратированного образца выражался формулой: $0,96 Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4,55SiO_2$. Из него путем ионного обмена получены образцы, содержащие высокие количества замещенного катиона щелочного металла, которые таблетировались прессованием и после нагревания и измельчения переводились в гранулы (1—0,5 мм). Их характеристики приведены в табл. 1.

Плотность гранул определялась пикнометрически при 20°C, а пористость рассчитывалась как отношение общего объема пор [6], найденного по адсорбции паров воды, к объему гранул в гидратированном виде.

Хроматографические свойства цеолитов изучались в колонках (длиной 1 м, внутр. диаметр 3 мм) хроматографа «Цвет-4» после активации гранул при 300°C в токе газа-носителя (Ar, He) в течение трех часов с использованием детектора по теплопроводности для регистрации газовых пиков в интервале от 0° до 300°C. На протяжении всех опытов поддерживалась постоянная скорость газа-носителя — 50 мл/мин.

Таблица 1

Характеристика образцов цеолитов

Обозначение образцов	Степень замещения Na ⁺ (вес. %)	Плотность гранул, г/см ³		Пористость, %
		гидратирован.	дегидратиров.	
LiУ	86,3	1,90	2,67	47,0
NaУ	100,0	1,94	2,72	45,7
KУ	97,6	1,95	2,82	40,4
RbУ	82,0	2,18	2,93	39,0
CsУ	73,0	2,34	3,18	38,5

Были вычислены удерживаемые объемы V_v , рассчитанные на единицу объема дегидратированного цеолита. Для насыщенных углеводородов величины V_v оказались почти в прямой зависимости от поляризуемости катионов в кристалле (рис. 1) вследствие возрастания дисперсионных и поляризационных взаимодействий. Для CO и частично для C_2H_4 , как и следовало ожидать по аналогии с цеолитами типа X [4], объемы V_v несколько уменьшаются при переходе к более крупным катионам. Объемы удерживания олефинов C_3-C_4 на цеолитах типа Y, в отличие от цеолитов типа X, повышаются при переходе от литиевых к цезиевым формам, причем это повышение пропорционально длине углеводородного звена в молекуле олефина, усиливающего взаимодействие с более крупными катионами (табл. 2). Заметно заниженные объемы V_v для N_2 , CO и олефинов на образце LiY по сравнению с NaY обусловлены, по-видимому, тем, что литиевый цеолит содержит частично водородную форму, ухудшающую его хроматографические свойства.

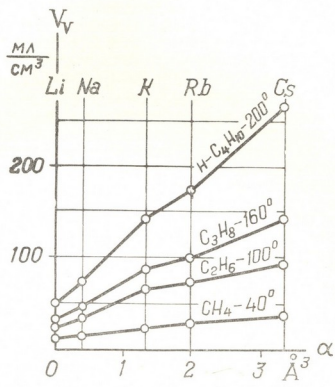


Рис. 1. Влияние поляризуемости (α) катионов на удерживаемые объемы V_v алканов

Природа катиона и температура сильно влияют на характер разделения, что хорошо видно на примере смесей CO—CH₄, C₂H₄—C₃H₈ и C₃H₆—C₄H₁₀. На цеолитах CsY, RbY, KY все эти газы полностью разделяются в указанной последовательности выхода пиков, за исключением смеси CO—CH₄, которая неразделима лишь на образце KY (рис. 2). Вследствие повышенного сродства небольших катионов (Li⁺, Na⁺) к молекулам, содержащим π -связи, при низких температурах наблюдается обратный порядок проявления этих компонентов из колонки, заполненной гранулами LiY или NaY. С ростом температуры на этих цеолитах ухудшается разделение упомянутых смесей, потом же

Удерживаемые объёмы V_r (мл/см³)

$t^{\circ}, ^{\circ}\text{C}$:	40		160		200		бутилен (260°)			
	исследуемое соединение									
цеолит	O ₂	N ₂	CO	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₁₀	i—	α—	цис—	транс—
Li Y	3,8	7,7	24,1	27,8	49,2	49,2	57,4	42,1	42,7	41,8
NaY	4,0	9,8	28,2	40,3	86,3	73,1	87,9	73,2	81,2	63,8
KY	5,1	9,6	21,1	35,3	83,5	141,7	87,1	81,2	83,5	80,3
RbY	5,3	9,4	20,0	36,7	95,9	176,0	111,3	93,9	105,0	101,3
CsY	5,7	9,1	19,1	48,1	137,3	266,0	157,2	125,9	154,2	143,4

они становятся неразделимыми, после чего может наступить инверсия порядка элюирования компонентов, как это показано на рис. 3 с помощью коэффициента δ [7] для неполного разделения смеси C₂H₄ — C₃H₈. Наличие катионов K⁺, Rb⁺, и Cs⁺ сильно улучшает разделение этой смеси, причём коэффициент полного разделения K_1 [8] практически прямолинейно повышается с уменьшением температуры колонки. Эти катионы повышают также критерий селективности разделения K_c [9] для большинства смесей (табл. 3).

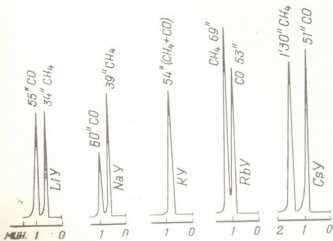


Рис. 2. Хроматограммы разделения смеси CO—CH₄ на цеолитах (температура колонок 40°С), газ—носитель Ar для LiY, NaY, KY и He для RbY, CsY

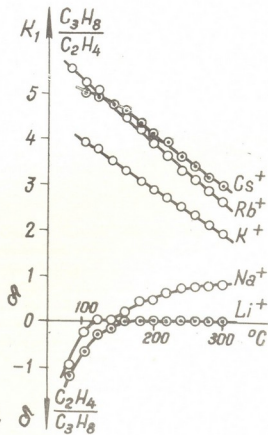


Рис. 3. Зависимость коэффициентов разделения (K_1 и δ) смеси C₂H₄—C₃H₈ от температуры и природы катионов на цеолите типа Y

Компонент смеси, записанный первым, раньше покидает хроматографическую колонку, а знак минус обозначает изменение указанной последовательности на обратную.

На цеолитах типа Y, содержащих катионы Cs⁺, оказалось возможным разделять изомеры бутана, которые различаются положением двойной связи в молекуле.

Таблица 3

Бинарная смесь	°C	Образцы				
		LiY	NaY	KY	RbY	CsY
O ₂ -N ₂	40	0,332	0,419	0,321	0,270	0,226
CO-CH ₄	40	-0,314	-0,245	0,054	0,137	0,328
C ₂ H ₄ -C ₃ H ₈	160	-0,076	0,066	0,432	0,457	0,497
C ₃ H ₆ -C ₄ H ₁₀	200	-0,027	-0,075	0,266	0,297	0,319
C ₂ H ₆ -C ₂ H ₄	120	0,639	0,684	0,362	0,339	0,390
C ₂ H ₄ -C ₃ H ₆	200	0,593	0,664	0,691	0,670	0,783
CH ₄ -C ₂ H ₆	60	0,767	0,787	0,757	0,855	0,854
C ₂ H ₆ -C ₃ H ₈	140	0,603	0,646	0,685	0,694	0,738

По хроматографическим данным нами рассчитаны [8] также теплоты адсорбции, которые возрастают для алканов по мере утяжеления катиона (табл. 4).

Таблица 4

цеолит	исследуемое соединение											
	CH ₄	CO	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	бутан					
							н-	изо-	изо-	α-	цис-	транс-
LiY	4,1	5,9	5,8	8,8	7,3	10,6	8,7	8,6	12,6	11,6	12,1	11,1
NaY	4,3	5,7	6,1	8,7	7,8	10,3	9,2	9,1	12,0	11,0	11,9	11,0
KY	4,6	4,9	6,8	7,9	8,6	10,2	10,3	10,2	11,7	11,6	11,4	11,6
RbY	5,0	5,2	7,1	8,3	9,3	9,8	10,4	10,5	11,7	11,7	11,4	11,7
CsY	5,5	5,3	7,7	8,7	9,4	11,1	11,6	11,7	13,4	13,0	12,7	13,2

Сопоставление объемов удерживания, критериев селективности и теплот адсорбции газов на цеолитах типа Y с соответствующими данными [4] для типа X показывает, что катионы Li⁺ и Na⁺ в цеолитах типа Y проявляют меньшую селективность к молекулам CO и олефинов, чем в цеолитах типа X. Это является следствием уменьшения силы адсорбционного поля, создаваемого катионами небольших радиусов в полостях [10] цеолитов типа Y, которые, в отличие от типа X, содержат меньше этих катионов в элементарной ячейке.

Институт физической и органической химии
им. П. Меликишвили АН ГССР

Поступило 3.VI.1974

თ. ანდრონიკაშვილი, მ. ბანახი, ზ. ციციშვილი

მაღალი ჩანაცვლების მონა ტუბი მატალა კათიონების უმცველი Y ტიპის
ცეოლითების კრომატოგრაფიული თვისებები

რეზიუმე

მოზადებულია Y ტიპის ცეოლითის ნიმუშები Na-ის კათიონის ტუტე მეტალბით მაღალი ჩანაცვლების ხარისხით. დადგენილია აღნიშნული ნიმუშების სიმკვრივე ჰიდრატირებულ და დეჰიდრატირებულ მდგომარეობაში და აგრეთვე ცეოლითების გრანულების საერთო ფორიანობა.

უანგბადის, აზოტის, ნახშირჟანგისა და C_1-C_4 ნახშირწყალბადების შემცველ აირთა მოდელური ნარევის გამოყენებით შესწავლილია მიღებული ნიმუშების ქრომატოგრაფიული თვისებები. სვეტის სიგრძე შეადგენდა ერთ მეტრს, შიგა დიამეტრი — 3 მმ-ს, სორბენტის გრანულების ზომა—1—0,5 მმ-ს. აირბატარებლად გამოყენებული იყო ჰელიუმი ან არგონი. აირმატარებლის სიჩქარე შეადგენდა 50 მლ/წთ.

ნაჩვენებია, რომ მეთან-ნახშირჟანგის ბინარული ნარევი იყოფა ნატრიუმისა და ლითიუმის შემცველ ფორმებზე. რუბიდიუმისა და ცეზიუმის. კათიონებით გამდიდრებულ ცეოლითებზე ასევე ხდება ამ ნარევის დაყოფა, მაგრამ იცვლება კომპონენტების ელუირების მიმდევრობა.

X და Y ტიპის ცეოლითებზე მიღებული ექსპერიმენტული შედეგების შედარებამ ვეჩვენა, რომ ელემენტარულ უჯრედში ჩანაცვლებული კათიონების ბუნება და მათი განაწილება დიდ გავლენას ახდენს შესწავლილი მოდელური ნარევის დაყოფის ხასიათზე.

T. G. ANDRONIKASHVILI, O. S. BANAKH, G. V. TSITSISHVILI

CHROMATOGRAPHIC PROPERTIES OF TYPE Y ZEOLITES WITH HIGH CONTENT OF CATIONS OF ALKALI METALS

Summary

Taking the zeolite NaY, samples were obtained in which sodium is replaced by cations of alkali metals (Li-86.3; K-97.6; Rb-82; Cs-73%). Densities in hydrated and dehydrated states and total porosity were determined for the sample granules.

Chromatographic properties of these samples were studied in packed columns of chromatograph „Tsvet—4“ using the gases O_2 , N_2 , CO and hydrocarbons C_1-C_4 . It was found that retention volumes V_r and adsorption heat are increased for alkanes proportionally to polarizability of cations. The values of V_r for CO are decreased and for olefine C_3-C_4 are increased according to the length of the molecule chain at an increase of the cation radius. The data obtained for zeolites of Type X and Y are compared. Chromatograms of separation of the mixture CH_4-CO on LiY and NaY are given, this mixture is unseparable on KY, while on zeolite RbY and CsY one observes inversion of elution sequence for these components.

A possibility of separation of butylene isomers on CaY is shown.

The predominant influence of the nature and population of cations per unit cell of Type Y zeolites on the character of separation is confirmed for the hydrocarbon mixtures under studies.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Habgood H. W., Can. J. Chem., **42**, 10, 2340 (1964).
2. Sherry H. S., J. Phys. Chem., **70**, 4, 1158 (1966).
3. Андроникашвили Т. Г., Цицишвили Г. В., Сабелашвили Ш. Д., Сообщения АН СССР, **56**, 1, 113 (1969).
4. Tsitsishvili G. V., Andronikashvili T. G., J. Chromatogr., **58**, 1, 39 (1971).



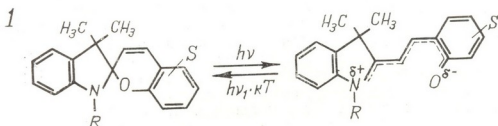
5. Андроникашвили Т. Г., Атурян М. М., Цицишвили Г. В., Савишвили Ш. Д., Адсорбционные, хроматографические и каталитические свойства цеолитов. Тбилиси, «Мецниереба», 1972, 133.
6. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии (под ред. А. В. Киселева и В. П. Древинга), М., изд. МГУ, 1973, 225.
7. Struppe H. G., Symp I., Über Gaschromatogr., DDR, Berlin, Akademie-Verlag, 1968, 28.
8. Туркельтауб Н. М., Жуховицкий А. А., Газовая хроматография, М., изд. АН СССР, 1960, 144.
9. Жуховицкий А. А., Тр. III Всесоюзн. конф. по газ. хроматографии, М., изд. «Наука», 1964, 6.
10. Egerton T. A., Stone F. S., J. Colloid and Interface Sci., **38**, 1, 195 (1972).

УДК 543.42

К. Г. ДЖАПАРИДZE, И. Я. ПАВЛЕНИШВИЛИ

ИК-СПЕКТРЫ И НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ ОКРАШЕННОЙ ФОРМЫ СПИРОХРОМЕНОВ

Спирохромены являются одним из интереснейших классов фотохромных соединений. Многочисленные исследования этих соединений показали, что процесс фотоокрашивания спирохроменов происходит вследствие раскрытия пиранового цикла по $C_{\text{спиро}}-O$ связи и последующей копланаризации молекулы:

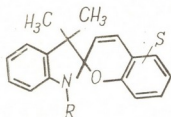


В настоящее время информация об обратимом цветоизменении спирохроменов получена, в основном, с помощью электронных спектров. При исследовании другими методами различий между окрашенной и неокрашенной формами одного и того же вещества не наблюдалось. Однако естественно предположить, что фотопревращение с разрывом пиранового цикла должно сказаться также на ИК-спектрах. Трудности эксперимента были обусловлены отсутствием возможности получения растворов большой концентрации и с относительно высокой скоростью обесцвечивания окрашенных форм. Константа скорости «лучших» спирохроменов при комнатной температуре составляет $10^{-2}-10^{-3}$ сек $^{-1}$ [1—3], из-за чего зафиксировать ИК-спектры окрашенной формы спирохроменов не удастся. Нам удалось синтезировать спирохромены с длинными алкильными радикалами (с числом атомов от 3 до 10), которые, наряду с хорошей растворимостью, обладают фотохромными свойствами в кристаллах и аморфном состоянии [4].

Это сыграло решающую роль при исследовании обратимых изменений ИК-спектров при фотохромном процессе, т. к. по сравнению с растворами процесс обесцвечивания фотоокрашенной формы спирохромена в конденсированной фазе идет на 2—3 порядка медленнее [5], что вполне достаточно для получения спектров.

Нами проведено исследование ИК-спектров спирохроменов индолинового ряда с общей формулой:

2



где R — алкил нормального строения от C₁ до C₁₀, S — заместители. Измерение ИК-спектров проводилось в различных условиях (растворы в CCl₄, пасты в вазелиновом масле, расплавы) на спектрометре UR-10.

Сопоставление ИК-спектров неокрашенных форм спирохромонов показывает, что заместители мало влияют на их характер. На основании исследования спектров большого количества неокрашенных форм незамещенных и некоторых монозамещенных индолинспирохромонов даны отнесения некоторых полос [6]. Однако ценную информацию о строении и фотохромном поведении дают данные по ИК-спектрам 6-нитро- и 6-нитро-8-метоксизамещенных спирохромонов. Наличие фотохромных свойств в кристаллическом состоянии у этих соединений дает возможность изучить фотохромный процесс для образца в виде пасты в вазелиновом масле. В этом случае количество окрашенной формы спирохромена оказалось достаточным для обнаружения разности в ИК-спектрах окрашенной и неокрашенной форм.

Исследование фотохромного процесса проводилось следующим образом: снимали спектр конкретного соединения в вазелиновом масле, затем образец окрашивали УФ лучами и снимали спектр окрашенной формы. Обесцвечивание производилось освещением образца видимым светом. После обесцвечивания образца спектр снимали снова. Эффекты при этом закономерно повторялись.

Вышесказанное иллюстрируется рис. 1, на котором приводится спектр 6-нитро-2Н-хромен-2-спиро-2-N-амил-3',3'-диметилиндолина в вазелиновом масле до и после освещения УФ-лучами.

Как видно из сравнения спектров неокрашенных и окрашенных форм индолинспирохромонов, при фотохромном процессе наблюдаются обратимые изменения. Так, связь С—О в неокрашенной форме характеризуется полосой при 960—940 см⁻¹, в окрашенной она смещается к 1210—1230 см⁻¹. Увеличение частоты колебания С—О связи при замыкании пиранового цикла спирохромена указывает на увеличение кратности этой связи. Однако, если принять во внимание величину частоты этой группы, которая должна быть в хиноидной структуре спирохромена (1700—1750 см⁻¹), то станет очевидным, что связь C_{ар}—О ближе к простой, чем к двойной. Аналогичная картина наблюдается в ароматических N-окисях, в которых нет возможности образования N=O связи (ν_s N=O=1640 см⁻¹), частота связи N⁺—O⁻ равна 1235—1250 см⁻¹, тогда как соединения типа R₃N—O поглощают при 950 см⁻¹. Хотя аналогия между группами (C_{ар}...O и N⁺...O⁻) из-за их разного характера не может быть далеко идущей, однако, некоторые общие штрихи у этих связей, безусловно, имеются.

Особый интерес для выяснения деталей строения окрашенной формы спирохромонов представляют динитропроизводные и бромнитропроизводные соединения. Сильное влияние электроноакцепторных групп NO₂, NO₂ и NO₂ Br обуславливает кристаллизацию соответству-

ющих индолиноспирохроменов в окрашенном состоянии. Растворы этих соединений также интенсивно окрашены, поэтому они являются прекрасными объектами для исследования ИК-спектров окрашенной формы. ИК-спектры этих соединений в пасте с вазелиновым маслом или в виде охлажденных расплавов являются «чистыми» спектрами окрашенного состояния. Эти спектры аналогичны спектрам фотохимически окрашенных форм спирохроменов. Если к этому добавить и

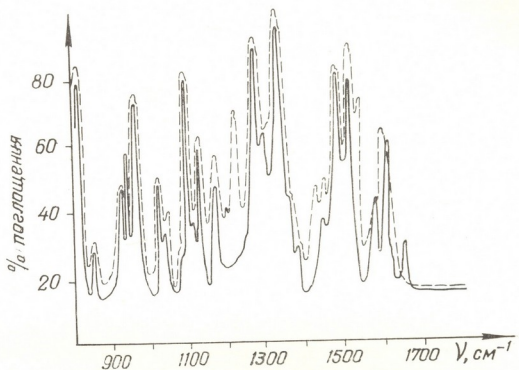


Рис. 1. ИК-спектр 6-нитро-2Н-хромен-2-спиро-2-N-амил-3',3'-диметилиндолина в вазелиновом масле. — до освещения; — — — после освещения УФ лучами

то, что есть возможность фотохимически обратимого обесцвечивания растворов динитрозамещенных индолиноспирохроменов, станет очевидной их важность в качестве объектов для наиболее полной и точной характеристики ИК-спектров окрашенного и бесцветного состояния спирохроменов.

ИК-спектр динитропроизводных спирохроменов дает убедительное подтверждение данным, полученным при исследовании окрашенных и неокрашенных форм нитро- и нитрометоксипроизводных соединений. На рис. 2 приводится ИК-спектр охлажденного расплава 6,8-динитро-2Н-хромен-2-спиро-2-N-бутил-3',3'-диметилиндолина.

В ИК-спектре окрашенного состояния рельефно проявляются характерные отличия, наблюдаемые при фотохимическом окрашивании нитро- и нитрометоксипроизводных спирохроменов. В области 1550—1700 см^{-1} наблюдается только одна полоса поглощения при 1615—1625 см^{-1} , тогда как в неокрашенных спирохроменах в этой области наблюдается три полосы. Полосы при 1210—1220 см^{-1} и 1420—1435 см^{-1} очень интенсивны. В области 1515—1550 см^{-1} , наряду с полосой 1515—1530 см^{-1} , характерной для $\text{C}_{\text{ар}}-\text{NO}_2$ группировки, появляется полоса при 1530—1550 см^{-1} . Эта полоса наблюдалась Шиле и Арнольдом [7] в ИК-спектре перхлоратов и относилась к $\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}$ связи. Однако легко убедиться, что в таких солях протон присоединяется к атому фенатного

кислорода, давая группировку $C_{ар}-OH$, где, естественно, частота связи $C_{ар}-O$ не может быть столь высокой. По всей вероятности, это частота C^2-C^3 связи в сопряженной системе молекулы открытой формы спирохроменов.

С целью сравнения ИК-спектров динитропроизводных спирохроменов в окрашенном и бесцветном состояниях мы воспользовались свойством этих веществ обратимо обесцвечиваться при экспонировании в видимых лучах. В твердом состоянии эти соединения не фотохромны, однако, их растворы в хлороформе легко обесцвечиваются.

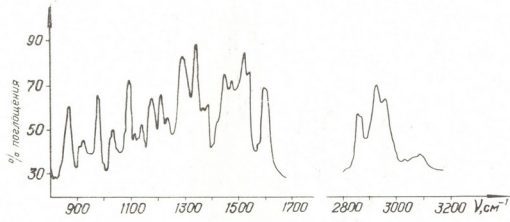


Рис. 2. ИК-спектр 6,8-динитро-2Н-хромен-2-спиро-2-N-бутил-3',3'-диметилиндолина в расплаве

Обесцвечивание сопровождается изменением ИК-спектра — появляется полоса поглощения при 1580 и 1650 см^{-1} и исчезает поглощение при 1210 см^{-1} (рис. 3). Через несколько часов окраска вновь появляется и восстанавливается первоначальный спектр.

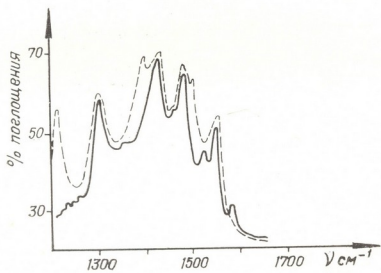
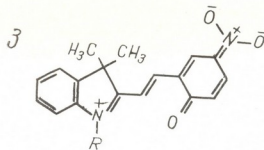


Рис. 3. ИК-спектр 6-нитро-8-бром-2Н-хромен-2-спиро-2-N-пропил-3',3'-диметилиндолина в хлороформе.
— неокрашенная форма;
--- окрашенная форма

Мы старались найти смещение какой-либо полосы в ИК-спектрах окрашенной формы спирохроменов в зависимости от агрегатного со-

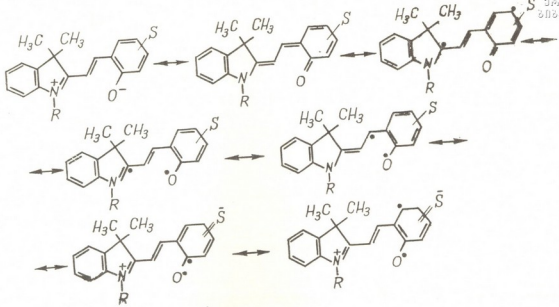
стояния, полярности растворителя и характера заместителя во всем диапазоне, где наблюдаются изменения в спектре при переходе от неокрашенного к окрашенному состоянию. Однако существенных смещений нам не удалось обнаружить. Небольшие смещения имеют место вблизи 1210—1220 см^{-1} . Наблюдается определенная тенденция к уменьшению частоты $\nu_{\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}}$ связи с увеличением электроакцепторных свойств заместителя в хромоновой части спирохромонов. Например, частота колебания для 6,8-динитропроизводных соединений в окрашенном состоянии составляет 1205—1210 см^{-1} , тогда как для 6-нитропроизводных она равна 1220 см^{-1} , а для 6-нитро-8-метоксизамещенных спиранов — 1220—1225 см^{-1} . Основываясь на существующем представлении об окрашенном состоянии, которое предполагает суперпозицию двух канонических предельных структур-цвиттерийонного и хиноидного, частота колебания $\text{C}=\text{O}$ связи должна возрастать, а не уменьшаться с увеличением электроакцепторных свойств заместителей в хромоновой части молекулы. Соли спирохромонов со щелочами должны содержать максимально ионизированный фенантный ион (по сравнению с открытой формой тех же хромонов). В солях происходит гипсохромный сдвиг этой полосы на 10—15 см^{-1} . В этом случае направление сдвига совпадает с принятым представлением о строении открытой формы спиранов. Доказательством максимальной ионизации фенантного иона может служить уменьшение частоты, связанной с NO_2 -группой, от 1520 до 1510 см^{-1} (соль), в которой кратность связи $\text{N}=\text{O}$ уменьшается вследствие сосредоточения отрицательного заряда на атомах кислорода. В таком случае ясно, что вес нижеследующей структуры повышается:



ИК-спектры индолиновых спирохромонов с кислотами нам не удалось зафиксировать. Эти вещества после обработки хлористым водородом дают такой же спектр, как и исходные вещества. Поэтому судить о частоте колебания $\nu_{\text{C}_{\text{ар}}-\text{OH}}$, которая могла бы дать ценную информацию о смещении интересующей нас частоты, мы не можем.

На основании вышеприведенных фактов можно прийти к заключению, что связь $\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}$ в окрашенных спирохромомах гораздо ближе к простой, чем к двойной. Однако указанные данные говорят о том, что с увеличением электроакцепторных свойств заместителей электронная плотность уменьшается не только на атоме кислорода, но и на $\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}$ связи. Это равносильно утверждению, что в динитропроизводных спиранах вес бирадикальных состояний увеличивается по сравнению с незамещенными или монозамещенными веществами. Таким образом, «окрашенная» молекула должна описываться суперпозицией не только цвиттерийонной и хиноидной, но и бирадикальных структур:

4



Несмотря на необычность, такое представление биполярной молекулы с «размазанным» зарядом неспаренных электронов объясняет не только данные ИК-спектров, но и фотохимическое и химическое поведение спирохроменов: чем электроотрицательнее заместители S, тем меньше фотохимическая и химическая стабильность спирохроменов.

Если вышеприведенная схема правильно отражает действительность, то $\nu_{C \equiv N}$ должна повышаться с увеличением электроотрицательности заместителей, что наблюдается в спектрах соответствующих веществ: величина $\nu_{C \equiv N}$ для нитрозамещенных спирохроменов составляет 1425 см^{-1} , а для динитрозамещенных -- 1435 см^{-1} .

По той же причине частота колебания в области $1605\text{--}1620 \text{ см}^{-1}$, соответствующая центральной $C \equiv C$ связи, должна быть максимальной в динитропроизводных соединениях.

Экспериментальные значения ν_{C-C} в этой области таковы: 1605 см^{-1} для нитропроизводных и 1615 см^{-1} для динитропроизводных спирохроменов, что находится в полном согласии с вышеприведенной схемой.

Институт кибернетики АН ГССР

Поступило 31.V.1974

ბ. ჯაფარიძე, ი. შავლენიშვილი

ინფრაწითელი სპექტრები და სპიროქრომების უფერო ფორმის მოლეკულის ალანგობის ფორმირების საკითხი

რეზიუმე

ჩვენს მიერ შესწავლილია ინდოლისის რიგის ზოგიერთი სპიროქრომენების ინფრაწითელი სპექტრები.

ეს ნაერთები ფოტოქრომულ თვისებებს ამქადავენებენ როგორც ხსნარებში, ასევე კრისტალურ და ამორფულ მდგომარეობაში. გადაღებულია სპიროქრომენების როგორც შეუფერავი, ასევე შეფერილი ფორმის სპექტრები.

სპიროქრომენების შეუფერავი და შეფერილი ფორმის ინფრაწითელი სპექტრების შედარება გვიჩვენებს, რომ ფოტოქრომული პროცესის დროს ინფრაწითელ სპექტრში დაიკვირება შექცევადი ცვლილებები. ასე, მაგალითად, იზრდება $C=O$ ბმის შესაბამისი სიხშირე, რაც მიუთითებს ამ ბმის რიგის გაზრდაზე.

$C^2=C^3$ ბმის სიხშირე ინაცვლებს მცირე სიხშირეებისაკენ, იზრდება აგრეთვე $C-N$ ბმის სიხშირე. სპიროქრომენის ქრომენულ ნაწილში ჩამნაცვლებლის ელექტრონულ აქცეპტორული ხასიათის გაზრდასთან ერთად მცირდება $C_{ar}-O$ ბმის სიხშირე, რაც მიუთითებს იმაზე, რომ ელექტრონული სიმკვრივე მცირდება არა მარტო ქანგბადის ატომზე, არამედ $C_{ar}-O$ კავშირზედაც.

ბრომნიტრო- და დინიტროჩანაცვლებული სპიროქრომენების შეფერილი ხსნარების ფოტოქრომული გაუფერულების შექცევადი პროცესის შესწავლამ დაადასტურა მიღებული შედეგები.

მიღებულ ექსპერიმენტულ შედეგების საფუძველზე გაკეთებულია დასკვნა, რომ „შეფერილი“ მოლეკულა წარმოადგენს არა მარტო ცვიტერიონული და ქინოიდური ფორმების სუპერპოზიციას, არამედ ბირადიკალური სტრუქტურებისასაც.

K. G. JAPARIDZE, I. Ya. PAVLENISHVILI
IR—SPECTRA AND SOME PROBLEMS OF STRUCTURE OF
SPIROCHROMENE COLOURED FORM

Summary

IR—spectra of indolino—spirochromenes were studied.

These compounds show photochromic properties both in solutions and in crystals and amorphous state. That made possible to study spectra of both colourless and coloured forms of these compounds.

The comparison of IR—spectra of coloured and colourless forms of spirochromenes shows that at photochromic process reversible changes are observed. The frequency of $C-O$ bond vibrations is increased showing an increase of multiplicity of this bond. The frequency of $C^2=C^3$ bond is decreased. The frequency of $C-N$ bond vibration is increased. A certain trend is observed to a decrease of the frequency of $C_{ar}-O$ bond with an increase of electronoacceptor properties of substituent in the chromene part of spirochromene, that says about a decrease of the electron density not only on oxygen atom, but on the $C_{ar}-O$ bond as well.

Studies of reversible changes at the photochromic cycle (decoloration—coloration) of dinitro—and bromo-nitro substituted indolino—spirochromenes confirm the obtained data.

A conclusion is made, on the basis of the obtained data, that a “coloured” molecule is described by superposition of not only zwitterion and quinoid structures, but also of biradical one.

ლიტერატურა—ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. R. Gautron, докт. дисс., Страсбург, 1967.
2. R. Gautron, Bull. Soc. Chem. Fr., 2237, 3190, 3200, (1968).
3. R. Gautron, Bull. Soc. Chem. Fr., 4235, (1970).
4. К. Г. Джапаридзе, докт. дисс., Тбилиси, 1972.
5. К. Г. Джапаридзе, Н. И. Мамиствалова. Сообщения АН ГССР, 62, 1, 69, 1971.
6. К. Г. Джапаридзе, И. Я. Павленишвили, М. Г. Гугава, Д. П. Майсურадзе, ВИНТИ, 12/68.
7. C. Schiele, G. Arnold, Z. Naturf., 23, 5. 628, (1968).
8. Arnold, Z. Naturf., 24, 4, 410, (1969).



УДК 543.253

В. Ш. ЦВЕНИАШВИЛИ, Л. А. ЦКАЛОБАДЗЕ, В. Н. ГАПРИНДАШВИЛИ,
 Ф. С. МИХАЙЛИЦЫН

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СУЛЬФОПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗ-2,1,3-ТИАДИАЗОЛА

Ранее при исследовании полярографического восстановления 2,1,3-тиадиазол-карбоновой и 2,1,3-тиадиазол-дикарбоновой кислот было показано, что наличие на фоне 0,1 М LiClO₄ волн раздельного восстановления протонированных и непротонированных молекул деполяризатора обусловлено автопротонизацией за счет диссоциации карбоксильных групп [1]. Аналогичное явление, вызванное образованием внутримолекулярной водородной связи, имеет место и при полярографическом восстановлении оксипроизводных бенз-2,1,3-тиадиазола [2]. Раздельное восстановление протонированных и непротонированных молекул деполяризатора в нейтральных небуферных средах, наблюдаемое при полярографировании производных 2,1,3-тиадиазола, является необычным.

В развитие отмеченных работ в настоящем сообщении представлены результаты по изучению полярографического поведения новых сульфопроизводных бенз-2,1,3-тиадиазола в водных и диметилформамидных средах. Список исследованных соединений представлен в табл. 1. Среди изученных веществ имеются 7-бромбенз-2,1,3-тиадиазол-4-сульфовая (I) и 7-бромбенз-2,1,3-тиадиазол-4-сульфиновая (II) кислоты. Можно было предположить, что по аналогии с 4-карбоксо- и 4,5-дикарбоксо-2,1,3-тиадиазолами [1], кислотные функции этих веществ смогли бы вызвать появление волны восстановления частично протонированных молекул деполяризатора в нейтральной небуферной среде.

Таблица 1
 Потенциалы полуволн сульфопроизводных бенз-2, 1, 3-тиадиазола в водной небуферной среде. Фон—0,1 М LiClO₄

Соединение	-E _{1/2} , в	
	I волна	II волна
4-бромбенз-2, 1, 3-тиадиазол	0,96	—
7-бромбенз-2, 1, 3-тиадиазол-4-сульфокислота	0,62	1,04
7-бромбенз-2, 1, 3-тиадиазол-4-сульфиновая кислота	0,55	1,02
7-бром-4-этилсульфонилбенз-2, 1, 3-тиадиазол	0,99	—
7-бром-4-сульфонамидобенз-2, 1, 3-тиадиазол	1,02	—

Синтез изученных соединений описан в [3]. Методика полярографических измерений аналогична приведенной в [1]. Значения потенциалов отнесены к водному насыщенному каломельному электроду.

В результате проведенных исследований было показано, что во всех изученных соединениях как в водных, так и в диметилформамидных средах отщепление брома от молекулы деполаризатора в процессе полярографирования не наблюдается. Ранее было установлено, что восстановление С—С1 связи в хлорбенз-2,1,3-тиадиазолах также не происходит во всех средах. Электроноакцепторные заместители облегчают восстановление тиадиазольного кольца; так же влияет хлор. Из табл. 1 следует, что введение брома в молекулу бенз-2,1,3-тиадиазола также облегчает полярографическое восстановление, сдвигая $E_{1/2}$ к более положительным величинам.

За исключением соединений (I) и (II) на полярограммах изученных гетероциклов на фоне 0,1 М LiClO₄ — одна волна. Изучение природы этой волны показало, что волна имеет предельный ток, ограниченный скоростью диффузии деполаризатора к электроду. При потенциалах этой волны, как и в случае незамещенного бенз-2,1,3-тиадиазола [4], происходит необратимый перенос 6 электронов на каждую молекулу деполаризатора и в качестве конечного продукта реакции образуются соответствующие диамины и S²⁻. В тех же условиях 7-бромбенз-2,1,3-тиадиазол-4-сульфоновая и 7-бромбенз-2,1,3-тиадиазол-4-сульфиновые кислоты дают две волны. На рис. 1 в качестве примера представлена такая полярограмма для соединения (I). Высота волны, расположенной при более положительных потенциалах, растет с ростом концентрации посторонней минеральной кислоты и уменьшается при подкислявании раствора. Следовательно, она отвечает восстановлению протонированной формы деполаризатора. Можно

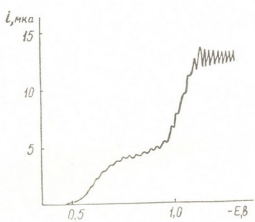


Рис. 1 Полярограмма 7-бромбенз-2, 1, 3-тиадиазол-4-сульфокислоты. Фон 0,1М водный раствор LiClO₄. Концентрация деполаризатора-10⁻³ М.

предположить, что, как и в случае карбокси- и дикарбокси-2,1,3-тиадиазолов [1], протонизация в данном случае осуществляется за счет диссоциации кислотных фрагментов молекул (I) и (II).

В буферных средах все изученные соединения во всем интервале рН восстанавливаются в одну волну. Электрохимические характеристики сульфопроизводных бенз-2,1,3-тиадиазола в водных буферных средах сходны с электрохимическими характеристиками незамещенного бенз-2,1,3-тиадиазола. На подобное сходство в электрохимическом поведении в водно-спиртовых буферных средах между бисульфитными и небисульфитированными соединениями ароматических фурананов указано в работе [5]. В табл. 2 сведены значения констант диффузионных токов (K_d), потенциалов полуволны и коэффициента в изученных сульфопроизводных бенз-2,1,3-тиадиазола при различных значениях рН. Значение предельных токов волны сохраняется постоянным как в кислой, так и в щелочной среде. Судя по коэффициенту «в», характеризующему наклон волны, процесс восстановления в этих средах

Таблица 2

Некоторые характеристики воли восстановления сульфопроизводных бенз-2, 1, 3-тиадиазолов
в водных буферных средах

pH	4-бромбенз-2, 1, 3-тиадиазол			7-бромбенз-2, 1, 3-тиадиазол-4-сульфокислота			7-бромбенз-2, 1, 3-тиадиазол-4-сульфиновая кислота			7-бром-4-этилсульфонил-бенз-2, 1, 3-тиадиазол			7-бром-4-сульфонамидо-бенз-2, 1, 3-тиадиазол		
	$K_d = \frac{i}{m^2/2q^{1/2}c}$	$-E_{1/2}$ В	В, мВ	$K_d = \frac{i}{m^2/2q^{1/2}c}$	$-E_{1/2}$ В	В, мВ	$K_d = \frac{i}{m^2/2q^{1/2}c}$	$-E_{1/2}$ В	В, мВ	$K_d = \frac{i}{m^2/2q^{1/2}c}$	$-E_{1/2}$ В	В, мВ	$K_d = \frac{i}{m^2/2q^{1/2}c}$	$-E_{1/2}$ В	В, мВ
0,6		0,22	52		0,25	45		0,23	51		0,25	58		0,30	62
2,7		0,35	50		0,37	50		0,36	51		0,40	60		0,38	61
4,7	6,35	0,62	50	6,21	0,68	52	6,23	0,64	50	6,30	0,58	55	6,18	0,61	62
6,9		0,71	48		0,74	51		0,70	50		0,65	55		0,64	58
9,2		0,72	48		0,74	50		0,71	48		0,72	56		0,64	58
10,7		0,71	50		0,73	50		0,70	47		0,72	56		0,65	60

полностью необратим. Значение $E_{1/2}$ сильно зависит от рН только в кислой среде. В щелочной области $E_{1/2}$ перестает зависеть от рН, и деполаризатор восстанавливается без предшествующей протонизации.

В отличие от бисульфитных производных фуразана [5], все сульфопроизводные бенз-2,1,3-тиадиазола в диметилформамиде на фоне $0,05 \text{ M } (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$ восстанавливаются постадийно. За исключением соединений (I) и (II) восстановление в этой среде протекает по механизму, аналогичному восстановлению других производных бенз-2,1,3-тиадиазола [4]. На полярограммах имеются две волны. Показано, что первая одноэлектронная волна отвечает образованию соответствующих анион-радикалов, а вторая — расщеплению связей N-S в гетерокольце.

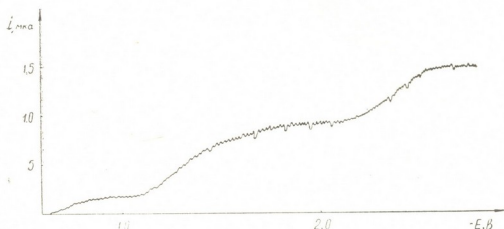


Рис. 2. Полярограмма 7-бромбенз-2, 1, 3-тиадиазол-4-сульфокислоты в диметилформамиде. Фон- $0,05 \text{ M } (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$. Концентрация деполаризатора— 10^{-3} M

На рис. 2 представлена полярограмма соединения (I) на фоне $0,05 \text{ M } (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$ в диметилформамиде. Вследствие автопротинизации на полярограммах появляется небольшая дополнительная волна при положительных потенциалах, а волна, соответствующая восстановлению с образованием анион-радикалов, завышена по сравнению с уровнем, соответствующим одноэлектронному процессу. Аналогично ведет себя в этой среде и соединение (II).

Институт неорганической химии
и электрохимии АН ГССР

Поступило 29.V.1974

З. წამინაშვილი, ლ. წყალობაძე, ვ. ბაზრინაშვილი, ფ. მიხაილიძინი

ბენზ-2,1,3-თიადიაზოლის სულფოწარმოებულების პოლაროგრაფიული გამოკვლევა

რეზიუმე

გამოკვლეულია ბენზ-2,1,3-თიადიაზოლის სულფოწარმოებულების პოლაროგრაფიული აღდგენა წყლისა და დიმეთილფორმამიდის არეში. ნაჩვენებია, რომ ბენზ-2,1,3-თიადიაზოლის სხვა წარმოებულებისაგან განსხვავებით, 7-ბრომბენზ-2,1,3-თიადიაზოლ-4-სულფონური და 7-ბრომბენზ — 2,1,3-თია-

დიაზოლ-4-სულფინური მჟავების შემთხვევაში პოლაროგრამებზე დაიკვირვება პროტონირებული მოლეკულების აღდგენის ტალღის წარმოქმნა არაბუფერულ წყალხსნარებში 0,1 მ LiClO_4 -ის ფონზე. დიმეთილფორმამიდის არეში აღნიშნულ ნაერთთა პოლაროგრამებზე შედარებით უფრო დადებით პოტენციალებზე ჩნდება დამატებითი ტალღა, ხოლო ერთელექტრონიანი აღდგენის შესაბამისი ტალღის სიმაღლე გაზრდილია ჩაუნაცვლებელი ბენზ-2,1,3-თიადიაზოლის აღდგენის შესაბამისი ტალღის სიმაღლესთან შედარებით.

დადგენილია, რომ ბენზ-2,1,3-თიადიაზოლის აღნიშნული სულფოწარმოებულების ანომალური პოლაროგრაფიული აღდგენა გამოწვეულია დეპოლარიზატორთა ავტოპროტონირებით. სხვა წარმოებულთაგან განსხვავებით შესწავლილი სულფობენზ-2,1,3-თიადიაზოლები შეიცავენ პროტონულ-დონორულ თვისებების მქონე ჯგუფებს ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_2\text{H}$), რომელთა დისოციაციის ხარჯზე როგორც წყალხსნარებში, ისევე დიმეთილფორმამიდის არეში, ხდება დეპოლარიზატორის მოლეკულების წინასწარი ნაწილობრივი პროტონირება. ამის გამო ელექტროდული პროცესი მოიცავს პროტონირებულ და არაპროტონირებულ მოლეკულების გაცალკავებულ აღდგენას სხვადასხვა პოტენციალზე, რასაც პოლაროგრამებზე შეესაბამება ორი დამოუკიდებელი ტალღა. განსაზღვრულია შესწავლილი სულფოწარმოებულების ზოგიერთი პოლაროგრაფიული მახასიათებლები ბუფერულ წყალხსნარებსა და დიმეთილფორმამიდის არეში.

V. Sh. TSVENIASHVILI, L. A. TSKALOBADZE, V. N. GAPRINDASHVILI,
F. S. MIKHAILITSIN

POLAROGRAPHY OF SULPHUR DERIVATIVES OF BENZ-2, 1, 3-THIADIAZOLE

Summary

Polarographic behaviour of sulphur derivatives of benz-2, 1,3-thiadiazole was studied in aqueous and dimethyl formamide media. It is shown that, in difference from other derivatives of benz-2, 1, 3-thiadiazole, a wave of reduction of protonated molecules of depolarizer appears on polarograms of 7-bromine benz-2, 1, 3-thiadiazole-4-sulphonic and 7-bromine benz-2, 1, 3-thiadiazole-4-sulphonic acids in aqueous nonbuffer media on the background of 0,1M LiClO_4 . This wave is localized at more positive potentials than the main wave. In the medium of dimethyl formamide an additional wave also appears on polarograms of the above-mentioned compounds, while the wave, corresponding to single electron reduction, is increased in comparison to the wave of unsubstituted benz-2, 1,3-thiadiazole in the same medium.

It is established that the mentioned anomalous polarographic behaviour of the studied sulphoacids of benz-2, 1, 3-thiadiazole is caused by auto-protonization of the depolarizer. In difference from other derivatives of benz-2, 1, 3-thiadiazole, sulphobenz-2, 1, 3-thiadiazoles have proton donor groups ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_2\text{H}$) in their molecule, due to dissociation of which a preliminary partial protonization of depolarizer occurs both in aqueous and dimethyl formamide media. Therefore the electrode process involv-

es separate reduction of protonated and nonprotonated molecules of the depolarizer at different potentials, hence, there are two independent waves on polarograms. Some polarographic characteristics of the studied sulfoderivatives are determined in aqueous buffer and dimethyl formamide media.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Цвениაშვილი В. Ш., Гаприндашвили В. Н., Цкалобадзе Л. А., Сергеев В. А., ЖОХ, 42, 2044 (1972).
2. Цвениაშვილი В. Ш., ЖОХ, 43, 1203 (1973).
3. Михайлицын Ф. С., ХГС, 319, (1973).
4. Тодрес З. В., Жданов С. И., Цвениაშვილი В. Ш., Изв. АН СССР, Сер. хим., 975 (1968).
5. Фодиман З. И., Тодрес З. В., Левин Э. С., ЖВХО им. Менделеева, 19, 236 (1974).

УДК 541.126

В. И. КОКОЧАШВИЛИ, К. З. ЛАБАДЗЕ, Л. М. СЕПИАШВИЛИ

К ВОПРОСУ О ПРИРОДЕ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ СМЕСЕЙ ХЛОРА С ПРОПИЛЕНОМ

Тепловую природу воспламенения горючей смеси можно установить сравнением экспериментально полученной и теоретически рассчитанной функциональной зависимости между давлением воспламенения смеси, ее процентным составом, теплопроводностью и пропорциональной ей величиной — теплопередачей.

С этой целью мы, в первую очередь, экспериментально изучили зависимость критического давления от состава смеси, т. е. область воспламенения, а затем построили теоретическую кривую этой области.

Исследования проводили в статических условиях на вакуумной установке, принципиальная схема которой приведена на рис. 1.

Для определения температуры самовоспламенения нами был выбран метод перепуска [1] в несколько измененном виде. Определенное количество одного из

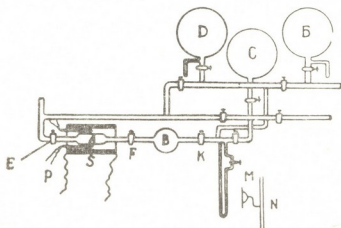


Рис. 1. Схема установки: Д, С, Б—колбы для хранения исходных газов, В—перепускной сосуд, М—манометр, N—осветитель манометра, А—реакционный сосуд, S—электрическая печь, Е, Р—термопара и термометр

компонентов смеси поступало в предварительно нагретый до нужной температуры и вакуумированный реакционный сосуд, затем из перепускного сосуда перебрасывалось такое количество второго компонента, которое было необходимо для получения смеси нужного состава. Для этого надо было прокалибровать систему: реакционный сосуд—перепускной сосуд в широком диапазоне давлений. Такая градуировка была проведена

на по воздуху для смесей различного процентного состава при 300°C.

Опыты проводились в темноте. Смесь пропилена и хлора с различным соотношением компонентов по отдельности воспламенялась и определялось давление самовоспламенения при 300°C. Таким образом определяли границу самовоспламенения по составу при 300°C (рис. 2).

Для нахождения минимального давления применялось выражение $P = \frac{P_1 + P_2}{2}$, где P_1 — давление, при котором взрыв имеет место,

а P_2 — давление, при котором взрыва не происходит.

Для одной и той же смеси давления наличия (P_1) и отсутствия (P_2) взрыва отличались не больше, чем на 0,5—1,3 мм рт. ст., что указывает на то, что взрывное давление можно фиксировать сравнительно точно.

Реакционный сосуд для определения области самовоспламенения представлял собой цилиндр, изготовленный из стекла пирекс (длина сосуда—13,5 см, а диаметр—3,5 см).

Как видно из рис. 2, область воспламенения имеет U-образный вид и смещена в сторону больших концентраций хлора. Смесь, содержащая от 15% до 55% пропилена, еще горит, а при 60% — уже не воспламеняется. Критическое давление смеси пропилена с хлором, как функция состава смеси, достигает минимума в смеси, содержащей 40% пропилена и 60% хлора.

Критическое условие воспламенения, к которому приходит Д. А. Франк—Каменецкий [2], в наших обозначениях может быть записано так:

$$\frac{E}{RT_0^2} \cdot \frac{Q}{\lambda} d^2 \cdot k \cdot e^{-E/RT} a^2 P^n [C_3H_6] \% [Cl_2] \% = 4B,$$

где n — порядок реакции.

Объединив в одну константу все величины, независящие от состава смеси, получим:

$$P^n = \frac{\text{Const} \cdot \lambda}{[C_3H_6] \% [Cl_2] \%}$$

Отсюда при $n=1,5$

$$P = \frac{\text{Const} \cdot \lambda^{2/3}}{[C_3H_6]^{2/3} \% \cdot [Cl_2]^{2/3} \%} \quad (1)$$

Эта формула дает возможность теоретически определить соотношение между критическим давлением воспламенения и процентным составом смеси и ее теплопроводностью.

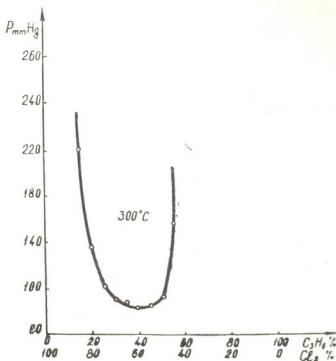


Рис. 2. Область самовоспламенения смесей пропилена с хлором при 300°C

Интересно было рассчитать теоретически с учетом теплопроводности давление воспламенения и сравнить его с результатами, полученными путем эксперимента.

Для определения давления воспламенения по формуле (1) необходимо было знание теплопроводности смеси. Прежде всего для этой цели нужно было вычислить теплопроводность отдельных компонентов для избранных нами температур.

Теплопроводность хлора при 300°, 360° и 400° мы вычислили по формуле Сезерленда:

$$\lambda_1 = \lambda_0 \left(\frac{273 + C}{T + C} \right) \left(\frac{T}{273} \right)^{3/2},$$

где λ — теплопроводность,

C — постоянная Сезерленда, равная 351 в области 20—500°C.

Теплопроводность пропилена известна для температурного интервала 100—200°C [3]. Экстраполяцией этих данных были получены значения теплопроводности пропилена для 300, 360 и 400°C. В таблице приведены полученные нами значения

Таблица 1
Коэффициенты теплопроводности хлора и пропилена

T°C	300	360	400
$\lambda_{Cl_2} \cdot 10^6$	57,66	40,93	43,16
$\lambda_{C_3H_6} \cdot 10^6$	58,65	63,70	67,10

теплопроводности хлора и пропилена.

Для вычисления теплопроводности смеси мы воспользовались логарифмическим линейным интерполяционным уравнением, предложенным В. И. Кокочавили [4]:

$$\lg \lambda_{\text{смеси}} = \frac{[C_3H_6]\%}{100} \lg \lambda_{C_3H_6} + \frac{[Cl_2]\%}{100} \lg \lambda_{Cl_2}$$

Затем мы вычислили теоретически давление воспламенения как функцию теплопроводности и процентного состава смеси. На основании этих данных построены кривые, приведенные на рисунке 3.

Экспериментальные исследования показали (рис. 2), что критическое давление воспламенения как функция процентного состава смеси хлора с пропиленом достигает минимума в случае смеси, содержащей 40% пропилен и 60% хлора. Критическое давление воспламенения, вычисленное теоретически с учетом теплопроводности смеси, по отношению к составу смеси находится примерно в той же функциональной зависимости, т. е. становится минимальным, когда процентное содержание хлора в смеси достигает 55%. Принимая во внимание, что

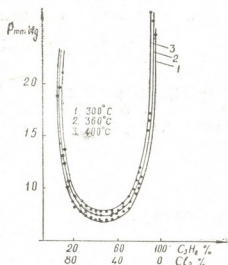


Рис. 3. Теоретические кривые области самовоспламенения смесей хлора с пропиленом при различных температурах



формула (1), которую мы применяли для построения теоретической кривой, не предусматривает возможности выгорания смеси во время перепуска в реакционный сосуд, учитывая только теплопроводность смеси и условия теплопередачи в среду, такое совпадение можно считать удовлетворительным. В действительности в ходе перепуска имеет место частичное выгорание смеси. В среде с малой концентрацией хлора недостаток применявшейся методики более заметен, т. к. во время перепуска реакция почти заканчивается и самовоспламенение происходит при больших давлениях, чем это рассчитано теоретически. Этим объясняется незначительное отклонение экспериментальной кривой от теоретической области самовоспламенения в среде с малой концентрацией хлора, тогда как в богатой хлором области эти кривые совпадают. Отсюда ясно, что давление воспламенения смеси пропилена с хлором зависит от теплопроводности, т. е. и от теплопередачи.

Следовательно, зависимость давления воспламенения рассмотренной смеси от теплопроводности находится в полном соответствии с тепловой теорией воспламенения.

Как видно, при определенных условиях температуры и давления скорость реакции достигает критического значения, при котором равновесие между тепловыделением и теплоотводом становится невозможным. Это нарушение теплового равновесия и приводит к взрыву.

Точность результатов, полученных экспериментально и вычисленных теоретически, подтверждает наше мнение о тепловой природе воспламенения смесей пропилена с хлором.

Тбилисский государственный университет

Поступило 19.VI.1974

З. კოკოჩაშვილი, ძს. ლაბაძე, ლ. სეფიაშვილი

ჰლორისა და პროპილენის ნარევიანის თვითაღვანის ბუნების საკითხისათვის

რ ე ზ ი უ მ ე

ცდების შედეგად განსაზღვრულია პროპილენისა და ქლორის ნარევიანის აალების არე 573°K-ზე.

ექსპერიმენტულად დადგენილია, რომ კრიტიკული წნევა, როგორც ნარევისი. პროცენტული შედგენილობის ფუნქცია, მინიმუმს აღწევს 40% პროპილენისა და 60% ქლორის შემცველ ნარევის შემთხვევაში. თეორიულად გამოთვლილი (ნარევის სითბოგამტარობის გათვალისწინებით), აალების კრიტიკული წნევა, ნარევის შედგენილობასთან დაახლოებით იგივე ფუნქციონალურ დამოკიდებულებას აჩენს.

ექსპერიმენტულად და გაანგარიშებით მიღებული შედეგების იდენტურობა ადასტურებს პროპილენისა და ქლორის ნარევიანის აალების სითბურ ბუნებას.

V. I. KOKOCHASHVILI, K. Z. LABADZE, L. M. SEPIASHVILI

ON THE NATURE OF SELF-IGNITION OF MIXTURES OF CHLORINE WITH PROPYLENE

Summary

Using the method of by-pass the region of self-ignition of mixtures of chlorine with propylene at 573°K was determined. A modified vacuum installation for studies, under statical conditions of self-ignition of combustible mixtures is described.

By experiments and calculations the dependence of the critical pressure of ignition on the mixture composition and its heat conductivity was established. It is shown that the critical pressure of ignition, as a function of the per cent composition of the mixture of chlorine with propylene, reaches the minimum in the case of a mixture containing 40% of propylene and 60% of chlorine. The critical pressure calculated theoretically, taking into account the heat conductivity of the mixture, is approximately in the same dependence with respect to the mixture composition.

A conclusion on the thermal nature of ignition of mixtures of propylene with chlorine is made on the basis of the same results obtained experimentally and by calculations.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Загулин А. В., Сборник работ лаборатории взрывов. Л., Гостехн.-теорет. издат., 1933, 92.
2. Франк-Каменецкий Д. А., Журнал физической химии, 6, 737, (1939).
3. Сепиашвили Л. М., Кандидатская диссертация, ТГУ (1959).
4. Кокочашвили В. И., Докторская диссертация, ТГУ (1943).



ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 615.281:547.525.211.1.014.23

Г. В. ЦАГАРЕИШВИЛИ, Н. В. ДУЧИДЗЕ, З. Р. САФИУЛИНА, Г. С. БАШУРА

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛИЗАЦИИ СУСПЕНЗИИ
 ПРОИЗВОДНЫХ 5-НИТРОФУРАНА

Как показали исследования, проведенные в последнее время, многие производные 5-нитрофурана обладают сильной антибактериальной активностью. Соединения этого ряда действуют на грамположительные и грамотрицательные микробы, а также на крупные вирусы и некоторые простейшие. В ряде случаев они задерживают рост микроорганизмов, ставших устойчивыми к сульфаниламидам и антибиотикам [1].

В связи с этим, нами изучалась возможность получения устойчивых суспензий, содержащих 1% фурацилина, 1% фуразолидона, 1% фурагина, т. к. они плохо растворимы в воде (соответственно: 1:4200; 1:более 10000; 1:1000—10000).

Для улучшения смачиваемости препаратов, гидрофилизации их поверхности были применены следующие поверхностно-активные вещества (ПАВ) со значениями гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) от 7,7 до 15,8 (табл. 1).

Значение ГЛБ использованных ПАВ Таблица 1

ПАВ	Химический состав	ГЛБ
Твин-80	Оксиэтилированный моноэфир олеиновой кислоты и ангидросорбита-сорбитана	15,0
Синтанол-ДС 10	Оксиэтилированные спирты жирного ряда фракции C ₁₀ —C ₁₈ с числом звеньев окиси этилена 10	14,9
Оксанол 0—18	Оксиэтилированный олеиновый спирт с числом звеньев окиси этилена 18	14,7
ОС-20	Оксиэтилированные спирты кашалотового жира фракции C ₁₆ —C ₈ с числом звеньев окиси этилена 20	13,4
ОЭСШВ-5, 20, 35, 50	Оксиэтилированные спирты шерстного воска с числом звеньев окиси этилена 5, 20, 35, 50	7, 7; 13, 7; 14, 8; 15, 8

Стабилизация суспензий ПАВ в большой степени связана с гидрофилизацией поверхности частиц и снижением межфазного натяжения на границе частица — водная среда.

При понижении межфазного натяжения смачивание увеличивается согласно уравнению Лапласа:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{тг} - \sigma_{тж}}{\sigma_{жг}}$$

где θ — краевой угол смачивания;

$\sigma_{тг}$ — поверхностное натяжение на границе раздела твердое тело — газ;

$\sigma_{тж}$ — поверхностное натяжение на границе раздела твердое тело — жидкость;

$\sigma_{жг}$ — поверхностное натяжение на границе жидкость — газ.

Влияние ПАВ на величину краевого угла смачивания исследовалось нами по методу Езерского и Письменной [5]. Полученные данные приведены в таблице 2.

Таблица 2
Краевые углы смачивания 5-нитрофуранов различными поверхностно-активными веществами

Наименование лекарственных веществ	Фурагин	Фуразолидон	Фурацилин
первоначальный θ	76°00'	89°55'	89°55'
Твин-80 (1%)	68°14'	84°56'	74°39'
Твин-80 (2%)	68°36'	84°24'	71°31'
ТВИН-80 (3%—10%)	53°18'	79°25'	71°31'
Синтанол ДС-10 (2%)	~40°	~73°	~61°
Оксанол 0—18 (2%)	71°40'	83°18'	69°00'
ОС-20 (2%)	47°00'	71°00'	67°39'
ОЭСШВ-5 (2%)	84°13'	88°58'	~88°
ОЭСШВ-20 (2%)	78°31'	86°42'	72°35'
ОЭСШВ-35 (2%)	81°43'	86°42'	81°20'
ОЭСШВ-50 (2%)	56°00'	86°54'	83°16'

Как видно из полученных данных, в одних случаях в присутствии ПАВ смачивание повышается, в других, напротив, понижается. Характер влияния ПАВ на смачиваемость зависит от молекулярных свойств смачиваемой поверхности и химической природы ПАВ. Так, смачиваемость фурагина в присутствии твина-80, синтанола, оксанола ОС-20, ОЭСШВ-50 повышается; ОЭСШВ 5 и 35 понижают смачиваемость.

Уменьшение величины угла смачивания на 10° уже достаточно для получения мелкодисперсной, агрегативно-устойчивой суспензии.

Смачивание фуразолидона и фурацилина незначительно повышается в присутствии ОЭСШВ 5, 20, 35, 50; остальные ПАВ вызывают значительное понижение межфазного натяжения и гидрофилизацию поверхности.

Известно, что если в молекуле ПАВ гидрофильная часть превалирует над липофильной, то число (ГЛБ) выше. Исследованные ПАВ, кроме ОЭСШВ-5, являются гидрофильными, и их склонность проявлять гидрофильный характер растет в следующем порядке: ОС-20, ОЭСШВ-20, оксанол 0-18, ОСШВ-35, синтанол ДС-10, твин-80, и ОЭСШВ-50.



При исследовании 1% суспензии фурагина, фуразолидона и фурацилина было найдено, что лучшее стабилизирующее действие оказывают синтанол ДС-10, твин-80, ОС-20 и ОЭСШВ-50, имеющие числа ГЛБ 14,9, 15,0, 13,4 и 15,8 соответственно.

С приобретением агрегативной устойчивости суспензии быстро стабилизировались, причем увеличение концентрации твина-80 от 3 до 10% не оказывало существенного влияния, как и в случае суспензии мадрибона [3].

Твин-80, очевидно, служит не только стабилизатором, но и, оказывая «расклинивающее» действие, увеличивает диспергирующий эффект [4].

Установлено, что синтанол ДС-10 значительно понижает угол смачиваемости фурагина и фурацилина (36° и 28° соответственно).

2% раствор оксанола несколько уступает всем вышеперечисленным ПАВ при стабилизации фурагина и фуразолидона, однако, значительно понижает угол смачиваемости фурацилина (20°).

Действие растворов ОЭСШВ на 1% фуразолидоновую суспензию подобно действию твина-80. 2% растворы синтанола, оксанола, ОС-20 не уступают твину-80 и ОЭСШВ, причем из них наиболее активны синтанол ДС-10.

Свойства суспензий оценивались по скорости оседания твердой фазы. Измерение скорости оседания проводили седиментометрическим методом Н. А. Фигуровского с помощью торзионных весов [2].

Скорость оседания в начале определения наибольшая, поэтому отсчеты проводили через небольшие промежутки времени, а к концу определения увеличивали его и строили кривые седиментации.

Затем был произведен графический расчет кривой седиментации. Для этого на различных участках кривой проводились касательные до пересечения с осью ординат; ординаты, проведенные через точки касания, соответствовали определенному времени оседания. Расчет эквивалентного радиуса частиц, полностью осевших к моменту времени, соответствующему определенной ординате, проводился по формуле:

$$r = K \sqrt{\frac{H}{t}}, \quad K = \sqrt{\frac{9\eta}{2(D-d)g}}$$

- где H — глубина погружения чашечки;
- t — время оседания частиц;
- η — вязкость дисперсионной среды;
- d — плотность дисперсионной среды;
- D — плотность дисперсной фазы;
- g — ускорение свободного падения.

Вычисленные значения радиусов являются пограничными для фракций, содержание которых было определено по величине отрезков, отсекаемых касательными на оси ординат (табл. 3).

Результаты седиментационного анализа 1% суспензии фурагина, фуразолидона, фурацилина в 2% растворе твина-80 представлены в виде интегральной или суммарной кривой распределения.

При построении этой кривой на оси ординат откладывали содержание фракций с размером частиц $< r_1 < r_2$ и т. д., а по оси абсцисс соответственно r_1, r_2 и т. д.

Ордината каждой точки данной кривой дает процентное содержание частиц с эквивалентными радиусами, меньшими, чем соответствующий ей по оси абсцисс.

Результаты седиментометрического анализа можно представить более наглядно, в виде дифференциальной кривой распределения.

Данные распределения фракций 1% суспензий

Фурагин			Фуразолидон			Фурацилин		
Пределы фракции радиуса,	Размер отрезка на оси ординат	% содержания	Пределы фракции радиуса	Размер отрезка на оси ординат	% содержания	Пределы фракции радиуса,	Размер отрезка на оси ординат	% содержания
<0,3	5,9	32,8	<1,9	2,9	12,3	<3,1	2,2	12,2
0,3—6,4	2,6	14,4	1,9—2,2	4,3	18,3	3,1—5,2	4,0	22,2
0,4—5,5	3,0	16,7	2,2—3,3	1,8	7,7	5,2—7,3	1,6	8,9
5,5—8,6	1,9	10,6	3,3—4	5,5	23,4	7,3—13,6	2,1	11,7
8,6—13,4	0,9	5,0	4—5,8	2,6	11,0	13,6—26,1	3,1	17,2
13,4—31,6	0,4	2,2	5,8—8,2	2,9	12,4	>26,1	5,0	27,8
>31,6	3,3	18,3	8,2—16,8	2,2	9,4			
			>16,8	1,3	5,5			
		100,0			100,0			100,0

Данные для ее построения (величины приращения процентного содержания частиц через равные интервалы радиусов) были получены из интегральной кривой (табл. 4).

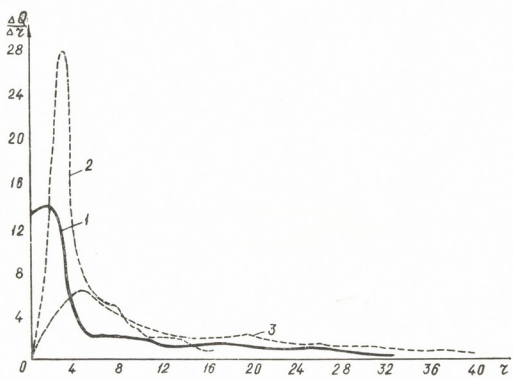


Рис. 1. Суммарные кривые распределения 1% суспензий:
1—фурагина, 2—фуразолидона, 3—фурацилина

Данные седиментометрического анализа свидетельствуют о том, что при диспергировании порошков в растворах ПАВ получаются в основном мелкодисперсные системы.

Так, при диспергировании фурагина в растворах твина-80 частицы размером до 13 мкм составляют около 70%; фуразолидона — до 17 мкм — 94,5% и в случае фурацилина — до 26 мкм — почти 70%.

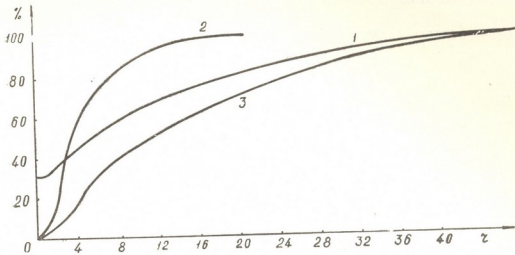


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения 1% суспензий:
1—фурагина, 2—фуразолидона, 3—фурацилина

Таблица 4

Величины приращения процентного содержания частиц

Фурагин				Фуразолидон				Фурацилин			
г	Q	ΔQ	$\frac{\Delta Q}{\Delta r}$	г	Q	ΔQ	$\frac{\Delta Q}{\Delta r}$	г	Q	ΔQ	$\frac{\Delta Q}{\Delta r}$
3	42	42	14	1	5	5	5	3	11	11	3,6
6	55	7	2,3	2	18	13	13	6	31	20	6,6
9	62	7	2,3	3	46	28	28	9	43	12	4
12	68	6	2	4	59	13	13	12	51	8	2,6
15	72	4	1,3	5	67	8	8	15	58	7	2,3
18	77	5	1,6	6	74	7	7	18	64	6	2
21	81	4	1,3	7	79	5	5	21	71	7	2,3
24	85	4	1,3	8	84	5	5	24	76	5	1,6
27	89	4	1,3	9	87	3	3	27	81	5	1,6
30	92	3	1	10	90	3	3	30	85	4	1,3
33	94	2	0,6	11	92	2	2	33	89	4	1,3
				12	94	2	2	36	92	3	1
				13	96	2	2	39	95	3	1
				14	98	2	2	42	98	3	1
				15	99	1	1				
				16	100	1	1				

Наиболее вероятный размер частиц в суспензии фурагина 1—2 мкм, фуразолидона — 2—4 мкм, фурацилина 3—5 мкм.

На основании проведенных исследований разработана технология получения суспензий производных 5-нитрофурана для применения в ветеринарной практике. В настоящее время на эти лекарственные формы составляется техническая документация.

Институт фармакохимии им. И. Г. Кутателадзе
АН ГССР

Харьковский научно-исследовательский
химико-фармацевтический институт

Поступило 7.VI.1974

5-ნიტროფურანის წარმოებაშულის სუსპენზიების სტაბილიზაციის გამოკვლევა

რეზიუმე

შესწავლილია რიგი ნიტროფურანების (ფურაცილინი, ფურაგინი, ფურაზოლიდონი) სუსპენზიების მდგრადობის საკითხი. გამოკვლეულია ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების გავლენა მათი შესველების კუთხის სიდიდეზე. შესწავლილია ნიტროფურანების სუსპენზიების დაღეჭვის სიჩქარე, რის საფუძველზე გრაფიკულად გაანგარიშებულია სედიმენტაციური მრუდი და მოცემულია ნაწილაკების ზომის მიხედვით განაწილების დიფერენციალური მრუდი.

სედიმენტაციური ანალიზის მონაცემებიდან ჩანს, რომ ნიტროფურანების ფხვნილების დისპერგირების დროს ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების ხსნარებში ძირითადად წვრილდისპერსული სისტემები მიიღება.

კერძოდ, ტვინ — 80-ის ხსნარში ფურაგინის დისპერგირებისას 13 მკმ-მდე ზომის ნაწილაკების რაოდენობა შეადგენს დაახლოებით 70%-ს; ფურაზოლიდონის 17 მკმ-მდე — 94,5%; ხოლო ფურაცილინის შემთხვევაში 26 მკმ-ს ზომის ნაწილაკთა რაოდენობა შეადგენს თითქმის 70%-ს.

ნაწილაკთა ყველაზე სააღბათო ზომა ფურაგინისათვის შეადგენს 1—2 მკმ. ფურაზოლიდონისათვის 2—4 მკმ, ფურაცილინისათვის კი 3—5 მკმ.

ჩატარებული გამოკვლევების საფუძველზე დამუშავდა 5-ნიტროფურანების სუსპენზიების მიღების ტექნოლოგია მათი შემდგომში ვეტერინარულ პრაქტიკაში გამოყენებისათვის.

G. V. TSAGAREISHVILI, N. V. DUCHIDZE, E. R. SAFIULINA,
G. S. BASHURA

STUDIES OF STABILIZATION OF SUSPENSIONS OF
5-NITROFURAN DERIVATIVES

Summary

The process of stabilization of some nitrofurans (furacillin, furagin, furazolidon) was studied. With this aim the influence of surface active substances (SAS) on the value of the marginal angle of moistening was studied for the above-mentioned nitrofurans, the settling rate of solid phase was determined; the graphical calculations of the sedimentation curve were made and the differential curve of distribution was plotted.

The data of sedimentometric analysis has shown that in the main fine dispersion systems are obtained in SAS solutions at dispersion of nitrofurans powders.

Thus, at dispersion of furagin in solutions of tween-80 about 70% are particles of the size up to 13 μ ; furazolidon to 17 μ —94.5% and furacillin to 26 μ —almost 70%.

Most probable size of particles in the case of furagin is 1—2 μ , furazolidon 2—4 μ , furacillin 3—5 μ .

On the basis of the data of the studies the technology of suspension obtaining of 5-nitrofurans derivatives was suggested for application in veterinary practice.

ԳՐԱԴԱՐԱՆՈՒԹՅՈՒՆ — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Машковский М. Д., Лекарственные средства, М., Медгиз, 539, 1960.
2. Григоров О. Н., Карпова И. Ф., Козьмина З. П., Тихомолова, К. П., Фридрихсберг, Д. А., Чернобережский Ю. М., Руководство к практическим работам по коллоидной химии, Л., «Химия», 19, 1964.
3. Куприна Н. А., Благовидова Ю. А., Книжник А. З., Фармация, XX, 2, 16 (1971).
4. Ребиндер П. А., Вестник АН СССР, 8, 28 (1964).
5. Езерский М. Л., Письменная Г. М., Химико-фармацевтический журнал, 6, 9, 50 (1972).

УДК 66.074.6

Н. Я. БУЧУКУРИ, Я. Г. БУЧУКУРИ

ПРОЦЕСС СЕРООЧИСТКИ ГОРЮЧИХ ГАЗОВ МАРГАНЦЕВЫМИ РУДАМИ

Горючие газы, применяемые в химической промышленности, независимо от их происхождения, требуют тонкой очистки от сернистых соединений. Синтез-газ, используемый для синтеза аммиака, не должен содержать серы более 2—3 мг/м³. Поэтому разработка наиболее эффективных и экономичных способов очистки горючих газов от сернистых соединений приобретает первостепенное значение.

Большое значение имеет также вопрос извлечения марганца из бедных марганцевых руд. При использовании бедных марганцевых руд для поглощения серы марганец из нерастворимой формы (MnO₂) переходит в кислоторастворимую (MnS). Полученный сульфид марганца можно перевести в сульфат путем сульфатизирующего обжига или действием серной кислоты. Таким образом, марганцевый способ одновременно с очисткой газов решает и вопрос извлечения марганца из бедных марганцевых руд.

Ранее проведенными работами [1—12] установлена пригодность марганцевых пероксидных и карбонатных руд и пероксидных марганцевых шламов для очистки горючих газов от сернистых соединений.

В данной работе приведен экспериментальный материал по очистке горючих газов от сернистых соединений инфльтрационной рудой марганца.

Инфльтрационная руда марганца не поддается обычно принятому механическому обогащению, так как при дроблении чистые зерна руды марганца не освобождаются от кварца и кальцита. Поэтому руда не направляется на действующие обогатительные фабрики, а целиком идет на отвал или остается в бассейне. Инфльтрационная руда марганца, в основном, содержит марганец в виде пиролюзита и псиломелана, активность которых по отношению к сернистым соединениям показана в работах [1—9]. Этими данными было обусловлено проведение экспериментов по очистке горючих газов от сернистых соединений инфльтрационной рудой марганца.

Для практической реализации процесса сероочистки горючих газов марганцевыми рудами необходимо установить оптимальные условия взаимодействия очистных масс с сернистыми соединениями, для чего требуется изучение ряда факторов, влияющих на кинетику процесса.

Опыты по исследованию кинетики процесса сероочистки проводились на лабораторной установке (рис. 1). Азотоводородная смесь после очистки от неразложившегося аммиака и удаления брызг в брызгоуловителе (4) поступает в испаритель сероуглерода (10).

Для точного регулирования подачи сероуглерода в испаритель использовали систему фотосигнальные часы — груз — шприц. На ось часов (5), имеющих один оборот в час, навинчивались валики (6) разных

диаметров, на которые наматывался шнур с грузом (8). Последний вдавливал шток поршня шприца и выдавливал из иглки сероуглерод. В зависимости от диаметра валика (6) скорость опускания груза (8) и соответственно количество подачи сероуглерода в единицу времени разное.

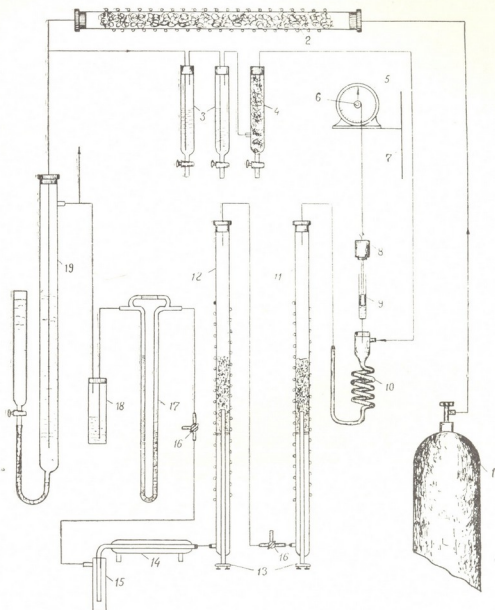


Рис. 1. Схема лабораторной установки для очистки горючих газов от сернистых соединений. 1—баллон аммиака; 2—кварцевая трубка для разложения аммиака; 3—промывалка; 4—брызгоуловитель; 5—фото-сигнальные часы; 6—валик; 7—полка; 8—груз; 9—шприц; 10—испаритель сероуглерода; 11—реактор для гидрирования сероуглерода; 12—реактор для очистки газа; 13—термопара; 14—холодильник; 15—сборник конденсата воды; 16—тройник для отбора проб газа; 17—реометр; 18—промывалка с раствором щелочи; 19—моностат

Азотоводородная смесь с сероуглеродом после испарителя (10) поступала в реактор (11) с катализатором для гидрирования сероуглерода в сероводород и далее в реактор (12) с очистной массой.

Опыты показали, что степень поглощения серы из сероводорода и сероуглерода инфильтрационной рудой марганца одинакова, что объ-

ясняется каталитическим действием сульфида марганца на процесс гидрирования сероорганических соединений. Поэтому основные опыты были проведены без предварительного гидрирования сероуглерода, путем его подачи прямо в реактор (12).

Влияние температуры на скорость поглощения сероводорода инфильтрационной рудой марганца исследовалось при линейной скорости газа 0,18 м/сек и концентрации серы в очищаемом газе 1,18%.

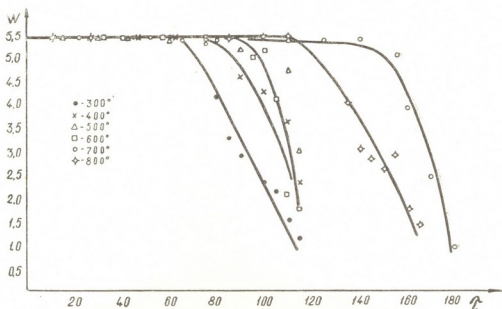


Рис. 2. Зависимость скорости поглощения серы от времени при различных температурах (фракция—2+1 мм). W—скорость реакции, мг/г Mn мин, τ—время, мин.

Из рисунка 2 видно, что скорость взаимодействия сероводорода с марганцем для всех изученных температур (300—800°) за период времени 60—65 минут одинакова, после чего скорость падает тем больше, чем ниже температура.

Следует отметить, что глубокая, практически 100% очистка газа наблюдалась за 40—60 минут. Повышение температуры увеличивало продолжительность работы очистной массы и достигало максимума при 700°. Незначительное снижение скорости реакции и соответственно времени эффективной работы очистной массы при 800° объясняется обратимостью реакции.



Зависимость степени насыщения сорбента серой от продолжительности процесса отражена на рис. 3. Как видно из рисунка, количество поглощенной серы при всех скоростях со временем линейно возрастает. При этом степень использования сорбента в момент проскока серы (высота слоя 115 мм) для всех скоростей в среднем составляет 50%.

Обработка экспериментальных данных показывает, что зависимость скорости поглощения серы от скорости подачи газа до заметного проскока серы определяется уравнением прямой, проходящей через начало координат

$$W = kV,$$

где величина углового коэффициента k зависит от содержания серы в очищаемом газе.

Зависимость количества поглощенной серы в единицу времени от концентрации серы в горючих газах при температуре 700° и скорости по-

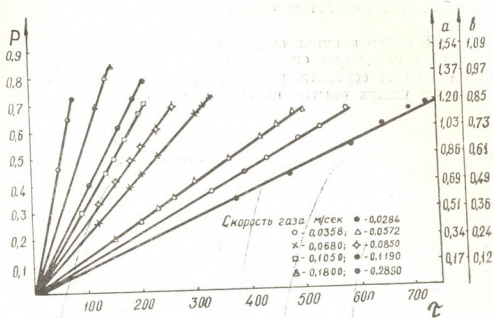


Рис. 3. Зависимость количества поглощенной серы от времени при различных скоростях газа (температура 700°, фракция—2+1 мм). P—количество поглощенной серы, г/г-экв Mn; τ —время, мин; а—атомное соотношение S:Mn в очистной массе; в—атомное соотношение S:ΣMn, Ca, Fe в очистной массе

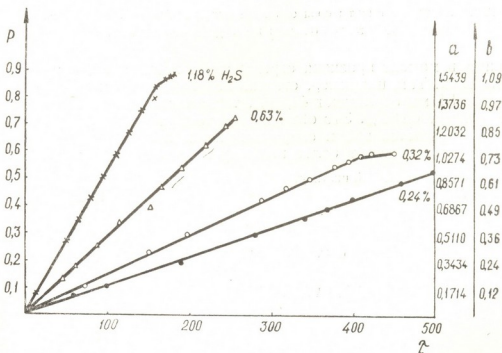


Рис. 4. Зависимость количества поглощенной серы от времени при различных концентрациях серы в исходном газе. P—количество поглощенной серы, г/г-экв Mn; τ —время, мин; а—атомное соотношение S: Mn в очистной массе; в—атомное соотношение S:Σ Mn, Ca, Fe в очистной массе

тока газа 0,18 м/сек показана на рис. 4. Заметный проскок серы наблюдался после насыщения сорбента до степени 50% для всех концент-

раций серы (0,24—1,18%) в исходном газе. С увеличением концентрации сероводорода от 0,24 до 1,18% скорость его превращения возрастала прямолинейно (кривая не показана), что указывает на диффузионный режим взаимодействия окислов MnO, CaO, и FeO с сероводородом.

На рис. 5 видно влияние высоты слоя сорбента на степень очистки газа. Как и следовало ожидать, с увеличением высоты слоя и соответственно веса сорбента, увеличивается период 100% очистки газа. Обработка наших опытов показала, что степень использования

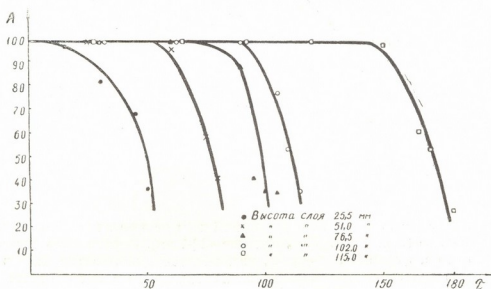


Рис. 5. Влияние высоты слоя очистной массы на степень очистки газа. А—степень очистки газа, %; τ—время, мин.

марганца в момент проскока сероводорода повышается с увеличением высоты слоя. Так, например, степень использования марганца при высоте слоя 51 мм составляет 44,95%, тогда как при высоте слоя 115 мм она достигает 66,65%. Это объясняется тем, что с увеличением высоты слоя увеличивается время соприкосновения нижних слоев сорбента с газом, что способствует более полному использованию марганца.

Грузинский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило 12.VI.1974

Б. БУჩУКШВИ, И. БУჩУКШВИ

მანგანუმის მადნებით წვადი აირების გოგირდნაერთებისაგან გაწმენდა

რეზიუმე

შესწავლილია აზოტწყალბადის ნარევის გაწმენდის პროცესი გოგირდწყალბადისაგან და გოგირდნახშირბადისაგან მანგანუმის ინფილტრაციული მადნით, რომლის სამადნო მინერალებს წარმოადგენენ პსილომელანი, ვერნადიტი და პიროლუზიტი. მცირე რაოდენობით შედის მადანში აგრეთვე როდოქროზიტი, მანგანოკალციტი, გეტიტი და კალციტი. ყველა აღნიშნულ კომპონენტს შეუძლია წვადი აირების გაწმენდისას წარმოქმნან სათანადო სულ-

ფიდები MnS, CaS, FeS. ნამუშევარი მადნიდან შეიძლება ამა თუ იმ წესით მანგანუმის ამოწვლილვა.

აირების გაწმენდის პროცესის პრაქტიკული რეალიზაციისათვის შესწავლილია ფაქტორები, რომლებიც გავლენას ახდენენ რეაქციის სიჩქარეზე (ტემპერატურა, აირის მიწოდების სიჩქარე და გოგირდის კონცენტრაცია გასაწმენდ აირში). ამასთანავე დადგენილია შთანთქმული გოგირდის რაოდენობის დამოკიდებულება დროსთან აირის სხვადასხვა სიჩქარისა და გოგირდის სხვადასხვა შემცველობისას აირში. ნაჩვენებია სორბენტის ფენის სიმაღლის გავლენა აირის გაწმენდის ხარისხზე.

აირის გაწმენდის მანგანუმის მეთოდში გათვალისწინებულია ორი მნიშვნელოვანი პროცესის შეთავსება — აირების გაწმენდა გოგირდნაერთებისაგან და ლარიბი მადნებიდან მანგანუმის ამოწვლილვა.

N. Ya. BUCHUKURI, Ya. G. BUCHUKURI

THE PROCESS OF COMBUSTIBLE GASES PURIFICATION FROM SULPHUR BY MANGANESE ORES

Summary

The method of combustible gases purification from sulphur compounds has been worked out. It is based on the use of poor manganese ores as purifying mass. It is shown that in addition to gas purification, manganese is extracted from the ore in the form of valuable manganese compounds.

The data on studies of the kinetics of the process of nitrogenhydrogen mixture from hydrogen sulphide and carbon bisulphide by infiltration manganese ore are given. The ore minerals of the latter are psylomilane, vernadite and pyroluzite. The ore has also slight amounts of rhodochroze, manganocalcite, hetite and calcite. All the listed components can form corresponding sulphides MnS, CaS, FeS.†

A number of factors afflicting the reaction rate: temperature, rate of gas supply and concentration of sulphur in the purified gas have been studied for the practical realization of purification of combustibe gases from sulphur by infiltration manganese ore. The dependence has been established between the amount of absorbed sulphur and time at different rates of gas supply and sulphur content in the purified gas.

The worked out method of gas purification combines two important processes: purification of combustible gases from sulphur compounds and extraction of manganese from poor ores (enrichment).

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Чагунава В. Т., Труды ГПИ, Тб., 5, 86 (1956).
2. Чагунава В. Т., Бучуკური Я. Г., Амирагова Н. Р., Вардиашвили Н. К., Труды ГПИ, Тб., 5, 98—105 (1956).
3. Бучуკური Я. Г., Труды ГПИ, Тб., 5, 79—91 (1956).

4. Бучукури Я. Г., Труды ГПИ, Тб., 6, 99—106 (1957).
5. Бучукури Я. Г., Сообщ. АН ГССР, т. XVIII, 2, 175—182 (1957).
6. Чагунава В. Т., Бучукури Я. Г., Сообщ. АН ГССР, т. XVIII, 5, 542—548 (1957).
7. Бучукури Я. Г., Чагунава В. Т., Сообщ. АН ГССР, т. XXVI, 6, 660—664 (1961).
8. Бучукури Я. Г., Чагунава В. Т., Сообщ. АН ГССР, т. XXVI, 6, 659—664 (1961).
9. Чагунава В. Т., Исследования по применению марганцевых контактов в химической промышленности. Тб., Изд «Мецниереба», 1965.
10. Чагунава В. Т., Информационное письмо № 2, ГПИ им. С. М. Кирова, Тб., (1957).
11. Альшутлер В. С., Гаврилова А. А., Высокотемпературная очистка газов от сернистых соединений, М., Изд. «Наука», 1969.
12. Небиеридзе Н. В., Автореферат канд. диссертации, Тб., 1970.

УДК 541.135

В. Ю. МИНДИН, Г. Н. КИПИАНИ, И. В. ХАРЧИЛАДЗЕ

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ СОПРОТИВЛЕНИЙ ВЫПРЯМИТЕЛЯ И ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА НА ТОЧНОСТЬ АВТОМАТИЧЕСКОГО ИЗМЕРЕНИЯ ОБРАТНОЙ Э.Д.С. С ПОМОЩЬЮ ЗАПОМИНАЮЩЕГО КОНДЕНСАТОРА

При питании электролизера от двухполупериодного выпрямителя или, в более общем случае, при питании электролизера прерывающимся током становится возможным измерение обратной э. д. с. (о.э.д.с.) электролизера в те промежутки времени, когда ток через него не протекает. Наиболее просто, но с низкой точностью, эти измерения можно провести непосредственно по осциллограмме клеммного напряжения, на которой ордината участков, зарегистрированных в отсутствие тока (рис. 1) и есть о.э.д.с. в соответствующем масштабе. Подобный способ был реализован в [1,2].

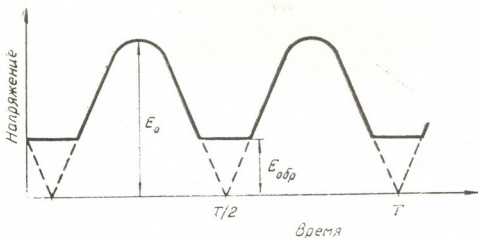


Рис. 1. Осциллограмма напряжения на клеммах электролизера при питании его от двухполупериодного выпрямителя, E_0 —амплитудное значение выпрямленного напряжения. $E_{обр}$.— обратная э. д. с. электролизера, T —период питающего выпрямитель переменного тока

Используя идею запоминающего конденсатора [3] в варианте измерения минимального напряжения можно осуществить простое устройство (рис. 2), автоматически измеряющее о.э.д.с. Очевидно, что применимость этого устройства будет определяться точностью получаемых с его помощью результатов. Анализ эквивалентной схемы для слу-

чая выпрямленного синусоидального напряжения приводит к следующему выражению:

$$x \arcsin x + \sqrt{1-x^2} = (1-a) \sqrt{1-y^2} + y(\arcsin y + a \arcsin y), \quad (1)$$

где $x = \varphi/E_0$; $y = U/E_0$; $a = R_2/R_1$; φ — о. э. д. с.,

U — напряжение на запоминающем конденсаторе;

R_2, R_1 — сопротивление диода в прямом и обратном направлениях;

E_0 — амплитудное значение выпрямленного напряжения.

Из (1) следует, что напряжение на запоминающем конденсаторе (З. К.) тем меньше отличается от измеряемой величины, чем ближе о.э.д.с. к амплитудному значению напряжения и чем больше проводимость диода в прямом направлении.

Для исследования влияния «внутренних» сопротивлений источника тока и электролизера на показания цифрового вольтметра, измеряющего напряжение на З. К., была собрана схема (рис. 3). Внутреннее сопротивление источника тока и электролизера моделировалось двухобмоточным реостатом, обмотки и ползунок которого были включены в

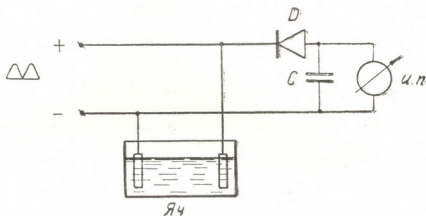


Рис. 2. Схема автоматического измерения обратной э. д. с.

Яч—электрическая ячейка, С—конденсатор, D—диод германиевый, И. П.—измерительный прибор

схему таким образом, что сумма «внутренних» сопротивлений оставалась постоянной и равной 22 Ом. Источник тока — выпрямитель ВСА-5. Точное значение о.э.д.с. измерялось компенсационным способом — сравнением опорного напряжения, задаваемого потенциометром R_2 и клемного напряжения электролизера (щелочной аккумулятор ЖН — 45). Изменение опорного напряжения проводилось до совмещения с нулевой линией на экране осциллографа участка кривой (рис. 1), отвечающей о.э.д.с. Напряжение на З. К. измерялось цифровым вольтметром с высоким входным сопротивлением. Измерялись также напряжения на первой и второй обмотках реостата и напряжение на электролизере.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что увеличение «внутреннего» сопротивления ячейки приводит к уменьшению показаний цифрового вольтметра до величин, меньших о.э.д.с., причем точность замеров падает (рис. 4).

Этот эффект объясняется уменьшением величины напряжения на выходе выпрямителя ниже уровня о.э.д.с. из-за наличия в цепи сравнительно высокой индуктивности.

Измерения, проведенные при разных силах тока и разных соотношениях «внутренних» сопротивлений выпрямителя и электролизера, позволяют утверждать, что для улучшения воспроизводимости результа-

гов необходимо стремиться к уменьшению внутреннего сопротивления электролизера.

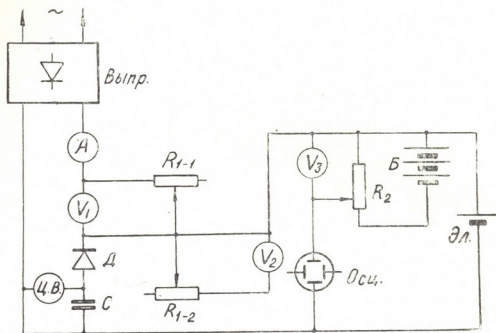


Рис. 3. Схема для исследования влияния соотношения „внутренних“ сопротивлений выпрямителя и электролизера на точность измерения обратной э. д. с. запоминающим конденсатором. Выпр.—выпрямитель; А, V_3 —ампервольтметр; R_{1-1} , R_{1-2} —реостат двухобмоточный, V_1 , V_2 —вольтметр; Ц. В.—цифровой вольтметр; С—батарея конденсаторов; Д—диод; Осц.—осциллограф; Б—батарея; R_2 —потенциометр; Эл.—электролизер

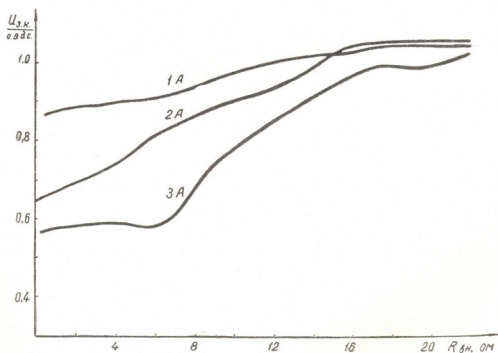


Рис. 4. Зависимость между отношением напряжения на запоминающем конденсаторе к обратной э. д. с., силой тока и величиной „внутреннего“ сопротивления источника тока (при общем сопротивлении 22 Ом)

Это требование не является слишком «жестким», так как при прямом подключении аккумулятора к выпрямителю напряжение на З. К. превышало 0.э.д.с. в среднем на 10—30 мВ, что составляет 1—3% от измеряемого значения. Таким образом, применение вышеописанной схемы автоматического измерения обратной э.д.с. может быть рекомендовано практически для всех случаев технического электролиза с питанием, электролизеров от двухполупериодных выпрямителей.

Институт неорганической химии и
электрохимии АН ГССР

Поступило 29.V.1974

ვ. მინდინი, გ. ყიფიანი, ი. ხარჩილაძე

გამმართველისა და ელექტროლიზირის წინაღობების თანაფარდობის გავლენა
დაზომვის სიზუსტეზე კონდენსატორის დახმარებით უკუ ე. მ. დ. ავტომატური
გაზომვის სიზუსტეზე

რ ე ზ ი მ ე

დამამხსოვრებელი კონდენსატორის მეშვეობით შემუშავებულია ელექტროლიზირის უკუ ე. მ. დ. ავტომატურად გაზომვის სქემა ელექტროლიზირის წყვეტილი დენით კვების შემთხვევაში.

დიოდის პირდაპირი და უკუ წინაღობის ფარდობის გავრდით და უკუ ე. მ. დ.-სა და ელექტროლიზირის მკვებავი ძაბვის ამპლიტუდურ მნიშვნელობებს შორის სხვაობის შემცირებით მატულობს გაზომვების სიზუსტე.

პრაქტიკაში რეალურად არსებული პირობებისათვის გაზომვების სიზუსტე შეადგენს 1—30%-ს.

შესწავლილია დენის წყაროსა და ელექტროლიზირის „შიგა“ წინაღობების სიდიდეების გავლენა მიღებულ შედეგების სიზუსტესა და განმეორადობაზე.

ექსპერიმენტით განსაზღვრულია, რომ შიგა წინაღობების მაღალი მნიშვნელობები აუარესებს შედეგების სიზუსტეს, რაც გამოწვეულია გამმართველის კლემური ძაბვის პერიოდული შემცირებით უკუ ე. მ. დ. დონის ქვემოთ.

აღნიშნული სქემის რეკომენდირება შეიძლება ტექნიკური ელექტროლიზისათვის ელექტროლიზირის ორნახევარპერიოდისანი გამმართველით კვების შემთხვევაში.

V. Yu. MINDIN, G. N. KIPIANI, I. V. KHARCHILADZE

INFLUENCE OF THE RATIO OF RESISTORS OF RECTIFIER AND ELEKTROLYZER ON THE ACCURACY OF AUTOMATIC MEASUREMENTS OF INVERSE ELECTROMOTIVE FORCE BY MEANS OF A CAPACITOR STORAGE

Summary

A scheme of measurement of the inverse electromotive force (i. e. m. f.) of an electrolyzer, at its feeding with interrupting current was worked out with the use of the so called capacitor storage.

With an increase of the ratio of the inverse and direct diode resistance and with a decrease of the difference between i. e. m. f. and the am-



plitude value of voltage feeding the electrolyzer, the accuracy of measurements is increased. For the conditions realized in practice, the accuracy of measurements is 1—3%.

The influence of values of "internal" resistances of current source and electrolyzer was studied on accuracy and reproducibility of the obtained results.

Its is determined experimentally that high values of internal resistances lead to the results becoming worse, due to the periodic drops of terminal voltage of the rectifier below the level of i. e. m. f.

The scheme can be recommended for the technical electrolysis when electrolyzers are fed from fullwave rectifiers.

ՎՈՅՈՐԱԾՅՈՒՆ — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Бардин И. П., Казайн А. А., Изв. АН СССР, Металлургия и топливо, 11, (1960).
2. Самсон Ю. У., Бару В. Е., Датлина Н. С., Белов С. Ф., Лунькова Н. В., В сб.: Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков, Киев, «Наукова Думка», 162, 1969.
3. Термен Ф., Петтит Д., Измерительная техника в электронике, М., ИЛ., 1955.

ХРОНИКА

II ВСЕСОЮЗНОЕ СОВЕЩАНИЕ ПО ФОТОХИМИИ

С 1 по 4 октября 1974 года в г. Сухуми проходило 2-ое Всесоюзное совещание по фотохимии. В работе совещания приняло участие 270 человек, представители 60 организаций, в том числе 12 институтов АН СССР, 11 институтов республиканских академий, 9 университетов, 4 конструкторских бюро, 4 учебных институтов и 1 завода. В виде аннотаций опубликовано 230 докладов по следующим основным разделам:

1. Селективное возбуждение фотохимических реакций лазерным ИК-излучением.
2. Фотолиз в газовой фазе в вакуумной УФ-области.
3. Фотохимические процессы в жидких системах, представляющие интерес для фотохимии (перенос возбуждения, образование триплетных состояний, механизм тушения молекулярной люминесценции, образование эксимеров и эксиплексов).
4. Органическая фотохимия. Механизмы органических фотохимических реакций.
5. Обратимые органические фотохимические реакции.
6. Элементарные процессы фотохимии в стеклах и полимерах.
7. Элементарные процессы и механизмы фотохимических реакций с участием красителей.
8. Элементарные процессы и механизмы фотохимических реакций с участием пигментов.
9. Фотохимические реакции неорганических ионов и комплексных соединений в растворах.

Совещание открыл председатель секции фотохимии при научном Совете по химии высоких энергий АН СССР член-корр. АН СССР Х. С. Багдасарьян, остановившийся на основных этапах развития современной фотохимии. От имени Президиума АН СССР участников Совещания приветствовал академик — секретарь отделения химии и химической технологии АН ГССР Г. В. Цицишвили.

Было заслушано много оригинальных докладов. Например, вызвали интерес доклады Н. Г. Басова, А. И. Ораевского, А. В. Панкратова и М. В. Соболевского «Стимулирование химических процессов инфракрасным интенсивным (лазерным) излучением», В. М. Беренфельда, Б. В. Чумаевского, Н. В. Веселовской, Р. В. Джагапаняна «Триплетсинглетный перенос энергии электронного возбуждения. Некоторые особенности кинетики фотовосстановления ацетофенона», М. Г. Кузьмина «Адиабатические и неадиабатические реакции электронно-возбужденных молекул», Ю. И. Кирюхина, З. А. Синициной и Х. С. Багдасарьяна «Определение вкладов фотопонижения и фотосенсибилизации в общий выход двухквантовой фотохимической реакции» и др.

Институты АН ГССР представили ряд интересных работ. Доклад К. Г. Джапаридзе и Н. И. Мамистваловой посвящен исследованию некоторых особенностей фотохимии 6-нитрозамещенных индолноспирохромонов с различными радикалами при атоме азота. В работе К. Г. Джапаридзе, Д. П. Майсурадзе и Ш. А. Ахобадзе изучено влияние видимых лучей на кинетическую характеристику фотохимического и теплового процессов полимерных пленок, содержащих динитропрозные спирохроме-



ны. К. Г. Джапаридзе, Д. П. Майсурадзе, Ш. А. Ахобадзе и Г. Г. Гачечиладзе синтезированы спирохромоны на базе 1,3,3-триметил-2-метил-1,7-диазаиндена и изучены их физико-химические характеристики. К. Г. Джапаридзе, Д. П. Майсурадзе, В. Д. Ананишвили, Д. Л. Лоладзе и Ш. А. Ахобадзе были получены фотохромные полимерные материалы с использованием галоидсодержащих полимеров и основания Фишера. Т. Н. Махарадзе, М. И. Бродзели, И. А. Елигулашвили и М. Д. Канделаки исследована рекомбинация радикалов под действием лазерного облучения. М. Е. Перельманом рассмотрены пороговые явления в реакциях лазерной фотохимии и рассчитаны термодинамические ограничения эффективности фотохимических реакций. Т. Н. Махарадзе и Л. В. Девадзе впервые показана возможность исследования спирохромонов в полимерных пленках в УФ области (245—300 нм) (Институт кибернетики АН ГССР).

В работе И. Л. Эдилашвили, Л. Д. Меликадзе, З. И. Гургенидзе и К. В. Иоселиани «Ингибирование фотохимических превращений минеральных масел ароматическими аминами» исследовались фотохимические превращения некоторых модельных систем, аналогов углеводородов, содержащихся в масляных фракциях нефти. К. Г. Годердзишвили и Л. Д. Меликадзе разработан фотохимический способ выделения микроэлементов нефти. Работа Л. Д. Меликадзе, Э. Г. Леквешвили и Э. Г. Ахалкаци посвящена изучению фотоконденсации углеводородов фенантренового ряда с маленновым ангидридом в присутствии бензофенона (Институт физической и органической химии им. П. Г. Меликишвили АН ГССР).

В работе М. В. Панчвидзе, Е. М. Нанобашвили, А. Г. Дапквашвили и Г. И. Хидешели изучены низкотемпературный радиоллиз и фотопревращение некоторых сероорганических соединений. И. Г. Бахтадзе, Л. В. Ляшенко и Е. М. Нанобашвили исследованы фотохимические реакции, протекающие в интермицеллярном растворе и на поверхности частиц золь роданидов и цианидов серебра и ртути (Институт неорганической химии и электрохимии АН ГССР).

В заключительном слове чл.-корр. АН СССР Х. С. Багдасарьян отметил, что Совещание было плодотворным, состоялся широкий обмен мнениями и информацией по важнейшим областям фотохимии, интерес к которым за последние годы значительно возрос в СССР.

Совещание наметило ряд мероприятий в целях стимулирования в СССР исследований в области фотохимии.

აპტორთა საყურადღებოდ

ქურნალში „საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია“ იბეჭდება ორიგინალური წერილები, რომლებშიც ასახულია ექსპერიმენტული და თეორიული კვლევების შედეგები თანამედროვე ქიმიისა და ტექნოლოგიის ძირითადი მიმართულებების მიხედვით და მიმოხილვითი წერილები, დაწერილი სარედაქციო კოლეგიის დავალებათ.

პერიოდულად თავსდება მოკლე ქრონიკა რესპუბლიკაში ჩატარებული კონფერენციების, თათბირების, სემინარებისა და სხვა სამეცნიერო-საორგანიზაციო ღონისძიებების შესახებ.

2. წერილის მოცულობა ცხრილებით, ნახატებით (სამი ნახატი უტოლდება ერთ გვერდს), ნახატების ქვემო წარწერებით, დამოწმებული ლიტერატურის ნუსხით, რეზიუმეებით ჭარბულ, ინგლისურ ენებზე და რეფერატით არ უნდა აღემატებოდეს არაპორტატულ საბეჭდო მანქანაზე ორი ინტერვალით დაბეჭდილ 12 გვერდს, 3-5 სმ სივანის მინდორით მარცხენა კიდეზე.

3. მოკლე წერილის მოცულობა ლიტერატურის ნუსხით არ უნდა აღემატებოდეს საბეჭდო მანქანაზე დაბეჭდილ 4 გვერდს. წერილი შეიძლება ილუსტრირებული იყოს 1—2 ნახატით. მას თან უნდა ერთვოდეს მოკლე რეზიუმე.

რეზიუმეები ინგლისურ და ქართულ ენაზე, ლიტერატურის ნუსხა, დასათარებელი ცხრილები და ნახატების ქვემო წარწერები სრულდება ცალკე ფურცლებზე.

4. სამუშაო წარმოდგენილი უნდა იქნეს ორ ცალად დაწესებულების ხელმძღვანელის და ავტორთა სამეცნიერო საბჭოს (კათედრის, განყოფილების, ლაბორატორიის) გადაწყვეტილებით მის გამოქვეყნებაზე, საექსპერტო კომისიის დასკვნით და საავტორო ცნობებით.

პირველ გვერდზე ზემო მარცხენა კუთხეში დასმული უნდა იყოს უნივერსალური აბრევიათი კლასიფიკაციის ინდექსი, ხოლო ზემო მარჯვენა კუთხეში კი მივითითოს ქურნალის განყოფილება, რომელშიც უნდა მოთავსდეს წერილი, ავტორების ინიციალები, გვარები და წერილის დასახელება მოთავსდეს ტექსტის წინ. სტატიის ბოლოს, მარცხენა აღნიშვნა დაწესებულია, სადაც შესრულდა შრომა. წერილის ხელს უნდა აწერდნენ ყველა ავტორები. წერილის ბოლოს სრულად უნდა იყოს აღნიშნული ავტორების სახელი, მამის სახელი და გვარი, ბინისა და სასახურის მისამართები და ტელეფონები.

5. ექსპერიმენტულ ნაწილს წინ უნდა ერთვოდეს მოკლე შესავალი, რომელშიც ასახულია ექნება სამუშაოს მიზანი. შემდეგ მოყვანილი უნდა იყოს აღწერა და განხილვა მიღებული შედეგებისა და მოკლე დასკვნა. წერილში მოცემული ცხრილები უნდა დასათავსდეს.

6. ფორმულები და ასოითი აღნიშვნები ჩაწერილი უნდა იყოს გარკვევით, ხელთ, შავი მელნით ან ტუშით. განსაკუთრებული ყურადღება უნდა მიექცეს ინდექსებისა და ხარისხის აღნიშვნების ვულდასმით გამოსახვას. მეცნიერის თავიდან ასაცილებლად მკაფიოდ უნდა იქნეს განსხვავებული ლათინური ალფაბეტის მთავრული და არამთავრული ასოები. მთავრულ ასოები უნდა ვეგვას ქვემოთ ორ-ორი პატარა ხაზი; ბერძნული ასოები უნდა შემოიხაზოს წითელი ფაქტით ორ-ორი პატარა ხაზი; ბერძნული ასოები უნდა შემოიხაზოს წითელი ფაქტით.

7. ნახატები უნდა შესრულდეს თეთრ ქაღალდზე ან კალკზე შავი ტუშით, მინიმალური რაოდენობის აღნიშვნებით. ტექსტში აუცილებლად უნდა იყოს მითითებული ნახატის ადგილი, ხოლო ნახატის ნომერი კი — გამოტანილი მინდორზე. ყოველ ნახატს მეორე მხარეზე ფაქტით უნდა დაეწეროს ავტორების გვარები და იმ წერილის სათაური, რომელსაც მიეკუთვნება ნახატი. ნახატები და ცხრილები წარმოადგენილი უნდა იქნეს ორ ეგზემპლარად (წარწერილ კონპირტში).

8. დამოწმებული ლიტერატურა უნდა დაიბეჭდოს ცალკე ფურცლებზე. დამოწმებული ავტორების გვარები წერილის ტექსტში მოცემული უნდა იყოს ძირითადი ტექსტის ტრანსკრიპციით, ხოლო ლიტერატურის ნუსხაში კი — ორიგინალური ტრანსკრიპციით.

საჭიროა დაცული იქნეს ასეთი თანმიმდევრობა: ავტორის გვარი, ინიციალები. თუ დამოწმებულია საყურადღებო შრომა, ვუჩვენეთ ქურნალის სახელწოდება, ტომი, ნომერი, გამოცემის წელი (ღრჩხილებში) და გვერდები. თუ დამოწმებულია წიგნი, აუცილებლად ვუჩვენეთ მისი სრული სახელწოდება, გამოცემლობა, წელი და გვერდები. დამოწმებული ლიტერატურა უნდა დალაგდეს არა ანბანური წესით, არამედ დამოწმების თანმიმდევრობით.

გამოუქვეყნებელი სტატიების კატორება (გარდა დისკრეტაციებისა) დაუშვებელია.

9. ავტორმა წერილთან ერთად უცილებლად უნდა წარმოადგინოს მისი რეფერატი რუსულ ენაზე (ორ ცალად) რეფერატული ქურნალისათვის.

10. ხელნაწერები, რომლებიც არ უბასუხებენ აღნიშნულ პირობებს, რედკოლეგიის მიერ არ მიიღება.

11. ქურნალში წერილები დაიბეჭდება რედაქციაში შემოსვლის რიგის მიხედვით. თუ წერილი მოითხოვს გადაშუქებას, მამის რიგი იკარგება და წერილი შესწორების შემდეგ ახალი რიგით დაიბეჭდება. ქურნალის ერთ ნომერში შეიძლება დაიბეჭდოს ავტორის მხოლოდ ერთი წერილი.

12. რედაქცია ავტორს შესამოწმებლად უგზავნის წერილის ერთ კორექტურას. ავტორს უფლება აქვს შესწოროს მხოლოდ სტამბის შეცდომები. დაუშვებელია დამატება ან რაიმე ცვლილების შეტანა დედნის საწინააღმდეგოდ.

ავტორს უფასოდ ეძლევა თავისი წერილის 25 ამონაბეჭდი.

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

1. В журнале «Известия АН Грузинской ССР, серия химическая» публикуются оригинальные статьи и краткие сообщения, содержащие результаты исследований теоретического и экспериментального характера по основным направлениям современной химии и технологии, а также обзорные статьи, написанные по заданию редакционной коллегии.

Периодически публикуется краткая хроника о конференциях, совещаниях, семинарах и других научно-организационных мероприятиях, проводимых в республике.

2. Объем статьи, включая таблицы, рисунки (3 рисунка приравниваются к одной странице), подписи к рисункам, список использованной литературы, резюме на грузинском и английском языках и реферат, не должен превышать 12 страниц машинописного текста, отпечатанного через два интервала. С левой стороны оставляются поля шириной 3—5 см.

3. Объем кратких сообщений не должен превышать 4 страницы машинописного текста (включая список использованной литературы и краткое резюме). Сообщения могут быть иллюстрированы 1—2 рисунками.

Резюме на английском и грузинском языках, список использованной литературы, таблицы и подписи к рисункам исполняются на отдельных листах.

4. Статьи (краткие сообщения) представляются в двух экземплярах с направлением учреждения, решением Ученого совета (кафедры, отдела лаборатории) об их публикации, с заключением экспертной комиссии и авторскими справками.

В начале статьи (слева сверху) пишется индекс УДК, справа сверху указывается раздел журнала, в котором должна быть опубликована статья, затем следуют инициалы и фамилии авторов, заглавие и текст статьи. В конце текста с левой стороны указывается полное название учреждения, в котором выполнена работа. Статья должна быть подписана всеми авторами с указанием на отдельном листе их адресов и телефонов.

5. Изложению экспериментального материала должно предшествовать краткое введение, излагающее цель работы. Далее должно быть приведено описание и обсуждение полученных результатов и краткое заключение. Таблицы, приведенные в тексте статьи, следует озаглавить.

6. Формулы и буквенные обозначения должны быть вписаны четко и аккуратно от руки чернилами или тушью. Особое внимание следует обратить на тщательное изображение индексов и показателей степеней. Во избежание ошибок следует делать ясное различие между прописными и строчными буквами латинского алфавита: заглавные буквы подчеркнуть снизу двумя черточками, а строчные — сверху; греческие буквы обвести красным карандашом.

7. Рисунки должны быть исполнены на белой бумаге или на кальке тушью, с минимальным количеством обозначений. В тексте следует обязательно указать место для рисунков, вынося номер рисунка на поля. На обороте каждого рисунка карандашом должны быть написаны фамилии авторов, заглавие статьи, к которой относится рисунок. Рисунки и таблицы должны быть представлены в двух экземплярах (в надписанном конверте).

8. Цитируемая литература приводится на отдельной странице в конце статьи. Все ссылки даются в оригинальной транскрипции. Иностранные фамилии в статье даются в транскрипции основного текста.

Цитируемая литература приводится в следующем порядке:

а) для **журнальных** статей: фамилии и инициалы всех авторов, название журнала, том (подчеркнуть номер выпуска), страница, год (в скобках).

б) для **книг**: фамилии и инициалы авторов, точное название книги, место издания, издательство, год, том (подчеркнуть) и страница.

Ссылки на неопубликованные работы (кроме диссертаций) не допускаются.

Использованная литература должна быть расположена не в алфавитном порядке, а в последовательности цитирования.

9. К статье должен быть приложен реферат в двух экземплярах, составленный по форме ВИНТИ.

10. Рукописи, не отвечающие настоящим правилам, редакцией не принимаются.

11. В журнале статьи публикуются в порядке поступления в редакцию. В случае возвращения автору статьи для доработки текста датой представления считается день получения редакцией окончательного текста. В одном номере журнала может быть опубликована лишь одна статья автора.

12. Редакция посылает автору одну корректуру статьи. В авторской корректуре исправлению подлежат только ошибки типографии, никакие дополнения или изменения первоначального текста не допускаются.

Редакция бесплатно выдает авторам 25 отдельных оттисков статьи.

რედაქციის მისამართი:

380060, თბილისი-60, კუტუზოვის ქ., 19, ოთხი 16.
ტელ. 37-93-82

Адрес редакции:

380060, Тбилиси-60, ул. Кутузова, 19, комната 16.
тел. 37-93-82

Корректор М. Дарсавелидзе

Сдано в набор 11.5.1975; подписано к печати 8.7.1975; формат
бумаги 70×108 1/16; бумага № 1; печатных л. 8,4; уч-изд. л. 6,47;
УЭ 11570; тираж 1000, экз.; заказ 1719

цена 70 коп.

გამომცემლობა „მეცნიერება“, თბილისი, 380060, კუტუზოვის ქ., 19
Издательство «Мецниереба», Тбилиси, 380060, ул. Кутузова, 19

საქ. სსრ. მეცნ. აკად. სტამბა, თბილისი, 380060, კუტუზოვის ქ. № 19
Типография АН Груз. ССР, Тбилиси, 380060, ул. Кутузова, 19

6 11/150



Цена 70 коп.

Индекс 76203