

784-5  
1990

ISSN—0132—6074



საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР  
PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES  
OF THE GEORGIAN SSR

ქიმიკი

სერია  
СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1990 N2

თბილისი  
ТБИЛИСИ

ტომი  
ТОМ.  
VOL.

16

1. ჟურნალში „საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია“ იბეჭდება წერილები ძირითადად ქართულ და რუსულ ენებზე, რომლებშიც ასახულია თეორიული და ექსპერიმენტული კვლევათა შედეგები თანამედროვე ქიმიისა და ტექნოლოგიის მიმართულუბათა მიხედვით და მიმოხილვითი სამეცნიერო წერილები.

პერიოდულად თავსდება ქრონიკა რესპუბლიკაში ჩატარებული კონფერენციების, თეორიების, სემინარებისა და სხვა სამეცნიერო-საორგანიზაციო ღონისძიებათა შესახებ.

2. წერილის მოცულობა ცხრილებით, ნახატებით (სამი ნახატი უტოლდება გვერდს), ნახატების ქვემო წარწერებით, დამოწმებული ლიტერატურის ნუსხით, რეზიუმეებით (ქართულ, რუსულ და ინგლისურ ენებზე) არ უნდა აღემატებოდეს მანქანაზე ნახტვს 12 გვერდს, 3 სმ სივანის მინდვრით მარცხენა კიდეზე.

რეზიუმეები, ლიტერატურის ნუსხა, დასათურებული ცხრილები და ნახატების ქვემო წერილი სრულდება ცალ-ცალკე ფურცლებზე.

3. მოკლე წერილის მოცულობა არ უნდა აღემატებოდეს მანქანაზე ნახტვს 4 გვერდს, წერილი შეიძლება ილუსტრირებული იყოს 1—2 ნახატით. მას თან უნდა ერთვოდეს რეზიუმეები.

4. სამუშაო უნდა წარმოდგინდეს ორ ცალად, მას უნდა ახლდეს დაწვებულების ნაბარათა, სამეცნიერო საბჭოს (ათედრის, განყოფილების, ლაბორატორიის) გადაწყვეტილების მის გამოქვეყნებაზე, საექსპერტო კომისიის დასკვნა.

პირველ გვერდზე ზემო მარცხენა კუთხეში თავსდება უნივერსალური ათობითი კლასიფიკაციის ინდექსი, ხოლო ზემო მარჯვენა კუთხეში კი მიეთითოს ჟურნალის განყოფილების ტექსტს უნდა უძღვოდეს ავტორთა ინიციალები, გვარები და წერილის დასახელება. სტატიის ბოლოს, მარცხნივ—დაწვებულება, სადაც შესრულდა შრომა. წერილს ხელს აწერს ავტორი. წერილის ბოლოს სრულად უნდა იყოს აღნიშნული ავტორთა სახელი, მისი სახელი და გვარი, ბინისა და სამსახურის მისამართი და ტელეფონის ნომერი.

5. ექსპერიმენტულ ნაწილს წინ ერთვის მოკლე შესავალი, რომელშიც ასახულია სამუშაოს მიზანი, მხოლოდ მას შემდეგ მიღებული შედეგების განხილვა და დასკვნა. ცხრილები უნდა დასათურდეს.

6. ფორმულები და ასოითი აღნიშვნები ჩაიწეროს გარკვევით, შავი მელნით ან ტუშით უტარდებოდეს მიეკეცს ინდექსებისა და ხარისხის მარჯვენა მხარის მიხედვით. შეიძლება უნდა გამოიყენებოდეს ლათინური და ბერძნული ანბანის მთავარი და ნუსხური ასოები.

7. ნახატები უნდა შესრულდეს თეთრ ქაღალზე ან კალაზე ტუშით. უყვლა ნახატს უნდა მხარეს ფანქრით უნდა ეწეროს ავტორთა გვარები და სტატიის სათაური. ნახატები ცხრილები წარმოდგება ორ ვეჯზემალარად.

8. დამოწმებული ლიტერატურა იბეჭდება ცალკე ფურცლებზე. ავტორთა გვარები წერილის ტექსტში მოცემული უნდა იყოს ძირითადი ტექსტის, ხოლო ლიტერატურის ნუსხაში კი ორიგინალის დაწვრილობით. დაცული აქნეს ასეთი თანმიმდევრობა: ავტორის გვარი ინიციალები, თუ დამოწმებულია საერთაშორისო შრომა, ვერცხვით ჟურნალის სახელწოდება გამოცემის წელი, ტომი, ნომერი და გვერდები; თუ დამოწმებულია წიგნი, აუცილებლად უნდა იყოს მისი სახელწოდება, ქალაქი, გამომცემლობა, წელი და გვერდები. დამოწმებული ლიტერატურა უნდა დალაგდეს დამოწმების შესაბამისი თანმიმდევრობით. გამოუქვეყნებელი მასალების ციტირება (გარდა დისერტაციებისა) დაუშვებელია.

9. ფიზიკური ერთეულების აღნიშვნა უნდა შესაბამებოდეს საერთაშორისო ერთეულების სისტემას.

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

11. ჟურნალში წერილები იბეჭდება რედაქციაში შემოსვლის რიგის მიხედვით. თუ წერილი მოითხოვს გადამუშავებას, მისი რიგი იკარგება და წერილი შესწორების შემდეგ ახალი რიგით იბეჭდება. ჟურნალის ერთ ნომერში შეიძლება დაბეჭდოს ავტორის ერთი სტატია და ერთი მოკლე წერილი.

12. რედაქცია ავტორს უთანხმებს კორექტურას. ავტორს უფლება აქვს შეასწოროს მხოლოდ სტამბის შეცდომები.

ავტორს უფასოდ ეძლევა წერილის 12 ამონაბეჭდი.

საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე

(Сакартвелос ССР მეცნიერებათა აკადემიის  
მატნე, ხიმის სერია)



ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР

# ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 16, № 2  
Том

ჟურნალი დაარსდა 1975 წლის იანვარში  
Журнал основан в январе 1975 года

გამოდის წელიწადში 4-ჯერ  
Выходит 4 раза в год

თბილისი  
ТБИЛИСИ

• „მეცნიერება“  
«МЕЦНИЕРЕБА»

• 1990

Известия АН ГССР, серия химическая  
(на грузинском, русском и английском языках)

Известия АН ГССР  
© Серия химическая, 1990

რედაქციის მისამართი:

380060, თბილისი-60, კუტუზოვის ქ. 19, ოთახი 18  
ტელ. 37-86-78

Адрес редакции:

380060, Тбилиси 60, Кутузова 19, комната 18  
тел. 37-86-78

Корректор Б. Григалашвили

Сдано в набор 10.12.89. Подписано в печать 08.05.90  
УЭ 03637. Формат 70×108<sup>1/16</sup>. Бумага № 1. Высокая печать.  
7,0 усл.-печ. л. 7,53 кр.-отт. 5,8 уч.-изд. л.  
Тираж 1120 экз. Заказ 3209. Цена 90 коп.

---

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

---

საქართველოს სსრ მეცნ. აკადემიის სტამბა, თბილისი, 380060, კუტუზოვის ქ., 19  
Типография АН Грузинской ССР, Тбилиси, 380060, ул. Кутузова, 19

თ. ანდრონიკაშვილი (რედაქტორი), თ. აგლაძე, ა. ავალიანი, ი. ბარათაშვილი,  
ფ. ბროუჩეკი (სწავლული მდივანი), გ. გველესიანი, ვ. ერისთავი, ლ. მელიქაძე,  
შ. სიღამონიძე, ე. ქემერტელიძე, გ. ცაგარეიშვილი, გ. ცინცაძე (რედაქტორის  
მოადგილე), გ. ციციშვილი, ლ. ხანაშვილი, კ. ჯაფარიძე (რედაქტორის მოად-  
გილე), ლ. ჯაფარიძე

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

### РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Т. Г. Андроникашвили (редактор), Т. Р. Агладзе, А. Ш. Авалиани,  
И. Б. Бараташвили, Ф. И. Броучек (ученый секретарь), Г. Г. Гвелеси-  
ани, К. Г. Джапаридзе (зам. редактора), Л. Н. Джапаридзе, Э. П. Ке-  
мертелидзе, Л. Д. Меликадзе, Ш. И. Сидамонидзе, Л. М. Хананашвили,  
Г. В. Цицишвили, Г. В. Цинцадзе (зам. редактора), Г. В. Цагареишви-  
ли, В. Д. Эристави.

Ответственный секретарь В. В. Шубладзе

### EDITORIAL BOARD

T. G. Andronikashvili (Editorial), T. R. Agladze, A. Sh. Avaliani, I. B.  
Baratashvili, F. I. Brouchek (Scientific Secretary), G. G. Gvelესiani, K. G.  
Japaridze (Associate Editor), L. N. Japaridze, E. P. Kemertelidze, L. D.  
Melikadze, Sh. I. Sidamonidze, L. M. Khananashvili, G. V. Tsitsishvili,  
G. V. Tsintsadze (Associate Editor), G. V. Tsagareishvili, V. D. Eristavi

Executive Secretary V. V. Shubladze



თაქთაქიშვილი მ., ციციშვილი თ., ტაბჯუნი ა., კიკოლაძე **ქიმიური**  
 ალავიძე ლ., სამსონია შ., ბადრიძე მ. 6-0- ალკილიბუბონის **ქიმიური**  
 ნოზინის და 1-რიბოზილ-6-ნიტროინდოლის-და ინდოლის სინთეზი ფოსფორამ- **ქიმიური**  
 თურული ოლიგონუკლეოტიდური სინთეზისათვის 95

მხეციძე ნ., აფხაზაია ფ., ჭირაქაძე გ. პოლიბირთვული არმატული ორგა-  
 ნოსილიკაგულები და აზოსალებრები მათ საფუძველზე 102

კორშაკი ვ., რუსანოვი ა., მარგალიტაძე ი., ფიდლერი ს.,  
 გვერდწითელი მ., კახაკოვა გ., მახარაშვილი ნ., ტუღუში დ.  
 სხნადი არმატული პოლიიმიდები 3,3'-დიქლორ-4,4' დიამინოდიფენილმეთანის  
 საფუძველზე 106

კაციტაძე მ., ნაკაიძე ლ., კახაკოვა ვ., ჩოგოვაძე თ., ხანანაშვი-  
 ლი ლ. ტრიცკლოდეცენლის ამინოსილანებისა და სილანების ზოგიერთი  
 გარდაქმნების შესახებ 114

ვახოკიძე რ., სიღამონიძე ნ. α-D-გლუკოსაქარინის მეკავს წარმოებუ-  
 ლების სინთეზი 120

დოლიძე ა., ალავიძე თ., სულაძე მ., ბაღათურია ნ., ვარდოსანი-  
 ძე ი. ციკლოდეცენის კარბონილირება კინკველმავით შეყვური კატალი-  
 ზატორების თანობისას 123

ფიზიკური ქიმიის

ციციშვილი გ., მაისურაძე გ., ჩივაძე გ., მეტრეველი ზ., ზედგე-  
 ნიძე რ., კეკელია დ., ანტონინი გ. სპალენძის ფორმის Y ტიპის  
 ცეოლოთების კატალიზური აქტივობა 129

ანდრონიკაშვილი თ., სტრილჩუკი ლ., ბანახი ო., ბუნებრივ მორდე-  
 ნიტზე დაბალმდულარე გაზების ქრომატოგრაფიული დაყოფა 135

ბაქოლოგია

ჯაფარიძე შ., გოგლიძე ვ., ჯიჯეიშვილი ნ., ქელბაქიანი ნ.,  
 შინდელი მ., გამყარელიძე ნ. მევა გულრონების ნეიტრალიზაცია ქუ-  
 თაისის ლიტონის ქარხნის ბარიუმის ლამებთ 137

ჯაფარიძე ვ., იოსავა ი., თარაშვილი ნ., კარსანიძე ს., ცისკარი-  
 შვილი პ., ტყიბულის ფისოვანი ლიტობიოლოთის კონცენტრატის სულფი-  
 რება 142

მოკლე წერილები

თაქაძე ფ., ებანოძე დ., გილაური ზ., მიქაძე ო., ძინძიბაძე თ.,  
 რატიშვილი მ., ჭიპაშვილი დ., ამბალბოგელი ბ., ჭყონია ჯ.  
 Fe—Cr სისტემის შენადნობების თერმული გაფართობების კოეფიციენტი 145

ციციშვილი გ., დოლიძე ა., ბალარჯიშვილი გ., ტატიაშვილი ლ.  
 ციკლოდეცენური მონომერების მიღება 148

ჯიგაური რ., ჭავჭავანიძე ნ., გიუაშვილი ი., ინჯია მ. სილიციუმის (IV)  
 ქლორიდის მოქმედება ტრიაკლორსენიტებზე 149

კერესელიძე რ., ციციშვილი ვ., ლუბუჭი ე., რაზმაძე დ. ნაფტალი-  
 ნის დიქლორფინილწარმოებულების სინთეზი 154

საღარეიშვილი თ., ალანია მ., ფენოლური ნაერთები *Cercis siliquastrum*, *C.*  
*Cannadensis* და *Fraxinus Ornus*-დან 156

ქორქაშვილი თ., ფხვიძე თ. სტეროიდული გლიკოზიდების დაგროვების დინამიკა  
 მცენარე *Ruscus Ponticus* Wor. ფესვებსა და ფესურებში 158

გვერდწითელი მ., დედვარიაანი რ. პალეოგენწყალბადებისა და პალეოგენ-  
 წყალბადების წარმოქმნის რეაქციების ალგებრული განხილვა 160

## СОДЕРЖАНИЕ

### ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Тактакишвили М. О., Цицкишвили Т. К., Табджуа А., Киколадзе В. С., Алавидзе Л. М., Самсония Ш. А., Бадридзе М. Г. Синтез 6-О-алкилированного гуанозина и 1-рибозил-6-нитроиндола и индолина для фосфотрифириного олигонуклеотидного синтеза . . . . .	87
Мхеидзе Н. П., Алхазова П. Н., Чиракадзе Г. Г. Полиядерные ароматические органокремнеземы и азокрасители на их основе . . . . .	98
Коршак В. В., Русанов А. Л., Маргалитадзе Ю. Н., Фидлер С. Х., Гвердцители М. Г., Казакова Г. В., Махарашвили Н. З., Тугуши Д. С. Растворимые ароматические полиимиды на основе 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана . . . . .	104
Кацитадзе М. Г., Накаидзе Л. И., Казакова В. В., Чоговадзе Т. В., Хананашвили Л. М. Некоторые превращения трициклодецениламиносиланов и трициклодеценилсиланов . . . . .	109
Гахокидзе Р. А., Сидамонидзе Н. Н. Синтез производных $\alpha$ -D-глюкосахариновой кислоты . . . . .	115
Долидзе А. В., Алавидзе Т. Г., Суладзе М. Б., Багатурия М. Ш., Вардосанидзе И. Э. Карбонилирование циклоолефинов муравьиной кислотой в присутствии кислотных катализаторов . . . . .	121

### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Цицишвили Г. В., Майсурадзе Г. В., Чивадзе Г. О., Метревели Г. В., Зедгенидзе Р. Ш., Кекелия Д. В., Антошин Г. В. Каталитическая активность медных форм цеолита Y . . . . .	125
Андроникашвили Т. Г., Стрильчук Л. В., Банах О. С. Хроматографическое разделение низкокипящих газов на природном мордените . . . . .	131

### ТЕХНОЛОГИЯ

Гавриндашвили В. Н., Гоглидзе В. М., Джидженшвили Н. Ш., Келбакиани Н. В., Мивдели М. П., Гамкрелидзе Н. В. Нейтрализация кислых гудронов бариевыми шламами Кутаисского литочного завода . . . . .	136
Джанаридзе К. К., Иосава И. Г., Тарашвили Н. А., Карсаишвили С. Г., Цицкаришвили П. Д. Сульфирование концентрата Ткибульского смольного лигнобиолита . . . . .	139

### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Тавадзе Ф. Н., Эбаноидзе Д. Д., Гилаури З. М., Микадзе О. И., Дзиндзибадзе Т. Г., Ратишвили М. А., Чипашвили Д. Д., Амаглобели Б. Г., Чкония Дж. И. Коэффициент термического расширения сплавов системы Fe—Cr . . . . .	143
Цицишвили Г. В., Долидзе А. В., Баларджишвили Г. И., Тагашвили Л. Т. Получение циклоолефиновых мономеров . . . . .	146
Гигаури Р. Д., Чавчанидзе Н. Г., Гиуашвили И. И., Инджия М. А. Действие хлорида кремния (IV) на триалкиларсенитов . . . . .	151
Кереселидзе Р. В., Цицишвили В. Г., Лубуж Е. Д., Размадзе Д. Б. Синтез дихлорвинильных производных нафталина . . . . .	152
Сагарейшвили Т. Г., Алалия М. Д. Фенольные соединения <i>Cercis siliquastrum</i> , <i>C. Cannadensis</i> и <i>Fraxinus Ornus</i> . . . . .	155
Коркашвили Т. Ш., Пхеидзе Т. А. Динамика накопления стероидных гликозидов в корнях и корневищах <i>Ruscus Ponticus</i> Wor. . . . .	157
Гвердцители М. И., Девдариани Р. О. Алгебраическое рассмотрение реакций образования галогенводородов и халкогенводородов . . . . .	159

# CONTENTS



## ORGANIC CHEMISTRY

Taktakishvili M. O., Tsitskishvili, T. K., Tabjune A., Kikoladze V. S., Alavidze L. M., Samsonia Sh. A., Badridze M. G. The synthesis of 6-0-alkilguanosine and 1-ribose-6-nitroindole and indoline for phosphotriester oligonucleotide synthesis . . . . .	96
Mkheidze N. P., Apkhazava P. N., Chirakadze G. G. Polycyclic aromatic arganosilica gels and azo dyes on its base . . . . .	102
Korshak V. V., Rusanov A. L., Margalitzadze Yu. M., Fidler S. Kh., Gverdtsiteli M. G., Kazakova G. V., Makharashvili N. Z., Tugushi D. S. Soluble aromatic polyimides on the base of 3,3-dichloro-4,4-diaminodiphenylmethane . . . . .	107
Katsitadze M. G., Nakaidze L. I., Kazakova V. V., Chogovadze T. V., Khananashvili L. M. On some transformations of tricyclocenilaminosilanes and silazanes . . . . .	114
Gakhokidze R. A., Sidamonidze N. N. Synthesis of $\alpha$ -D-glucosaccharinic acid derivatives . . . . .	120
Dolidze A. V., Alavidze T. G., Suladze M. B., Bagaturia N. Sh., Vardosanidze I. E. Carbonylation of cycloolefins by formic acid in the presence of acid catalysts . . . . .	124

## PHYSICAL CHEMISTRY

Ttitsishvili G. V., Maisuradze G. V., Chivadze G. O., Metreveli V. G., Zedgenidze R. Sh., Kekelia D. V., Antoshin G. V. Catalytic activity of copper forms of Y zeolites . . . . .	129
Andronikashvili T. G., Strilchuke L. V., Banakh V. S. Chromatographic separation of low-boiling cases on natural mordenite . . . . .	135

## TECHNOLOGY

Gaprindashvili V. N., Goglidze V. M., Jijeishvili N. Sh., Kelbakiani N. V., Mindeli M. P., Gamkrelidze N. V. Neutralisation of acid tar with barium slimes of Kutaisi lithopon plant. . . . .	138
Japaridze K. K., Iosava I. G., Tarashvili N. A., Karsanidze S. G., Tsiskarishvili P. D. Sulphuration of Tkibuli wax lipthobiolite concentrate . . . . .	142

## SHORT COMMUNICATIONS

Tavadze F. N., Ebanoidze D. D., Gilauri Z. M., Mikadze O. I., Dzindzibadze T. G., Ratishvili M. A., Amaglobeli B. G., Chkoniya J. I. Thermal expansion coefficient of Fe-Cr system alloys . . . . .	145
Tsitsishvili G. V., Dolidze A. V., Balarjishvili G. I., Tatiashvili L. G. The obtaining of cycloolefinic monomers . . . . .	140
Ghigauri R. D., Chavchanidze N. G., Ghiuashvili I. I., Injia M. A. The interaction of silicon chloride with trialkylarsenites . . . . .	150
Kereselidze R. V., Tsitsishvili V. G., Lubuzh E. D., Razmadze D. B. Synthesis of dichlorovinyl derivatives of naphthalene . . . . .	154
Sagareishvili T. G., Alania M. D. Phenolic compounds from <i>Cercis Siliquastrum</i> , <i>C. Cannadensis</i> and <i>Fraxinus Ornus</i> . . . . .	156
Korkashvili T. S., Pkheidze T. A. The dynamics of the accumulation of steroidal glycosides in the hoots and rhizomes of <i>Ruscus Ponticus</i> Wor. . . . .	158
Gverdtsiteli M. I., Devdariani R. O. Algebraical characteristic of the reactions of hydrohalogens and hydrohalogens formation . . . . .	160





## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.963.32.07

М. О. ТАКТАКИШВИЛИ, Т. К. ЦИЦКИШВИЛИ, А. ТАБДЖУН,  
В. С. КИКОЛАДZE, Л. М. АЛАВИДZE, Ш. А. САМСОНИЯ, М. Г. БАДРИДZE

### СИНТЕЗ 6-О-АЛКИЛИРОВАННОГО ГУАНОЗИНА И 1-РИБОЗИЛ-6-НИТРОИНДОЛА И ИНДОЛИНА ДЛЯ ФОСФОТРИЭФИРНОГО ОЛИГОНУКЛЕОТИДНОГО СИНТЕЗА

Замена природных нуклеотидов в олигонуклеотидах и функционально значимых фрагментах ДНК на их аналоги — нуклеотиды, модифицированные по гетероциклическому основанию или сахарному остатку, вызывает нарушение вторичной структуры ДНК, влияет на ее поведение в качестве субстрата экзонуклеаз, эндонуклеаз (рестриктаз) и других ферментов нуклеинового обмена [1—7].

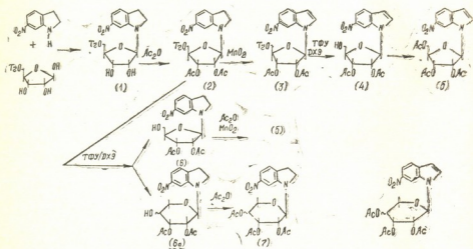
Цель настоящей работы состояла в дополнительной защите гуанозина по 6-О-кетогруппе для использования в олигонуклеотидном синтезе. Однако, с другой стороны, если под защитой 6-О-положения подразумевается его алкилирование, причем не лабильной в щелочных условиях *p*-нитрофенилэтильной группой, а незамещенными алкильными группами, само-собой разумеется, что такая «защита» может скорее рассматриваться как модификация основания, так как условия, используемые для полного деблокирования всех защитных групп, после завершения олигонуклеотидного синтеза, могут оказывать недостаточно жесткими для деблокирования введенной в 6-О-положение гуанина устойчивой к гидролизу алкильной группы. Таким образом, в составе синтезированного фрагмента ДНК гуанин будет 6-О-алкилирован. Такого рода модификация интересна тем, что алкилированный гуанин в составе НК образует комплементарную пару с урацилом вместо цитозина и является мутагенным и канцерогенным фактором [8—13].

Другой путь к получению неприродных аналогов нуклеотидов, модифицированных по гетероциклическому основанию — гликозилирование гетероциклов. Мы остановили выбор на рибозе и тридезаза-аналоге пурина — индоле, в частности, на его 6-нитропроизводном. Выбор последнего обусловлен высокой физиологической активностью индола и сравнительной стабильностью его 5- и 6-нитропроизводных.

В результате проделанной работы мы получили модифицированные по гетероциклическому основанию рибозиды: рибозиды 6-О-алкилгуанина, 6-нитроиндола и 6-нитроиндолина. Конечная цель работы — фосфорилирование и исчерпывающая защита синтезированных нуклеозидов — получение полностью защищенных синтонов для фосфотриэфирного олигонуклеотидного синтеза; получение на их основе олигонуклеотидов и фрагментов ДНК, в виде отдельных звеньев полинуклеотидной цепи содержащих эти неприродные аналоги нуклеотидов.

Для 6-О-алкилирования гуанозина мы воспользовались методом [1]. Таким путем были синтезированы нитрофенилэтилированный (8) и мирестилированный (10) в 6-О-положении 2-*N*-изобутирилгуанозин и продукты их исчерпывающего ацетилирования и изобутирилирования.

Для получения индольного нуклеозида мы воспользовались, как указано выше, рибозилированием 6-нитроиндолина 5'-триацетилрибозой с последующим окислением индолина в составе нуклеозида [13], однако с тем отличием, что реакцию алкилирования индолина и его окисления осуществили в условиях непрывной отгонки в виде азеотропа с бензолом образующейся в результате реакции воды. Это смещает равновесие в сторону образования целевого продукта, сквозной выход которого на этих двух стадиях составил 65%. Без азеотропной отгонки воды реакция идет вяло и не до конца, нуклеозид получается с низким выходом и нуждается в хроматографической очистке от непрореагировавших углеводов и гетероциклического основания в реакции алкилирования и от индолинового нуклеозида в реакции окисления последнего. Проведенные преобразования представлены на схеме 1.



Реакцию детритилирования соединений (2) и (3) осуществили, как описано в [13], кипячением их в 80%-ной уксусной кислоте, или, что значительно предпочтительней, при комнатной температуре 2%-ным раствором трифторуксусной кислоты в абсолютном дихлорэтане.

По аналогии с рибозидом (4), который, как указано выше, будет использован для получения синтона для фосфотриэфирного олигонуклеотидного синтеза, мы попытались синтезировать его дигидроаналог — рибозилиндолин. С этой целью мы воспользовались той же схемой превращений, как и в случае (4). Оказалось, однако, что детритилированию (2) сопутствует изомеризация и изменение размера оксидного кольца рибозы. Рибофуранозилиндолин (6) был получен лишь в качестве побочного продукта, тогда как основной продукт детритилирования представлял собой рибопиранозилиндолин (6а).

Сопоставление соединений (6) и (6а), их ПМР- и  $^{13}C$ -ЯМР-спектров (таблица 1) дает следующую картину: сигнал протона при  $C_4'$  в соединении (6а) изменяет величину химического сдвига и мультиплетность при ацетилировании гидроксильной группы при  $C_4'$ , на которой он щепится. Таким образом, при переходе от (6а) к (7) изменяется форма сигнала  $C_4'H$ , что указывает на пиранозную форму рибозы в (6а).

При ацетилировании и окислении (6) сигнал  $C_4'H$  изменяет лишь величину химического сдвига, мультиплетность же сигнала не меня-



ПМР - спектры синтетированных соединений

№	Ph	Индол и производные					CH <sub>2</sub> (Ac) (3H)	Рибоза						
		C <sub>7</sub> H	C <sub>6</sub> H	C <sub>5</sub> H	C <sub>4</sub> H	C <sub>3</sub> H		C <sub>1'</sub> H	C <sub>2'</sub> H	C <sub>3'</sub> H	C <sub>4'</sub> H	C <sub>5'</sub> H (2H)		
(2)		19 H	7,8 — 7,15				2,90(т) J <sub>2-3</sub> 11,5Гц	3,64(т) J <sub>2-3</sub> 11,5	2,087(с) 2,035(с)	5,57(с)	5,39	—	4,092 — 4,066(м)	3,33(т) J <sub>2-3</sub> 2,5Гц
(3)		19 H	7,80 — 7,24				6,60(а) J 3Гц	7,80 — 7,24(19H)	2,11(с) 1,97(с)	6,00 — 5,94(а) J <sub>2-3</sub> 7Гц	5,63(а)	4,25 — 4,20 м 2 H	3,56(а)	
(4)	—	7,30 J <sub>2-3</sub> 2Гц	7,35(а) J <sub>2-3</sub> 6Гц J <sub>3-4</sub> 2Гц	7,28(а) J <sub>2-3</sub> 6Гц	6,60(а) J 3Гц	7,40(а) J 3Гц	2,10(с) 2,00(с)	6,15(г) J 5Гц	5,75(т) J <sub>2-3</sub> = J <sub>3-4</sub> 5Гц	5,35(т) J <sub>2-3</sub> = J <sub>3-4</sub> 3,5Гц	4,00м	3,70(а) O <sub>2</sub> H 5,40		
(5)	—	-	-	-	-	-	2,10(с) 2,05(с) 1,89(с)	6,20(а) J 5,5Гц	-	-	4,18 —	4,05		
(6 <sub>a</sub> )	—	7,25 (ушир. с)	7,45(а) J 7Гц J 2,5Гц	7,15(а) J 7Гц	2,90(т) J 12Гц	3,60(т) J 12Гц	2,02(с) 1,94(с)	5,80(а) J 6Гц	4,70(с) J <sub>2-3</sub> 3Гц J <sub>3-4</sub> 6Гц	5,06(с) J <sub>2-3</sub> 3Гц J <sub>3-4</sub> 3Гц	4,25(а) J <sub>2-3</sub> 10Гц J <sub>3-4</sub> 3Гц J <sub>4-5</sub> 5Гц	H <sub>2</sub> 3,90(а) J <sub>2-3</sub> 4,4Гц H <sub>2</sub> 4,10(а) J <sub>2-3</sub> 10Гц		
(7)							2,02(с) 1,95(с) 1,90(с)	6,02(а) J 6Гц	5,00(с) J 3Гц J 6Гц	5,26 — 5,10 (а)				

Продолжение табл. 1

№	Гуанин и заместители при гуанине								Рибоза				
	C <sub>2</sub> H	N <sub>2</sub> H	O-CH <sub>2</sub> (2H)	O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> (2H)	-CH <sub>2</sub> - -CH <sub>2</sub>	$\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$	2'' и 6''	3'' и 5''	C' <sub>1</sub> H	C' <sub>2</sub> H	C' <sub>3</sub> H	C' <sub>4</sub> H	C' <sub>5</sub> H (2H)
(8)	8,29(c)	8,00(c)	4,75(r)	3,25(r) J 7Гц	1,178(z) J 7Гц	2,742(x)	7,500(z) J 8,5Гц	8,075(z) J 8,5z	5,972(z) J 4,5Гц	4,399(r) J 3Гц	4,148(z) J 3Гц	4,524(r)	3,768(r)
(9)	8,43(c)	7,95(c)	4,80(r) J 8Гц	3,20(r) J 8Гц	1,20(z) 24H	2,54(x)	7,508(z) J 8,5Гц	8,120(z) J 8,5Гц	6,13 — 6,08(z) J 5Гц	5,90(x)	5,40 — 5,25		4,34 (ушар. с)
(10)	8,143(c)	7,888(c)	3,632— 3,491 2H	1,48(x) 2H	1,195 25H+24H	2,542(x)			6,043(z) J 4,5Гц	5,892— 5,768	4,534— 4,380(x)	4,145 J <sub>1</sub> 8,5Гц J <sub>2</sub> 2Гц	3,632— 3,491
(11)	8,09(c)	7,83(c)	4,60— 4,63	1,450(x)	1,225 25H+6H	2,80— 2,50(x)			5,75(z) J 6Гц		4,60 — 3,63 5H 4,84(c) 3H C' <sub>2</sub> '(z) <sub>2</sub> 3H		

ется. В то же время, при переходе от (6) к (5) меняется мультиплетность сигналов  $H_a$  и  $H_b$  при  $C_5'$ . Это свидетельствует в пользу фуранозной формы рибозы в (6).

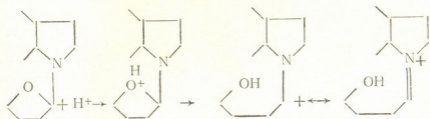
Прямым доказательством пиранозной формы может служить величина химсдвига сигнала  $C_4'$  (таблица 2), который равен 70 м.д. в  $^{13}C$ -ЯМР-спектре (6а), при том, что величина химсдвига  $C_4'$  в  $^{13}C$ -ЯМР-спектре (5) составляет 80 м.д. [14, 15].

Таблица 2

$^{13}C$ -ЯМР-спектры синтезированных соединений

№ соедин.	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$	$C_6$	$C_7$	$C_8$	$C_9$	$C_{10}$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{14}$	$C_{15}$	O	
															$\parallel$ -C-	$\parallel$ -C-CH <sub>3</sub>
(4)	130,0	104,6	120,9	115,9	143,5	106,9	134,0	134,0	86,3	73,5	71,2	83,0	61,9	—	—	20,8 20,6
(5)	125,0	104,8	121,1	116,1	—	106,9	—	129,2	86,8	73,3	70,7	80,2	63,2	—	—	29,9
(6а)	45,8 (т)	27,9 (т)	124,5 (д)	115,2 (д)	148,3 (с)	102,2 (д)	150,9 (с)	138,2 (с)	87,1 (д)	70,9 (д)	70,0 (д)	80,9 (д)	62,3 (т)	169,6 170,9	—	20,5 20,8
(5)	46,1	"	"	"	"	"	"	"	80,5	66,8	65,9	70,9	65,4	"	"	"

Изомеризация в условиях детритилирования индолинрибофуранозид (3) в индолинрибопиранозид (6а) обусловлена по всей видимости стабилизацией промежуточного карбокатиона сопряжением с неподеленной электронной парой азота индолина:



Не содержащей первичной гидроксильной группы (6а) не может быть избирательно блокирован тритилированием диметокситритилхлоридом и поэтому для синтеза олигонуклеотида интереса не представляет.

Попытка окислить (6а) в соответствующий рибопиранозилиндолин двуокисью марганца в условиях, аналогичных использованным выше, привела к разрушению последнего. Окисление рибофуранозилиндолина (6) приводит к рибофуранозилиндолу (5).

Масс-спектры соединений представлены в таблице 3. Физико-химические константы всех синтезированных соединений представлены в таблице 4.

### Экспериментальная часть

УФ-спектры соединений сняты на спектрофотометре «Specord»  $^1H$ - и  $^{13}C$ -ЯМР-спектры записаны на спектрофотометре ЯМР «Tesla» с рабочей частотой 100 МГц. Масс-спектры сняты на масс-спектро-

Масс - спектры синтезированных соединений

№ соед.	M, M+H, M+2H	M - SiMe <sub>3</sub>	M - Me	M - Ac	M - ibuNH	M - Ph-NO <sub>2</sub>	M - C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> - Ph - - NO <sub>2</sub>	M - C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	M - OC <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	"M-30"	"M-89"	B, B+H, B+2H	B+30	S, S+H
(12)	450, 451	— (-Ac) 333 (-AcOH) 315	435	—	—	—	—	—	—	331	—	161, 162	192	389, 390 (-SiMe <sub>3</sub> ) 217
(13)	— 453 454	—	— (-Ac) 394 (-Ac, -AcOH) 334	— (-AcOH) 350 (-Me, -AcOH) 334	—	—	—	—	—	—	247	163	192	— 290
(14)	628 629	—	613 614 (-Ac) 569	584 (-Me) 569 (-Ac) 542	542	507	479, 480 (-2Me) 350	—	—	—	—	369, 370, 371	390	259 260
(15)	676 677 678	—	— (-Ac) 617	663 (-Me) 617	— (-2Me, -3Ac) 376	—	—	480	— (-2Me, -ibuNH) 347	—	—	— — 418	447	— 260

Название соединений	T <sub>вых.</sub> , %	T <sub>пл.</sub> , °C	R <sub>f</sub>	Брутто- формула	Элементный анализ, %					
					Вычислено			Найдено		
					C	H	N	C	H	N
5'-O-третил-β-D-рибофуранозил-6-антропидолин	95		0,20 <sup>a</sup> 0,60 <sup>b</sup>	C <sub>28</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	71,3755	5,5762	5,2045	71,3052	5,5762	5,2003
5'-O-третил-2,3'-ди-O-ацетил-β-D-рибофуранозил-6-антропидолин	100		0,65 <sup>a</sup> 0,90 <sup>b</sup>	C <sub>34</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	69,4534	5,4662	4,5016	69,4530	5,4681	4,4995
5'-O-третил-2,3'-ди-O-ацетил-β-D-рибофуранозил-6-антропидол	70	120 — 145	0,62 <sup>a</sup> 0,90 <sup>b</sup>	C <sub>32</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	69,8774	5,1613	4,5161	69,6789	5,1629	4,5002
2',3'-ди-O-ацетил-β-D-рибофуранозил-6-антропидол	85		0,30 <sup>a</sup> 0,55 <sup>b</sup>	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	53,9682	4,7619	7,4074	53,5698	4,7646	7,4149
2',3,3'-три-O-ацетил-β-D-рибофуранозил-6-антропидол	100		0,37 <sup>a</sup> фенил <sup>b</sup>	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	84,2837	4,7619	6,6667	84,2875	4,7630	6,6705
2',3'-ди-O-ацетил-β-D-рибофуранозил-6-антропидолин	15		0,27 <sup>a</sup>	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	55,6842	5,2632	7,3684	53,6805	5,2649	7,3769
2',3'-ди-O-ацетил-β-D-рибофуранозил-6-антропидолин	70	170 — 174	0,23 <sup>a</sup>	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	53,6842	5,2632	7,3684	53,6876	5,2646	7,3638
2',3',4'-три-O-ацетил-β-D-рибофуранозил-6-антропидолин	100		0,40 <sup>a</sup>	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	54,0284	5,2133	6,6351	54,0305	5,2151	6,6397
6-O-(п-нитрофенилэтил)-2-N-изобутирил-гуанозин	70	106 — 109	0,45 <sup>a</sup>	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	54,6984	5,3279	14,3443	54,699	5,3293	14,350
N,2',3',5'-тетраизобутирил-6-(п-нитрофенилэтил)-гуанозин	80		0,80 <sup>a</sup>	C <sub>30</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O <sub>11</sub>	58,3691	5,4378	39,7727	58,3763	5,4398	39,776
6-O-миристил-2-N-изобутирил-гуанозин	75		0,85 <sup>a</sup>	C <sub>28</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	62,8037	15,8878	10,467	62,8054	15,889	10,470
N,2',3',5'-тетраизобутирил-6-O-миристил-гуанозин	69	130 — 131	0,47 <sup>a</sup> 0,90 <sup>b</sup>	C <sub>38</sub> H <sub>52</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	64,4295	8,7248	7,5167	64,4301	8,7265	7,5197
5'-триметилсил-2',3'-ди-O-ацетил-β-D-рибофуранозил-6-антропидол			0,90 <sup>b</sup>							
4'-триметилсил-2',3'-ди-O-ацетил-рибофуранозил-6-антропидолин			0,75 <sup>b</sup>							
2',3',5'-три-O-ацетил-6-O-(п-нитрофенилэтил)-2-N-изобутирил-гуанозин			0,80 <sup>b</sup>							
2',3',5'-три-O-ацетил-6-O-миристил-2-изобутирил-гуанозин										

\*R<sub>f</sub> — измерен в системе растворителей: а) хлороформ-ацетон (4:1) б) хлороформ-метанол (9:1)

метре «Ribermag 10-10B» с разрешением 1000, чувствительностью 5 нг. Спектры сняты прямым вводом вещества в источник ионизации с программируемым нагревом 0—250° и энергией ионизирующих электронов — 70 эВ.

## 1. Получение активированной $MnO_2$

К раствору 35 г  $KMnO_4$  в 200 мл воды по каплям и при перемешивании, нагревая на паровой бане, добавляли раствор 45 г  $MnSO_4$  и 30 г  $NaOH$  в 100 мл воды. После завершения добавления держали на паровой бане еще 1 ч. Оставляли на ночь. Образовавшийся коричневый мелкодисперсный осадок  $MnO_2$  отфильтровывали на стеклянном фильтре № 1 и многократно промывали дистиллированной водой до полного обесцвечивания и нейтральной реакции фильтрата. Сушили при 120° над  $P_2O_5$ , измельчали и хранили в герметически закрытой склянке.

1). В колбе 0,5 л, снабженной головкой ректификационной колонны, кипятили 39 ммол (15 г) 5'-тримил-рибозы с 42,5 ммол (7,04 г) 6-нитроиндолина в 250 мл системы: абсолютный этанол — бензол 1:1,5. Одновременно в виде азеотропа с бензолом отгоняли образующуюся в результате реакции воду. Реакционную смесь кипятили в течение 5 часов, трижды добавляя по 100 мл смеси абсолютных этанола и бензола и контролируя течение реакции по ТСХ.

Растворители отгоняли на вакуумном роторном испарителе, остаток — желтое масло — очищали адсорбционной хроматографией на 0,75 кг силикагеля L—40—100, элюируя системой: четыреххлористый углерод — ацетон. Rf — и выход продукта конденсации указаны в таблице 3.

2). 36 ммол (19,36 г) (1) дважды упаривали с сухим пиридином, растворяли в 750 мл сухого пиридина и приливали 180 мл уксусного ангидрида. Реакционную смесь оставляли на ночь и на следующий день разлагали добавлением 100 мл воды. Держали 0,5 ч, упаривали, многократно доупаривали с толуолом и очищали на хроматографической колонке, содержащей 1 кг силикагеля.

(3). В двухгорлой колбе, снабженной ртутным затвором и головкой ректификационной колонны, при непрерывном перемешивании кипятили 12 ммол (7,46 г) (2) с 19 г свежеприготовленной  $MnO_2$  в 200 мл абсолютного бензола в течение 4-х часов. Одновременно в виде азеотропа с бензолом отгоняли образующуюся в результате реакции воду. В течение этого времени добавляли сухой бензол (2×100 мл). Ход реакции контролировали ТСХ.

После завершения окисления реакционную смесь отфильтровывали на стеклянном фильтре № 1. Выделение вещества (3) осуществляли так же, как указано выше.

(4). 8 ммол (4,96 г) (3) растворяли в 20 мл сухого дихлорэтана. Добавляли 40 ммол трифторуксусной кислоты в виде 2%-ного раствора в сухом дихлорэтаноле. Реакционную смесь держали 20—30 с и нейтрализовали, добавляя избыток спирта или выливая в ледяной 5%-ный раствор бикарбоната натрия. Экстрагировали хлороформом или дихлорэтаном, сушили над безводным сульфатом натрия. Упаривали и подвергали хроматографической очистке.

(6), (6а). 20 ммол (12,44 г) (2) растворяли в 50 мл сухого дихлорэтана и добавляли 100 ммол трифторуксусной кислоты (2%-ный раствор). Обработку реакционной смеси проводили так же, как и в случае (4).



(5), (14), (15). Ацелирование проводили как указано выше, действием  $As_2O$  в сухом пиридине.

(12), (13). Силилирование соединений (4) и (6) осуществили непосредственно перед масс-спектрометрическим анализом добавлением 10—20-кратного избытка бис-триметилсилилтрифторацетамида к раствору вещества в хлороформе.

Тбилисский государственный университет им. И. Джавахишвили

Поступило 20.06.88

ა. თაქთაქიშვილი, თ. ციციქოვილი, ა. ტაბუანი, ვ. კიკოლაძე, ლ. ალაშიძე, შ. საგუნია, მ. პაღრიძე

6-0-ალკილირებული გუანოზინის და 1-რიბოზიდ-6-ნიტროინდოლის ინდოლის სინთეზი ფოსფორსაერთაშორისო ოლიგონუკლეოტიდური სინთეზისათვის

### რეზიუმე

კვლევის საგანს შეადგენდა ნუკლეოზიდების არაბუნებრივი ანალოგების სინთეზი ოლიგონუკლეოტიდურ სინთეზში მათი გამოყენების მიზნით. პოლი-ნუკლეოტიდურ ჯაჭვში ცალკეული რგოლების სახით არაბუნებრივი, სინთეზური ნუკლეოტიდების შემცველი ოლიგონუკლეოტიდების და დნმ-ის ფრაგმენტების მისაღებად. ნაცადია სხვადასხვა ჰეტეროციკლური ფუძეების არაბინოზიდები, ქსილოზიდები, რიბოზიდები და დეზოქსირიბოზიდები, პირიმიდინების და პურინების გლოკოზიდები.

ყურადღება შევაჩეროთ პურინის ტრიდეზზაანალოგის — ინდოლის (და მისი დიჰიდრონაწარმის — ინდოლისის) რიბოზიდზე და მოვახდინეთ მისი სინთეზი ინდოლისის 5'-ტრიტილრიბოზით რიბოზილირებით, მიღებული 5'-ტრიტილ-რიბოზიდ-ინდოლისის  $MnO_2$ -ით დაქანგვით და ტრიფტორმარმევით დეტრიტილირებით.

დადგენილია, რომ 5'-ტრიტილ-რიბოფურანოზიდ-ინდოლის დეტრიტილირებით მიიღება სავარაუდო პროდუქტი — რიბოფურანოზილინდოლი; 5'-ტრიტილ-რიბოფურანოზიდ-ინდოლისის დეტრიტილირებას კი თან სდევს იზომერიზაცია ოქსიდური ციკლის ზომის ცვლილებით. რიბოფურანოზილინდოლინი მიიღება მხოლოდ როგორც თანამდე პროდუქტი, მაშინ, როდესაც დეტრიტილირების ძირითადი პროდუქტია რიბოპირანოზილინდოლინი.

ვინაიდან პირანოზიდი არ შეიცავს პირველად ჰიდროქსალს, შერჩევითი დიმეთოქსიტრიტილირებისას 5'-OH-ზე იგი არ წარმოქმნის გამორჩეულად ერთ პროდუქტს და ამდენად ოლიგონუკლეოტიდური სინთეზისათვის ინტერესს არ შეადგენს.

რიბოპირანოზილინდოლისის შესაბამის რიბოპირანოზილინდოლში ანალოგიურ პირობებში მანგანუმის დიოქსიდით დაქანგვა იწვევს ამ უკანასკნელის დესტრუქციას. რიბოფურანოზილინდოლისის დაქანგვას კი მივყევართ რიბოფურანოზილინდოლთან.

2-N-იზობუტირილ-გუანოზინის 6-0-ალკილირებით მიღებულია ნიტროფენილირებული და მირისტილირებული 6-0-მდგომარეობაში 2-N-იზობუტირილგუანოზინი.

სინთეზირებული შენაერთების აღნაგობა დამტკიცებულია კპრ-,  $^{13}C$ -ბმრ და მას-სპექტრალური ანალიზით.

THE SYNTHESIS OF 6-O-ALKILGUANOSINE AND  
1-RIBOSYL-6-NITROINDOLE AND INDOLINE FOR PHOSPHOTRIESTER  
OLIGONUCLEOTIDE SYNTHESIS

Summary

The object of the present investigation was the synthesis of artificial analogs of nucleotides and nucleosides for the purpose of their use in oligonucleotide synthesis to obtain oligonucleotides and DNA fragments, as single units of polynucleotide chain containing synthetic nucleotides. The nucleotides we tried were arabinosides, xylosides, ribosides and deoxyribosides of various heterocyclic bases, as well as pyrimidine and purin glycosides.

In this work we chose ribosides of trideazaanalog of purin—indole (and its dihydroderivative—indoline) and synthesised it by ribosilation of indoline by 5-trityl-ribose with the following oxidation of the obtained 5'-trityl-ribosilindoline by  $MnO_2$  and detritylation with trifluoroacetic acid. But it turned out, that detritylation of 5'-trityl-ribofuranosilindoline is attended by isomerisation, leading to the alteration of the ribose oxide ring size. Thus, ribofuranosilindoline was obtained as a by-product, of the reaction, whereas the main product—was ribopiranosilindoline.

Having no primary hydroxyl group, piranoside does not form a single product of selective dimethoxytritylation of 5'-OH, and is of no interest for oligonucleotide synthesis.

The attempt to oxydise ribopiranosilindoline into ribopiranosilindole with manganese dioxide in the similar conditions, resulted in destruction of the last. Oxidation of ribofuranosilindoline led to ribofuranosilindole.

Nitrophenylated and myristylated in 6-O-position 2-N-isobutyrylguanosine was obtained by 6-O-alkylation of 2-N-isobutyryl-guanosine.

The structure of the synthesised compounds was proved by PMR,  $^{13}C$ -NMR and mass-spectra analysis.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Gaffney B. L., Jones P. A. *Tetrahedron Lett.*, 1982, 23, 2253.
2. Walker R. T., Cleroq E., Eckstein F. *Nucleoside Analogues, Biology, Chemistry and Molecular Applications*, Plenum Press, New York, 1979.
3. Harmon R. E., Robins R. K., Townsend L. B. *Chemistry and Biology of Nucleosides, and Nucleotides* Academic Press, New York, 1978.
4. Hall R. H. *The Modified Nucleosides in Nucleic Acids*, Columbia Univ. Press, New York, 1971.
5. Agris P. F. *The Modified Nucleosides of Transfer RNA*, A. R. Liss, New York, 1980.
6. McCloskey J. A., Nishimura S. *Acc. Chem. Res.*, 1977, 10, 403.
7. Hall R. H., Dunn D. B. *Natural Occurrence of the Modified Nucleosides, Handbook of Biochemistry and Molecular Biology*, CRC Press, Cleveland, 1975.

8. Cairns J. Nature (London), 1981, 289, 353.
9. Mehta J. B., Ludlum D. B. Bioch. et Bioph. Acta, 1978, 521, 770.
10. Schendel P. F., Robins P. E. Proc. Nat. Acad. Sci., USA, 1978, 75, 6017.
11. Gerchman L. L., Ludlum D. B. Bioch. and Bioph. Acta, 1973, 308, 310.
12. Singer B. Nature (London), 1976, 264, 333.
13. Муханов В. И., Миникер Т. Д., Преображенская М. Н. ЖОрХ, 1977, 13 (1), 214.
14. Voelter W., Breitmaier E. Org. Magn. Reson., 1973, 5, 311.
15. Breitmaier E., Voelter W., Jung C., Tanzer C. Chem. Ber., 1971, 104, 1147.
- 



Библиот. хим. науки  
Института химии  
и физики



АК:  $\beta$ —нафтол (VIII-A), Н—кислота (IX-A, X-B),  $\alpha$ —нафтиламин (XI-A) нафтионовая кислота (XII-A, XIII-B), индол (XIV-B), м—аминофенол (XV-B), флуоресцеин (XVI-B).

Состав и строение промежуточных и конечных продуктов изучены и подтверждены различными методами анализа, включающими, наряду с ранее использованными [1—3], модифицированный метод УФ-спектроскопии [5], который позволяет изучать спектры поглощения синтезированных на поверхности силикагеля азокрасителей и азопигментов. В качестве рабочего растворителя для исследуемых органиккремнеземов использован глицерин, высокая вязкость которого и близкие значения коэффициента преломления с таковым для диспергируемых частиц ( $n_D^{20} = 1,474$  и  $n_D^{20} = 1,41$ ) позволяют получать стабильные на время снятия спектров суспензии довольно крупных частиц (вплоть до  $r=0,01$  см).

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

В работе использованы: силикагель марки L 40/100, перекристаллизованные из этанола флуорантен — ( $M=202$ ,  $T_{пл} = 110^\circ$ ) и флуорен ( $M=166$ ,  $T_{пл} = 116^\circ$ ), глицерин х.ч.

#### Синтез 3-нитрофлуорантена (II-A)\* и 2-нитрофлуорена (II-B)

К раствору 24,2 г (0,12 M) флуорантена в 800 мл ледяной уксусной кислоты в течение 1 ч при перемешивании и охлаждении (температура не должна превышать  $20^\circ$ ) последовательно прибавляют 17,6 г меланжа (1,1 мл  $HNO_3$ ,  $\rho=1,506$  и 10,6 мл  $H_2SO_4$ ,  $\rho=1,828$ ) и 12 мл раствора моногидрата в 30 мл ледяной уксусной кислоты. Затем смесь перемешивают 3 ч при  $15-18^\circ$ . Выпавшие кристаллы отфильтровывают, тщательно промывают водой (600—700 мл) и сушат при  $70-80^\circ$ . Перекристаллизовывают из смеси бензол-пропиловый спирт (3:2). Выход 60%;  $T_{пл} = 130-134^\circ$ ;  $R_f = 0,7$  (бензол);  $M=247$ . Вычислено, %: С—77,2; Н—3,67; N—5,66; Найдено, %: С—77,59; Н—4,16; N—18,25. ИК,  $\nu$  см<sup>-1</sup>: 760, 780, 1610, 2890, 2930 (Ar), 1525, 1335 (C—NO<sub>2</sub>).

2-нитрофлуорен (II-B) получают из флуорена по методу [7]. Выход 65%,  $T_{пл} = 156^\circ$ ,  $R_f = 0,8$  (бензол),  $M=211$ . Вычислено, %: С—73,92; Н—4,25; N—6,63. Найдено, %: С—55,45; Н—4,92; N—6,51. ИК,  $\nu$  см<sup>-1</sup>: 760, 865, 1610, 2870, 2970 (Ar); 1340, 1520 (C—NO<sub>2</sub>).

#### Синтез 3-нитро-9-бромфлуорантена (A-III)

К 7,4 г (0,03 M) соединению (A-III) в 50 мл нитробензола добавляют по каплям при температуре  $70^\circ$  в течение 0,5 ч 11,2 г (0,07 M) брома в 4 мл нитробензола. Раствор перемешивают при температуре  $70^\circ$  в течение 20 ч. Осадок отфильтровывают, промывают этанолом, раствором сульфита натрия, водой. Выход 75%,  $T_{пл} = 210-217^\circ$ . Вычислено, %: С—58,92; Н—2,47; N—4,29; Br—24,5. Найдено, %: С—58,42; Н—2,7; N—3,98; Br—17,16. ИК,  $\nu$  см<sup>-1</sup>: 760, 780, 1610, 1290, 2930 (Ar); 1525, 1335 (C—NO<sub>2</sub>), 580 сл, 620 ср. (C—Br).

\* Нумерация соединений по вышеприведенным формулам (A, B).

Литирование 3-нитро-9-бромфлуорантена (III-A) и 3-нитрофлуорена (II-B) и их иммобилизация на поверхности силикагеля



К 4,3 г (0,06 М) свежеприготовленного бутиллития в 50 мл абсолютного эфира при температуре 10—15° добавляли 3 г (0,01 М) III-A в 100 мл абсолютного эфира. Реакционную смесь перемешивали в течение 1,5 ч в среде азота. Затем раствор разбавляли гексаном (1:1) и добавляли 20 г хлорированного силикагеля, полученного по методике [1]. Смесь нагревали до 60° при энергичном перемешивании до исчезновения фиолетовой окраски литийпроизводного нитрофлуорантена (IV-A). Избыток (IV-A) удаляли добавлением 50 мл этанола, осадок отфильтровывали и тщательно промывали этанолом (100 мл), ацетоном (100—200 мл), водой многократно. Соединение (V-A) сушили в течение 1 ч при T=60°/3,2 кПа.

(V-B) получают аналогично.

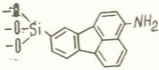
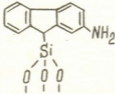
Содержание органических фрагментов в полученных органокремнеземах (V-A, V-B) вычислено по формуле  $W = c(M-1)/a$ , где W — содержание органического вещества в органокремнеземах, %; c — % углерода по данным элементного анализа; M — молекулярная масса привитого вещества; a — масса атомов углерода в привитом соединении [6]. W=1,73% для (V-A). W=5,11% для (V-B).

Можно предположить, что на количество привитых фрагментов на единицу матрицы влияет их объемный фактор.

Полученные по модифицированной методике [8] амины (VI-A,B) диазотировали и сразу же сочетали с различными АК (табл. 1).

Таблица 1

Привитые к поверхности кремнезема азокрасители и их свойства

Диазокомпонента	Азокомпонента	Цвет	$\lambda_{max}$
	$\beta$ -нафтол	оранжевый	490
	H-кислота	серый	580
	$\alpha$ -нафтиламин	фиолетовый	500
	Нафтиновая кислота	розовый	400 520
	H-кислота	сиреневый	560
	Индол	ярко-розовый	550
	M-аминофенол	желтый	420
	нафтиновая кислота	коричневый	300 440
	флуоресцен	лимонножелтый	450

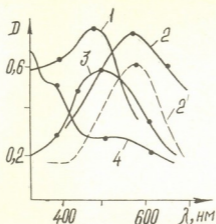


Рис. 1. УФ-спектры поглощения окрашенного флуорентилкремнезема (—) и индивидуальных азокрасителей (---). 1—(VIII—A), 2—(IX—A), 3—(XI—A), 4—(XII—A)

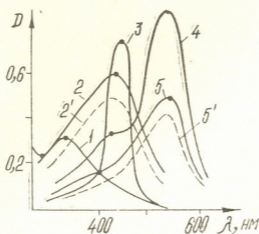


Рис. 2. УФ-спектры поглощения окрашенного флуорилкремнезема (—) и индивидуальных азокрасителей (---) 1—(XIII—B), 2—(XV—B), 3—(XVI—B), 4—(X—B) и 5—(XIV—B)

Спектральная характеристика полученных красителей приведена на рисунках 1, 2. Анализ УФ-спектров поглощения позволяет заключить, что структура красителей, иммобилизованных на поверхности силикагеля, не отличается от модельных красителей.

Испытание устойчивости окраски полученных окрашенных кремнезёмов (VIII—XVI) проведено по ГОСТу 9733.0-83-ГОСТ 9733.27-83 (СТ СЭВ 4690—84, СТ СЭВ 4691—84).

С целью подтверждения наличия химической связи между Si и C ароматическим, окрашенные образцы промывали пиридином. Полученные результаты подтверждают высокую светостойкость и устойчивость окрашенных образцов, которые могут быть использованы в строительстве.

Грузинский технический университет

Поступило 06.12.88

ბ. მხიძი, ფ. აფხაზავა, გ. შირაკაძე

პოლიციკლიკური არომატიკული ორგანოსილიკაგელები და აზოსაფრავები მათ საფუძველზე

რეზიუმე

მიღებულია ახალი ორგანოსილიკაგელები, რომლებიც შეიცავენ არაორგანული მატრიცის Si; ატომებთან ქიმიურად ბმულ ფლუორენისა (I) და ფლუორანთენის (II) ფრაგმენტებს. (I) და (II)-ზე ქიმიური გარდაქმნების გზით მიღებულია დიაზოკომპონენტები, რომელთა შეუღლებით  $\beta$ -ნაფტოლთან, H-მეფაესთან, ინდოლთან, მ-ამინოფენოლთან, ფლუორესცეინთან და ნაფტიონმეფაესთან სინთეზირებულია აზოსაღებრები, რომლებიც ხასიათდებიან ფერთა ფართო გამით, შუქმედეგობით და სხვადასხვა სველი დამუშავებისადმი მდგრადობით. დადგენილია სილიკაგელის ზედაპირზე რაოდენობრივად იმობილიზებული ფრაგმენტების რიცხვი: ტოლი 5,11% (I) და 17,3% (II). შესწავლილია შეფერილი სილიკაგელის ში სპექტრი, რომელიც ადასტურებს ბმული აზოსაღებრების აღნაგობას.

N. P. MKHEIDZE, P. N. APKHAZAVA, G. G. CHIRAKADZE

## POLYCYCLIC AROMATIC ORGANOSILICA GELS AND AZO DYES ON ITS BASE

### Summary

The new organosilica gels, containing fragments of fluorene (I) and fluoranthene (II) chemically bonded with atoms of silicon of inorganic matrice have been synthesized.

The consecutive reactions have been conducted on them and diazo components have been obtained.

The new azo-dyes have been synthesized by coupling of  $\beta$ -naphthol, H-acid, indole, m-aminophenol, fluoresceine and naphthionic acid with diazo componets.

The obtained azo dyes are characterised by colour variety, light resistance, and fastness to wet treatment.

The quantity of immobilised fragments on the surface of silica gel was equal to 5,11 (I) and 1,73% (II)

The structure of grafted azo dyes has been confirmed by UV spectra.





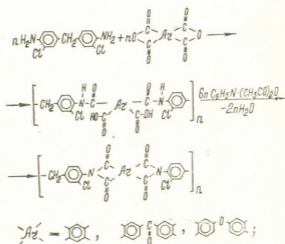
1. Чиракадзе Г. Г., Лонгурашвили Н. Т., Мхеидзе Н. П. Ас. № 1310413, Б.И., № 19, 1987.
2. Мхеидзе Н. П., Лонгурашвили Н. Т., Каркусашвили Т. Г. Тезисы докладов Республиканской конференции молодых химиков, посвященной 70-летию Великого Октября, Сухуми, 1987, с. 72.
3. Chirakadze G. G., Mkheidze M. S., Vardosanidze G. O., Longurashvili N. T. Colorchem' 88, CSSR, Pardubice, 1988, p. 162—164.
4. Клар Э. Полициклические углеводороды (перевод с англ.) М.: Химия, 1971.
5. Филипов А. П., Карпенко Г. А. Теоретическая и экспериментальная химия, 1978, т. 14, № 3, с. 419—423.
6. Староверов С. М., Никитик Ю. С., Лисичкин Г. В. Журнал физической химии, 1982, т. 56, № 11, с. 2813.
7. Топчиев А. В. Нитрование углеводов и других органических соединений. М.: АН СССР, 1956, с. 59—62.
8. Ворожцов Н. Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. М.: ГИТИ химической литературы, 1955, с. 419—438.

УДК 678.675

В. В. КОРШАК, А. Л. РУСАНОВ, Ю. Н. МАРГАЛИТАДЗЕ, С. Х. ФИДЛЕР,  
 М. Г. ГВЕРДЦИТЕЛИ, Г. В. КАЗАКОВА, Н. З. МАХАРАШВИЛИ, Д. С. ТУГУШИ

### РАСТВОРИМЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИИМИДЫ НА ОСНОВЕ 3,3'-ДИХЛОР-4,4'-ДИАМИНОДИФЕНИЛМЕТАНА

Ароматические полиимиды, являющиеся продуктами взаимодействия ароматических диаминов с диангидами ароматических тетракарбоновых кислот [1—3], являются наиболее широко распространенными представителями термостойких гетероциклических полимеров. В качестве мономеров и, в частности, ароматических диаминов, для получения полиимидов использован большой набор соединений карбоциклического [1—4] и гетероциклического [5] рядов, однако лишь немногие из этих диаминов являются доступными или выпускаемыми в значительных количествах продуктами. Это положение представляется особенно справедливым применительно к мономерам для получения полиимидов со специальными свойствами — повышенной огнестойкостью [6], растворимостью в органических растворителях [7]



и т. д. В связи со всем вышеупомянутым, представляется труднообъяснимым незначительный интерес исследователей к использованию для получения полиимидов 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана — продукта взаимодействия о-хлоранилина с формальдегидом, широко используемого в качестве отвердителя эпоксидных олигомеров [8]. Единственное упоминание в периодической литературе об использовании этого диамина для получения полиимидов [9] связано с осуществлением взаимодействия его с диангидами ароматических тетракарбоновых кислот в среде диполярных апротонных растворителей с последующей термической имидизацией полученных т. о. поли(о-кар-

боксии) амидов. Синтезированные т. о. полиимиды не растворялись в органических растворителях.

Нами была предпринята попытка осуществления синтеза полиимидов на основе 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана и диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот в соответствии со схемой с применением процесса химической полициклизации, включающей мягкое взаимодействие 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана с диангидридами ароматических тетракарбоновых кислот в среде диполярных апротонных растворителей и последующую имидизацию полученных поли(о-карбоксии)амидов непосредственно в реакционных растворах с применением циклизующего комплекса пиридина с уксусным ангидридом (1:1) [2-4].

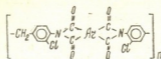
3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан очищали перекристаллизацией из изопропанола; т. пл. 105—106°; лит. т. пл. 104—106° [10].




В качестве диангидридов тетракарбоновых кислот были использованы соответствующие производные пиромеллитовой, 3,3',4,4'-бензофенонтetraкарбоновой и 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислот, очищенные в соответствии с [11], а в качестве растворителей — N,N-диметилформамид (DMFA), N,N-диметилацетамид (DMAA) и N-метил-2-пирролидон (N-МП). Синтез полиимидов осуществлялся в соответствии со следующей общей методикой: в четырехгорлую реакционную колбу, снабженную мешалкой, вводом и выводом для аргона и загрузочной воронкой, помещали 0,01 моля 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана и 43 мл свежеперегнанного растворителя. К полученному раствору при перемешивании в токе инертного газа прибавляли 0,01 моля диангидрида тетракарбоновой кислоты в виде тонкоизмельченного порошка. Реакционную смесь перемешивали в течение 6 ч, а на следующий день вводили в нее 0,06 моля (3-кратный избыток) комплекса пиридина с уксусным ангидридом, и смесь нагревали до кипения в течение 6 ч, после чего охлаждали ее до комнатной температуры и переносили в 10-кратный объем воды. Выделившийся полиимид отфильтровывали, тщательно промывали водой, экстрагировали ацетоном и сушили в вакууме при 100°.

Реакции синтеза полиимидов на основе диангидридов 3,3',4,4'-бензофенонтetraкарбоновой и 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислот протекали во всех растворителях от начала до конца в гомогенных условиях, тогда как реакции с участием пиромеллитового диангидрида протекали в разных растворителях по-разному. В среде DMAA и DMFA синтез поли(о-карбоксии)амида протекал гомогенно; прибавление циклизующей смеси сопровождалось выделением полимера и весь процесс химической циклизации протекал гетерогенно. Интересные отклонения от обычно наблюдаемых явлений были отмечены при проведении процесса в среде N-МП; при этом синтез поли(о-карбоксии)амида протекал гетерогенно, а имидизация сопровождалась растворением полимера с достижением полной гомогенности реакционной массы, не меняющейся с охлаждением реакционного раствора. Возможно, наблюдаемая нами аномалия нерастворимости поли(о-карбоксии)амида связана с ограниченным конформационным набором этих полимеров, аналогичным отмеченному ранее применительно к полиарилатам на основе 2,2-ди(3-хлор-4-оксифенил)пропана [12].

Строение синтезированных полиимидов было подтверждено данными ИК-спектроскопии и элементного анализа. В частности, ИК-спектры полиимидов содержат максимумы поглощения в областях 1780 и 1720 см<sup>-1</sup> (C=O имида), 1380 см<sup>-1</sup> (третичный атом) и 720 см<sup>-1</sup>, приписываемые пятичленным имидным циклам [2].

Синтезированные полиимиды растворялись на холоду в N-МП, DMAA, DMFA, диметилсульфоксиде, смеси тетрачлорэтана с фенолом (3:1) и м-крезоле. Вязкостные характеристики растворов и термические характеристики полимеров приведены в таблице.



Ar	Растворитель при синтезе	$\eta_{\text{прив}}$	$T_{\text{разл.}^*}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{разл.}^{**}, 10\%}, ^\circ\text{C}$	КИ***
	N-МП ДМАА ДМФА	1,36 0,71 0,47	300	500	48,4
	N-МП ДМАА ДМФА	0,47 0,38 0,90	245	480	55,8
	N-МП ДМАА ДМФА	0,19 0,19 0,19	225	500	58,4

Существенно лучшая растворимость этих полиимидов по сравнению с аналогичными полимерами, синтезированными термической твердофазовой циклизацией [9], обусловлена мягкими условиями химической циклизации, как было отмечено ранее применительно к различным классам полигетероариленов [13—15].

Таким образом, хорошая растворимость синтезированных полиимидов в амидных растворителях в сочетании с высокими огне-, тепло- и термостойкостью (таблица 1) открывает возможность их практического использования.

Тбилисский государственный университет  
им. И. Джавахишвили

Поступило 25.09.87

3. კორუაძი, ა. რუსანოვი, ი. მარგალიტაძე, ს. ფილდარი, ა. გვირდვითელი,  
ბ. კაპაძოვა, ნ. მახარაშვილი, დ. ტულუში

სსსადი პრომატული პოლიმიდიების 3,3'-დიქლორ-4,4'-დიამინოდიფენილ-  
მეთანის საფუძველზე

რეზიუმე

სინთეზირებულია ორგანულ გამხსნელებში სსსადი მაღალმოლეკულური მასის მქონე პოლიმიდიების პრომატული ტეტრაკარბონის მეკეების დიანჰიდრიდების და 3,3'-დიქლორ-4,4'-დიამინოდიფენილმეთანის საფუძველზე.

პოლიმერების სინთეზი განხორციელებულია საწყისი ნივთიერებების ურთიერთქმედებით დაბალტემპერატურული პოლიკონდენსაციის პირობებში ამი-

\* Определены по термомеханическим кривым.

\*\* Определены по кривым динамического ТГА по потере 10% массы при нагреве на воздухе со скоростью подъема температуры 4,5 °C/мин

\*\*\* Кислородные индексы, характеризующие огнестойкость полимеров, определены Б. Б. Серковым (Высшая техническая инженерная пожарная школа, г. Москва).

დური გამსხნელების არეში და წარმოქმნილი პოლი(ო-კარბოქსი)ამიდების ქიმიური ციკლიზაციით პირიდინსა და ძმარმეჟავანპიდრიდის ნარევის გამოყენებითი სარეაქციო ხსნარის დუღილისას.



სინთეზირებული შუალედური და საბოლოო პოლიმერული პროდუქტების აღნაგობა დადგენილია იწ. სპექტროსკოპიით და ელემენტური ანალიზით. შესწავლილია პოლიმერების ძირითადი თვისებები და ნაჩვენებია, რომ ისინი ხასიათდებიან მაღალი სითბო-, თერმო- და ცეცხლმედეგობით, კარგი ხსნადობით ორგანულ გამსხნელებში და მაღალი სიბლანტით.

V. V. KORSHAK, A. L. RUSANOV, Yu. M. MARGALITADZE, S. Kh. FIDLER  
M. G. GVERDTSITELI, G. V. KAZAKOVA, N. Z. MAKHARASHVILI, D. S. TUGUSHI

## SOLUBLE AROMATIC POLYIMIDES ON THE BASE OF 3,3'-DICHLORO-4,4'-DIAMINODIPHENYLMETHANE

### Summary

Polyimides with high molecular weight and soluble in organic solvents were obtained on the base of aromatic tetracarboxylic acid dianhydrides and 3,3'-dichloro-4,4'-diaminodiphenylmethane—the product of interaction of o-chloroaniline with formaldehyde. The latter is widely used as a curing agent for the epoxy resins.

The synthesis of polyimides was realized by interaction of monomers under the condition of low-temperature polycondensation in the medium of amidic solvents with the following chemical cyclization of the obtained poly(o-carboxy) amides in the presence of the mixture of pyridine with acetic anhydride at the boiling of the reaction mixture.

The structure of all synthesized intermediates and final polymeric products has been confirmed by the data of IR-spectroscopy and elementary analysis.

All the synthesized polyimides are characterized by high thermostability and flame-resistance.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Коршак В. В., Термостойкие полимеры. М.: Наука, 1969.
2. Адрова Н. А., Бессонов М. И., Лайус Л. А., Рудаков А. П., Полиимиды — новый класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1968.
3. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полиимиды — класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.
4. Sroog C. E., J. Polym. Sci. Macromol. revs., 1976, v. 11, p. 161.
5. Русанов А. Л., Батиров И., Усп. химии, 1980, т. 49, № 12, с. 2418.
6. Жубанов Б. А., Алмабеков О. А., Кравцова В. Д., В сб.: Химия и физика высокомолекулярных соединений. А.—А.: Наука, Казах. ССР, 1981, ч. 14, т. 55, с. 29.
7. Clair T. L. St., Clair A. K. St., Smith E. N. ACS Polymer Prepr., 1976, v. 17, N. 2, p. 359.
8. Пакен А. М., Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. ГНТИ хим. лит., Л., 1962.

9. Котон М. М., Романова М. С., Лайус Л. А., Сазанов Ю. Н., Федорова Л. Г. ЖПХ, 1980, т. 53, с. 1591.
10. Mauger M. Ber., 1914, В. 47, s. 1161.
11. Мономеры для поликонденсации. П/р Дж. К. Стилла и Т. В. Кембелла. М., «Мир», 1976.
12. Коршак В. В., Бабушкина Т. А., Васнев В. А., Виноградова С. В., Васильев А. В., Семин Г. К. Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, с. 1921.
13. Коршак В. В. Усп. химии, 1982, т. 51, № 12, с. 2096.
14. Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугуши Д. С. Усп. химии, 1981, т. 50, № 12, с. 2250.
15. Korshak V. V., Rusanov A. L., Tugushi U. S. Polymer, 1984, v. 25, p. 1359.
-



УДК 542.91 : 547.11738

М. Г. ҚАЦИТАДЗЕ, Л. И. НАҚАИДЗЕ, В. В. КАЗАКОВА, Т. В. ЧОГОВАДЗЕ,  
 Л. М. ХАНАНАШВИЛИ

## НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТРИЦИКЛОДЕЦЕНИЛАМИНО- СИЛАНОВ И ТРИЦИКЛОДЕЦЕНИЛСИЛАЗАНОВ

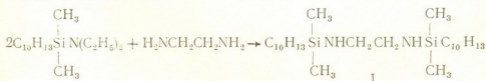
Ранее сообщалось [1, 2] о синтезе линейных и циклических органосилоксанов с трициклодеценильными радикалами у атома кремния. В работе [3] изучались реакции аммонолиза и амилолиза органо-трициклодеценилхлорсиланов, в результате чего были выделены и охарактеризованы соответствующие аминсиланы и силазаны с трициклодеценильными радикалами у атома кремния.

Данная работа посвящена исследованию некоторых химических превращений органоаминсиланов и органосилазанов с трициклодеценильными радикалами у атома кремния.

В поисках путей получения новых мономеров, интересных для синтеза полимеров со связью Si—N, нами исследованы реакции переаминирования, каталитической конденсации и дегидроконденсации, а также гетерофункциональной конденсации с участием вышеуказанных аминсиланов и силазанов.

Некоторые из этих реакций (в частности, переаминирование), дают возможность синтезировать индивидуальные кремнийазотсодержащие соединения со стерически объемными заместителями, которые трудно получить реакциями аммонолиза и амилолиза.

Исследование реакции переаминирования диметилтрициклодеценилдиэтиламинсилана этилендиамином показало, что переаминирование протекает довольно легко при температуре 100° в течение 3 ч и приводит к получению в основном (82%) бис(диметилтрициклодеценилсилиламино)этана:



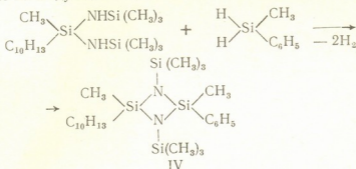
Представляло интерес изучить реакцию каталитической дегидроконденсации соединения I с органосиланами, так как в результате этой реакции возможно образование гидродлитически устойчивых гетероциклических соединений, содержащих третичный атом азота в цикле.

Реакцию дегидроконденсации I с 1,3-диметил-1,3-диоктилдисилоксаном проводили при 130—150°C в присутствии 1% металлического калия (от массы исходных компонентов). Изучение состава и свойств выделенных в результате этой реакции продуктов показало, что процесс протекает сложно, и вместо ожидаемого циклоаминокарбодисилоксана образуются 52% N,N'-бис(диметилтрициклодеценил)метилоктилсилилдиазол(II) и 47% 1,3,5-трис(метилоктил)циклотрисилоксан(III). Следовательно, реакция протекает по схеме:

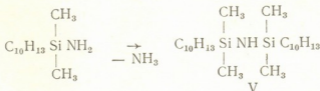




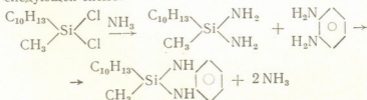
Каталитической дегидроконденсацией бис(триметилсилиламино)метилтрициклодецилсилана с метилфенилдигидридсиланом при мольном соотношении исходных компонентов 1:1 при 130—150°C в присутствии металлического калия (в количестве 1% от массы исходных соединений) выделен циклодисилазан, содержащий в своем составе атомы азота, связанные с тремя атомами кремния. Анализ выделенного продукта — N,N'-бис(триметилсилил)-1-(метилтрициклодецил)-3-(метилфенил)циклодисилазана (IV) показывает, что реакция протекает по следующей схеме:



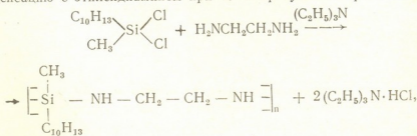
Каталитической конденсацией диметилтрициклодециламиносилана (в присутствии 1% металлического калия) при 250°C был получен 1,1,3,3-тетраметилбис(трициклодецил)дисилазан (V) по следующей схеме:



При конденсации метилтрициклодецилдиаминсилана с ортофенилендиамином при температуре 80—90°C наблюдается интенсивное выделение аммиака с образованием метилтрициклодецилсилилдиазола по следующей схеме:



Все попытки получить вышеуказанный продукт гетерофункциональной конденсацией метилтрициклодецилдихлорсилана с ортофенилендиамином не увенчались успехом, тогда как тот же метилтрициклодецилдихлорсилан легко вступает в гетерофункциональную конденсацию с этилендиамином при 60° в присутствии триэтиламина:



где  $n = 4 \div 6$

Синтезированные соединения (I—VII) сравнительно вязкие жидкости желтоватого цвета, хорошо растворимые в органических растворителях.

Строение синтезированных соединений подтверждено ИК и ЯМР-Н-спектрами, а их элементный анализ и выход приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика синтезированных соединений

Соед.	Выход, %	Т кип., °C р. мм рт. ст.	Вычислено, %				Брутто-формула	Найдено, %			
			C	H	Si	N		C	H	Si	N
I	82	225 /1/	71,15	10,12	12,34	6,38	C <sub>26</sub> H <sub>44</sub> Si <sub>1</sub> N <sub>2</sub>	70,45	9,89	11,94	6,09
II	52	265—267 /1/	71,09	10,42	13,74	4,73	C <sub>33</sub> H <sub>62</sub> Si <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	70,92	10,12	13,45	5,09
III*	47	204 /1/	63,56	11,78	15,8		C <sub>27</sub> H <sub>40</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	63,15	10,95	16,25	
IV	58	185—186 /1/	61,2	9,0	23,8	5,9	C <sub>24</sub> H <sub>42</sub> Si <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	60,97	9,10	23,74	5,97
V	60	202 /1/	72,47	9,90	14,10	3,52	C <sub>24</sub> H <sub>40</sub> Si <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	72,42	9,83	14,03	3,77
VI	50	205 /1/	73,05	7,23	9,69	10,02	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> Si <sub>1</sub> N <sub>2</sub>	72,89	7,05	10,15	10,25
VII	75	—	66,87	9,5	11,6	12,0	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> Si <sub>1</sub> N <sub>2</sub>	66,35	9,08	10,85	11,65

### Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты на двухлучевом инфракрасном спектрометре UR-20 в тонком слое в таблетках KBr.

Спектры ЯМР-Н сняты на спектрометре (Hitachi—Pekin—Elmer) с рабочей частотой 60 МГц в виде 15% растворов в CCl<sub>4</sub>. В качестве внутреннего стандарта использовали TMS.

**Переаминирование диметилтрициклодещенилдиэтиламиносилана с этилендиамином.** Смесь 6,42 г (0,024 моля) диметилтрициклодещенилдиэтиламиносилана и 0,8 г (0,013 моля) этилендиамина нагревали при 100° в течение 3 ч с одновременной отгонкой диэтиламина. После выделения 1,8 мл ( $d=0,71$ ; 0,002 моля) диэтиламина реакционную массу разогнали в вакууме. Выделили 4,3 г (82%) бис(диметилтрициклодещенилсилиламино)этана I с  $T_{\text{кип.}}$  225° (1 мм рт. ст.) ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 875,910 (Si—N). Спектр ЯМР-Н,  $\delta$ , м. д.: — 0,21 с (Si—CH<sub>3</sub>); — 0,22 с (Si—CH<sub>3</sub>); — 1,37 T (CH<sub>2</sub>); 5,5 CH<sub>(1)</sub> J=10 Гц; 5,58 CH<sub>(2)</sub> J=10 и 1,2 Гц.

**Дегидроконденсация бис(диметилтрициклодещениламино)-этана с 1,3-диметил-1,3-диоктилдисилоксаном.** Смесь 3,3 г (0,007 моля) бис(диметилтрициклодещенилсилиламино)этана и 2,2 г (0,007 моля) 1,3-диметил-1,3-диоктилдисилоксана в присутствии 1% металлического калия (от массы исходных компонентов) нагревали и перемешивали при 60—150° в течение 3 ч с одновременным улавливанием водорода. После выделения 245 мл водорода и отгонки растворителя реакционную массу разогнали в вакууме. Выделяли 1,6 г (47%) 1,3,5-трис(метилоктил)циклотрисилоксан III с  $T_{\text{кип.}}$  195° (1 мм рт. ст.) и 2,3 г (52%) N,N'-бис(диметилтрициклодещенил)метилоктилсилилдиазол II с  $T_{\text{кип.}}$  265—267° (1 мм рт. ст.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 930, 875 Si—N) Спектр ЯМР-Н,  $\delta$ , м. д.: — 0,04 с (Si—CH<sub>3</sub>); — 0,08 с (Si—CH<sub>3</sub>); — 0,12 с (Si—CH<sub>3</sub>); 1,2 с (CH<sub>2</sub>); 5,5 d, J 10 Гц, CH<sub>(1)</sub>; 5,62 (ddd) 10 и 1,2 Гц CH<sub>(2)</sub>.

**Дегидроконденсация бис(триметилсилиламино)метилтрициклодещенилсилана с метилфенилгидридсиланом.** Смесь 25,8 г (0,008 мо-

\* Соединение III было синтезировано ранее.

Лит. данные /4/:  $T_{\text{кип.}}$  = 204—210°C (1,5 мм), выход 60%



ля) бис(триметилсилаламино)-метилтрициклодецилсилана и 9,8 г (0,08 моля) метилфенилгидридсилана в присутствии 1% металлического калия (от массы исходных компонентов) нагревали при 100—150° в течение 1,5 ч с одновременным улавливанием водорода. После выделения 3,3 л водорода и отгонки растворителя реакционную массу разогнали в вакууме. Выделили 19,1 г (58%) N,N'-бис(триметилсилаламино)-1-метилфенил-3-метилтрициклодецилциклодисилазан (IV) с  $T_{\text{кип}}$  185—186° (1 мм рт. ст.) ИК-спектр  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 875, 910 (Si—N). Спектр ЯМР-Н,  $\delta$  м. д.: —0,1742, —0,1743, —0,1688 с (Si—CH<sub>3</sub>); 1,2 с, J 10 Гц (CH<sub>2</sub>); 5,5 d, J 10 Гц CH<sub>(1)</sub>; 5,62 ddd 10 и 1,2 Гц;  $\delta$   $\left( \text{Si} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \right) = -0,0642$  м. д. *тран*, —0,065 м. д. *цис*;  
 $\delta$   $\left( \text{Si} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{C}_{10}\text{H}_{13} \end{array} \right) = -0,06$  м. д. *тран*, —0,05 м. д. *цис*.

**Каталитическая конденсация диметилтрициклодециламиносилана.** 15,9 г (0,08 моля) диметилтрициклодециламиносилана в присутствии 1% металлического калия (от массы исходного компонента) нагревали при 250° в течение 4 ч. На титрование выделившегося NH<sub>3</sub> тратилось 178 мл 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Перегонкой в вакууме выделили 19,4 г (60%) бис(трициклодецил)тетраметилдисилазан (V) с  $T_{\text{кип}}$  202° (1 мм рт. ст.) ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3410, 1560 (N—H); 930, 875 (Si—N). Спектр ЯМР-Н  $\delta$ , м. д.: —0,044 с, —0,056 с (Si—Me); 1,37 T, 10 Гц (CH<sub>2</sub>); 5,5 d, J 10 Гц CH<sub>(1)</sub>; 5,62 ddd, J 10 и 1,2 Гц.

**Гетерофункциональная конденсация метилтрициклодецилдихлорсилана с о-фенилендиамином.** В смесь 64,4 г (0,26 моля) метилтрициклодецилдихлорсилана и 500 мл сухого бензола пропускали газообразный аммиак до полной нейтрализации хлорсилана. После фильтрования, в раствор добавляли 28,13 г (0,26 моля) о-фенилендиамина и кипятили с одновременной отгонкой бензола. Наблюдалось интенсивное выделение аммиака. После полной отгонки растворителя реакционную массу разогнали в вакууме. Выделили 30,2 г (50%) метилтрициклодецилсилалдизазол (VI) с  $T_{\text{кип}}$  205° (1 мм рт. ст.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1560 (N—H); 875 (Si—N). Спектр ЯМР-Н,  $\delta$ , м. д. 0,17 с (Si—Me); 6,2—6,5 (Ph); 1,37 T, J 10 Гц (CH<sub>2</sub>); 5,5 d, J 10 Гц CH<sub>(1)</sub>; 5,62 ddd, J 10 и 1,2 Гц CH<sub>(2)</sub>.

**Гетерофункциональная конденсация метилтрициклодецилдихлорсилана с этилендиамином.** В смесь 52,4 г (0,51 моля) триэтиламина и 650 мл сухого бензола одновременно добавляли 64,1 г (0,25 моля) метилтрициклодецилдихлорсилана и 15,6 г (0,25 моля) этилендиамина. После добавления реакционную смесь нагревали при 60°С в течение 3 ч. Затем фильтровали и удаляли растворитель. Выделили 180 г (75%) олигомера желтого цвета с  $\eta_{\text{уд}} = 0,02$ . ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1560 (N—H); 875 (Si—N).

Тбилисский государственный университет

им. И. Джавахишвили

Поступило 11.11.88

რეზიუმე

შესწავლილია ტრიციკლოდეცენილის რადიკალის შემცველი ამინოსილანებისა და სილანების გადაამინების, კატალიზური კონდენსაციისა და დეჰიდროკონდენსაციის, აგრეთვე ჰეტეროფუნქციონალური კონდენსაციის რეაქციები. გამოყოფილია შესაბამისი ნაერთები, რომელთა აგებულება დადგენილია ბმრ, იწ სპექტროსკოპიისა და კვლევის სხვა ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით.

M. G. KATSITADZE, L. I. NAKAIDZE, V. V. KAZAKOVA, T. V. CHOGOVAZDE,  
L. M. KHANANASHVILI

ON SOME TRANSFORMATIONS OF TRICYCLODECENILAMINOSILANES  
AND SILAZANES

Summary

Some chemical transformations of organoaminosilanes and silazanes with tricyclodecenil radicals of silicon atom have been studied.

N,N'-bis (dimethyltricyclodecenil) methyloctylsililidiazol has been obtained for the first time by reaction of dehydrocondensation of bis(dimethyltricyclodecenilsililamino)ethane with 1,3-dimethyl-1,3-dioctylsiloxane.

N,N'-bis (trimethylsilil)-1-(methyltricyclodecenil)-3-(methylphenyl) cyclo-disilazane has been obtained by catalytical dehydrocondensation of bis (trimethylsililamino) methyltricyclodecenilsilane with methylphenyldihydrate silane, and siliconorganic oligomer with  $n=4\div 6$ , has been obtained by heterofunctional condensation of methyltricyclodecenildichlorsilane with ethylene.

The structure of the synthesised compounds has been approved by IR and NM spectra.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

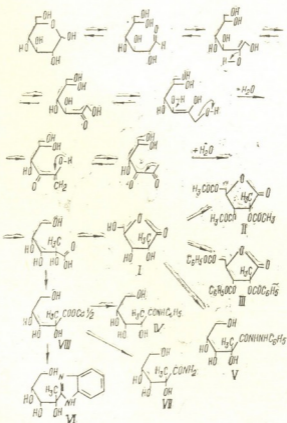
1. Чоговадзе Т. В., Ногайдели А. И., Хананашвили Л. М., Накаидзе Л. И., Цховребашвили В. С., Гусев А. И., Нестеров Д. Ю. ДАН СССР, 1979, т. 246, вып. 4, с. 891—895.
2. Хананашвили Л. М., Накаидзе Л. И., Чоговадзе Т. В., Цховребашвили В. С. Сообщ. АН ГССР, 1983, т. 112, вып. 1, с. 81—84.
3. Кацитадзе М. Г., Казакова В. В., Накаидзе Л. И., Хананашвили Л. М., Жданов А. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1988, № 3, с. 663—665.
4. Andrianov K. A., Izmailov B. A. J. Organometallic Chem., 1967, 8, № 3, P 443 — 450.

УДК 547.45

Р. А. ГАХОКИДЗЕ, Н. Н. СИДАМОНИДЗЕ

### СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ $\alpha$ -D-ГЛЮКОСАХАРИНОВОЙ КИСЛОТЫ

В настоящее время сахариновые кислоты представляют интерес с нескольких точек зрения. Открытие в природе ряда дезоксисахаров и сахаров с разветвленной цепью привело к необходимости их идентификации, в частности, путем установления генетических связей с сахариновыми кислотами [1]. Большой интерес представляет нахождение значительных количеств сахариновых кислот в растениях [2, 3]. 1,4-лактон  $\alpha$ -D-глюкосахариновой кислоты применен в качестве исход-



ного соединения в синтезе нуклеозидов, содержащих разветвленные сахара [4].

Известные способы не позволяют получить производные  $\alpha$ -D-глюкосахариновой кислоты с удовлетворительным выходом. 1,4-лактон

$\alpha$ -D-глюкосахариновой кислоты можно получить путем обработки известковой водой D-глюкозы, D-маннозы (выход 3—4%), D-фруктозы (выход 10%) и 1-O-метил-D-фруктозы (выход 25%).

В настоящей работе описан эффективный метод получения 1,4-лактона  $\alpha$ -D-глюкосахариновой кислоты с выходом 58%, заключающийся во взаимодействии D-глюкозы с гидроксидом свинца. В этом случае стереоспецифично протекает скелетная перегруппировка с образованием трео-изомера. Синтезирован ряд производных  $\alpha$ -D-глюкосахариновой кислоты: 1,4-лактон (I) и его три-O-ацетил- (II) и три-O-бензоил- (III) производное, анилид (IV), фенилгидразид (V), бензимидазольное производное (VI), амид (VII) и кальциевая соль (VIII).

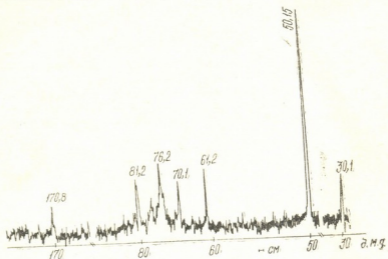


Рис. 1. ЯМР<sup>13</sup>C спектр 1,4-лактона  $\alpha$ -D-глюкосахариновой кислоты

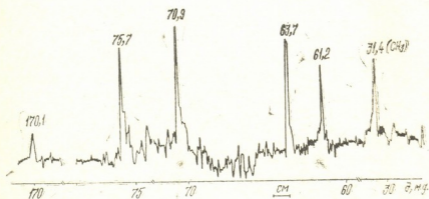


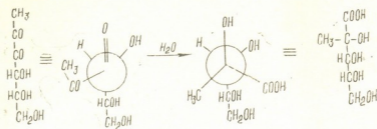
Рис. 2. ЯМР<sup>13</sup>C спектр Са-соли  $\alpha$ -D-глюкосахариновой кислоты

В ИК спектре лактона (I) наблюдаются полоса поглощения в области 3200—3600  $\text{см}^{-1}$ , характерные для OH групп, 1695  $\text{см}^{-1}$  (C=O) и 1150  $\text{см}^{-1}$  (C—O—C), а для фенилгидразида — 3400—3600  $\text{см}^{-1}$  (OH), 1770  $\text{см}^{-1}$  (C=O), 1620  $\text{см}^{-1}$  (C=C<sub>аром</sub>), 740, 780  $\text{см}^{-1}$  (C—H<sub>аром</sub>) и 3310—3300  $\text{см}^{-1}$  (NH). В спектрах ЯМР<sup>13</sup>C соединений (I) и (VIII) присутствуют резонансные сигналы в области 40,1—41,4 м.д., характерные для метиленовых протонов, а область 170,1—170,8 м.д. принадлежит к карбонильной группе (рис. 1 и 2).



рацией исходного вещества (асимметрической индукцией). Согласно правилу Крама [6], для присоединения по карбонильной группе конфигурацию продукта можно предсказать, принимая ориентацию бонила между двумя наименьшими заместителями (M, S) у алкирического атома углерода и принимая, что подходящий реагент (R) приближается со стороны наименьшей группы (S).

В данном примере можно принять, что



Стереохимически определяющей стадией является внутримолекулярный необратимый перенос метильной группы.

#### Экспериментальная часть

Кальциевая соль (VIII) и 1,4-лактон (I)  $\alpha$ -D-глюкосахариновой кислоты. К раствору 10 г D-глюкозы в 150 мл воды добавляли 20 г свежееосажденного гидроксида свинца. Реакционную смесь оставляли в атмосфере азота на 10 дней при комнатной температуре с периодическим перемешиванием. Раствор оранжевого цвета отделяли от осадка, осадок промывали водой, эфиром, и фильтрат для удаления свинца обрабатывали сероводородом или пропускали через колонку с катионитом КУ-2(Н) (среди кислот, летучих с водяным паром ( $4,9 \cdot 10^4$  экв.), обнаружена муравьиная кислота). Далее обработку проводили двумя способами.

а) Фильтрат и промывные воды упаривали в вакууме, вновь добавляли воду и отгоняли до удаления запаха сероводорода. Оставшуюся массу растворяли в небольшом количестве воды и нагревали 5 ч с углекислым кальцием на кипящей водяной бане с обратным холодильником. После отделения избытка углекислого кальция раствор обесцвечивали активированным углем, выпаривали в вакууме ( $50^\circ$ ) до появления кристаллов. Из концентрированного раствора соль выделяли при стоянии в холодильнике (иногда добавляли 96%-ный этанол). Выделившиеся белые кристаллы промывали холодным этанолом. Соль перекристаллизовывали из воды и высушивали до постоянного веса в вакуум-термостате ( $80^\circ$ ). Выход 5,9 г (53,4%),  $[\alpha]_D^{20} + 8,2^\circ$  (с 0,7, вода). Найдено, %: Са 10,15, 10,23,  $C_{12}H_{22}O_{12}$ . Вычислено, %: Са 10,05. ЯМР  $^{13}C$  (б.м.д.): 170,1 (С—1), 41,4 (СН<sub>3</sub>), 70,9 (С—3), 75,7 (С—4), 63,7 (С—5), 61,2 (С—6).

Для получения  $\alpha$ -D-глюкосахарино-1,4-лактона водный раствор 1 г кальциевой соли обрабатывали катионитом КУ-2(Н), фильтрат упаривали под вакуумом, и полученный сироп нагревали в вакуум-термостате при  $80-90^\circ$  в течение 2 часов. Выход 0,72 г (88,9%) (общий выход  $\alpha$ -D-глюкосахарино-1,4-лактона из D-глюкозы составляет 47,2%).

б) Фильтрат и промывные воды после предварительного обесцвечивания углем пропускали через колонку с анионитом АВ-17(ОН). Вытеснение анионов кислоты производили пропусканием через колонку с отмытой смолой 4%-ного раствора гидроксида натрия. Далее фильтрат пропускали через колонку с катионитом КУ-2(Н) для удаления ионов натрия. Раствор после обесцвечивания углем упаривали



вакууме при температуре 40—45°, и полученный густой сироп нагревали в вакуум-термостате при 80—90° в течение 2 часов. Выход  $\alpha$ -D-глюкосахарино-1,4-лактона 5,29 г (58,7%), т.пл. 159—161° (из воды),  $R_f$  0,59 (бутанол—этанол—уксусная кислота—вода 45:5:1:1),  $[\alpha]_D^{20} + 87^\circ$  (с 0,53, вода). По литературным данным [7] т.пл. 159—161°,  $[\alpha]_D^{18} + 90^\circ$ . ИК спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3200—3600 (OH), 1695 (C=O), 1150 (C—O—C). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (6, м.д.): 170,8 (C—1), 40,1 (C—2), 81,2 (C—3), 76,2 (C—4), 70,1 (C—5), 61,2 (C—6). Найдено, %: C 44,32; 44,10; H 5,93, 5,84.  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ . Вычислено, %: C 44,44; H 6,17.

**Анирид  $\alpha$ -D-глюкосахариновой кислоты (IV).** В водном раствору 0,5 г кальциевой соли  $\alpha$ -D-глюкосахариновой кислоты добавляли 10 мл этилового спирта, 5 мл уксусной кислоты и 8 мл свежеперегнанного анилина. Смесь кипятили с обратным холодильником в течение одного часа, отфильтровывали и растворитель отгоняли в вакууме до появления кристаллов. Выход 0,51 г (81%), т.пл. 189—190°,  $[\alpha]_D^{20} + 56^\circ$  (с 0,71, этанол). По литературным данным [7] т.пл. 193—195°,  $[\alpha]_D^{20} + 55^\circ$  (с 0,53, этанол).

**Фенилгидразид  $\alpha$ -D-глюкосахариновой кислоты (V).** При нагревании 0,62 г  $\alpha$ -D-глюкосахарино-1,4-лактона с 14 мл спиртового раствора свежеперегнанного фенилгидразина получали фенилгидразид  $\alpha$ -D-глюкосахариновой кислоты. Выход 0,77 г (69%), т.пл. 166—167° (из этилацетата),  $[\alpha]_D^{20} + 51,5^\circ$  (с 0,33, пиридин). По литературным данным [8], т.пл. 167—169°,  $[\alpha]_D^{20} + 50,38^\circ$  (с 0,34, пиридин). ИК спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3400—3600 (OH), 1770 (C=O), 1620 (C =  $\text{C}_{\text{аром}}$ ), 740, 800, 870 (C— $\text{H}_{\text{аром}}$ ), 3310—3330 (N—H).

**2-(D-рибо-3-С-метил-тетраоксибутил)-бензимидазол (VI).** К смеси 0,71 г кальциевой соли  $\alpha$ -D-глюкосахариновой кислоты и 0,5 г О-фенилендиамина добавляли 30 мл воды, 10 мл этилового спирта, 0,8 мл концентрированной соляной кислоты, 0,2 мл 85%-ной ортофосфорной кислоты и кусочек пемзы. Смесь нагревали до образования прозрачного раствора, после чего выдерживали 2 ч на масляной бане при 140°. Образовался твердый плав, который в еще теплом состоянии растворяли в 10 мл горячей воды, нагревали 10 минут с активированным углем, отфильтровывали, фильтрат охлаждали и добавляли концентрированный раствор аммиака до щелочной реакции. После стояния в холодильнике выпадали кристаллы. Их отфильтровывали, промывали водой, ацетоном, эфиром и высушивали на воздухе. Выход 0,71 г (78,8%), т.пл. 187—188,5°. Найдено, %: N 10,98.  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ . Вычислено, %: N 11,11.

**Амид  $\alpha$ -D-глюкосахариновой кислоты (VII).** 0,632 г кальциевой соли  $\alpha$ -D-глюкосахариновой кислоты растворяли в 25 мл воды и с помощью катионита КУ-2(Н) переводили в кислоту. Затем к раствору добавляли хлористый тионил и нагревали с обратным холодильником 1 ч на водяной бане. Смесь выливали в ледяную воду, насыщенную аммиаком. После стояния в холодильнике выпадали кристаллы. Отфильтровывали, промывали эфиром и высушивали на воздухе. Т.пл. 152—153°,  $[\alpha]_D^{20} + 44^\circ$  (с 0,3, этанол).

**1,4-Лактон-2,3,5-три-0-бензоил- $\alpha$ -D-глюкосахариновой кислоты (III).** К 1 г 1,4-лактона  $\alpha$ -D-глюкосахариновой кислоты в 20 мл сухого пиридина при перемешивании прибавляли 5 мл бензилхлорида. Смесь нагревали 4 часа при 60°. По охлаждении реакционную массу разбавляли водой, экстрагировали хлороформом. Хлороформные вытяжки промывали разбавленной соляной кислотой, слабым раствором бикарбоната натрия и водой, высушивали и выпаривали в вакууме. Образующийся остаток перекристаллизовывали из эфира. Выход продукта 1,9 г (68%). Т.пл. 137—139°,  $[\alpha]_D^{20} + 124,5^\circ$  (с 0,45 хлороформ). ИК спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 1780 (1,4-лактон), 1745, 1730 (эфир). Найдено,

%: С 68,16; 68,04. Н 4,58; 4,43.  $C_{27}H_{22}O_8$ . Вычислено, %: С 68,35; Н 4,67.

**1,4-Лактон 2,3,5-три-0-ацетил- $\alpha$ -D-глюкосахариновой кислоты (II).**  
К раствору 0,7 г лактона в 3 мл пиридина при охлаждении по каплям добавляли 3 мл уксусного ангидрида в 10 мл пиридина и смесь оставляли на ночь при комнатной температуре. Затем выливали в ледяную воду и экстрагировали хлороформом. Экстракты промывали 10%-ным раствором соляной кислоты, водным раствором бикарбоната натрия, водой, высушивали и концентрировали. Оставшийся сироп не кристаллизовывался. Выход 0,8 г (62%),  $[\alpha]_D^{20} + 138^\circ$  (с 0,2, этанол).  
Найдено, %: С 49,85, 49,85; Н 5,52, 5,48.  $C_{12}H_{16}O_8$ . Вычислено, % С 50,0; Н 5,6.

Тбилисский государственный университет им. И. Джавахишвили

Поступило 22.07.88

რ. გახოკიძე, ნ. სიდამონიძე

$\alpha$ -D-გლუკოსაკარინის მავას ნარმოვებულის სინთეზი

რეზიუმე

დამუშავებულია  $\alpha$ -D-გლუკოსაკარინის მეყავს 1,4-ლაქტონის სინთეზის პრეპარატიული მეთოდი, რაც მდგომარეობს D-გლუკოზზე ტყვიის ჰიდროქსიდის მოქმედებაში. რეაქცია მიმდინარეობს სტერეოსპეციფიკურად ტრეო-იზომერის წარმოქმნით. სინთეზირებულია  $\alpha$ -D-გლუკოსაკარინის მეყავს რიგი წარმოებულები, მოწოდებულია  $\alpha$ -D-გლუკოსაკარინის მეყავს წარმოქმნის მექანიზმი.

R. A. GAKHOKIDZE, N. N. SIDAMONIDZE

SYNTHESIS OF  $\alpha$ -D-GLUCOSACCHARINIC ACID DERIVATIVES

Summary

A new preparative method has been developed for the synthesis of 1,4-lactone of  $\alpha$ -D-glucosaccharinic acid including treatment of D-glucose with lead hydroxide. The reaction proceeds stereospecifically with the formation of threo-isomer. Several derivatives of  $\alpha$ -D-glucosaccharinic acid have been synthesized. The possible mechanism of  $\alpha$ -D-glucosaccharinic acid formation is proposed.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Гахокидзе Р. А. Успехи химии, 1980, 49, № 3, 420.
2. Солдатенков С. В. Биохимия органических кислот. Изд. Ленинградского университета, 1971, с. 50.
3. J. de Pascual Teresa, J. C. Hernandez Aubanel, A. S. Feliciano, J. M. Miguel der Corral. Tetrahedron Letters 1980, 21, 1359.
4. Jenkins S. R., Arison B., Walton E. J. Org. chem., 1968, 33, 24.
5. Walton E., Jenkins S. R., Nutt R. F., Zimmermann Holley F. W. J. Am. Chem. Soc., 1969, 88, 4524.
6. Cram D. J., Abd El-hafer F. A. J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 5828.
7. Сергиенко И. З., Степаненко Б. Н. Прикладная биохимия и микробиология, 1968, 5, с. 715.
8. Whistler R. L., Wolfrom M. L. Methods in Carbohydrate Chemistry. N. Y., London, 1963, 11, 485.



УДК 547.595.2.07

А. В. ДОЛИДЗЕ, Т. Г. АЛАВИДЗЕ, М. Б. СУЛАДЗЕ,  
 Н. Ш. БАГАТУРИЯ, И. Э. ВАРДОСАНИДЗЕ

## КАРБОНИЛИРОВАНИЕ ЦИКЛООЛЕФИНОВ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТОЙ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Известно, что кроме оксида углерода ацилирующим агентом в реакции карбонилирования может быть использована муравьиная кислота [1—3]. Реакция протекает в мягких условиях в температурном интервале от  $-1$  до  $15^\circ$  при атмосферном давлении в присутствии катализатора конц.  $H_2SO_4$ .

Нами было исследовано карбонилирование метилциклопентена с применением каталитической системы конц.  $H_2SO_4-Cu_2O$  и ацилирующего агента муравьиной кислоты.

Опыты проводились в конической колбе с магнитной мешалкой, емкостью  $250\text{ см}^3$ , снабженной капельной воронкой, помещенной в водяную баню и присоединенной к склянке Тищенко. В колбу загружали катализатор ( $50\text{ мл}$  конц.  $H_2SO_4$  (96%) с добавкой  $Cu_2O$ ), а в капельную воронку помещали субстрат 1-метилциклопентена и муравьиную кислоту. После термостатирования к катализатору прибавляли по каплям муравьиную кислоту, которая разлагалась на оксид углерода и воду. После вытеснения оксидом углерода воздуха из системы прибавляли циклоолефин при интенсивном перемешивании смеси. Затем реакционную смесь разрушали водой. Образовавшиеся карбоновые кислоты экстрагировали из реакционной смеси н. гексаном ( $50\text{ мл}$ ). Карбоновые кислоты анализировали методом ГЖХ на хроматографе ЛХМ-80 с колонкой из нержавеющей стали ( $3\text{ м} \times 3\text{ мм}$ ), заполненной хроматоном с 10% полиэтиленгликольсукцинатом. Детектор — пламенно-ионизационный, температура анализа  $175^\circ$ .

Таблица 1

Реакция карбонилирования 1-метилциклопентена (мольное отношение катализатор : циклоолефин :  $HCOOH=10:1:2$ ,  $t=25^\circ C$ )

Каталитическая система	Конверсия циклоолефина в кислоту, %	Образовавшиеся кислоты и их содержание в смеси, %	
		1-МЦПКК	высшие кислоты
Конц. $H_2SO_4$ (96%)	14	70	30
Конц. $H_3PO_4$ (85%)	8	67	33
Конц. $H_2SO_4 - Cu_2O$ (1) (0,2)	30	64	36
Конц. $H_3PO_4 - Cu_2O$ (1) (0,2)	18	50	50

Из полученных результатов (табл. 1) видно, что использование в качестве катализатора конц.  $H_2SO_4$  и ацилирующего агента — муравьиной кислоты конверсия 1-метилциклопентена в карбоновую кис-

лоту достигает 14%; при этом содержание 1-метилциклопентанкарбоновой кислоты (1-МЦПКК) равно 70%. Конц.  $H_2PO_4$  по сравнению с конц.  $H_2SO_4$  проявляет сравнительно низкую активность (конверсия в циклокислоту — 8%). Надо отметить, что добавление оксида в валентной меди в каталитическую систему вызывает повышение выхода циклических карбоновых кислот примерно в два раза (от 14 до 30%). По-видимому, ионы одновалентной меди адсорбируют образовавшиеся молекулы CO с получением карбонильных комплексов типа  $Cu(CO)_n^{+1}$ , которые в дальнейшем способствуют образованию ацил-комплексов [4].

Изучение влияния соотношения реагирующих веществ на выход циклических карбоновых кислот показало, что повышение мольного отношения катализатора к циклоолефину от 1 до 10 вызывает увеличение конверсии метилциклопентена с 22 до 65% (табл. 2). Наряду с этим возрастает и выход карбоновых кислот от 5 до 22%. Оптимальным можно считать мольное отношение катализатор:циклоолефин

Таблица 2

Карбонилирование 1-метилциклопентена в присутствии каталитической системы  $H_2SO_4 - Cu_2O$  (1 : 0,02),  $t=25^\circ$  в зависимости от соотношения реагирующих веществ

Мольное отношение катализатор : циклоолефин : HCOOH	Конверсия циклоолефина, %	Выход циклических карбоновых кислот, %	Содержание 1-МЦПКК, %
1 : 1 : 1	22	5	20
2 : 1 : 1	49	18	32
4 : 1 : 1	62	22	30
8 : 1 : 1	64	20	25
10 : 1 : 1	65	20	28
4 : 1 : 2	60	38	40
4 : 1 : 3	62	42	50
4 : 1 : 4	63	45	50

4 : 1. Конверсия циклоолефина мало зависит от количества муравьиной кислоты. Однако с повышением мольного отношения (катализатор:HCOOH) и количества муравьиной кислоты в реакционной среде возрастает селективность образования карбоновых кислот от 22 до 42%, вместе с тем содержание 1-МЦПКК в катализате увеличивается до 50%.

Таблица 3

Влияние количества добавки ( $Cu_2O$ ) на карбонилирование 1-МЦП при  $t=25^\circ$  (мольное соотношение катализатор : циклоолефин : HCOOH = 4 : 1 : 3)

Мольное отношение катализатор : $Cu_2O$	Конверсия 1-МЦП, %	Выход циклических карбоновых кислот, %	Содержание 1-МЦПКК, %
1 : 0,01	70	30	38
1 : 0,02	62	42	50
1 : 0,03	58	40	48
1 : 0,04	45	37	50
1 : 0,05	41	41	49

Повышение концентрации муравьиной кислоты в реакционной системе вызывает возрастание количества CO, что приводит к улучшению протекания процесса карбонилирования. Из полученных результатов видно, что оптимальным соотношением реагирующим веществ



является мольное соотношение катализатор: циклоолефин: HCOOH, равное 4:1:3, при котором конверсия субстрата достигает 62%, выход кислот — 42%, из них 50% — 1-МЦПКК.

В оптимальных условиях исследовано влияние количества добавки  $Cu_2O$  катализатора на выход карбоновых кислот в реакции карбонилирования 1-МЦП (табл. 3). Показано, что мольное соотношение катализатор ( $H_2SO_4$ ): добавка ( $Cu_2O$ ), равное 1:0,02, является для каталитической системы оптимальным. Дальнейшее увеличение количества добавки ( $Cu_2O$ ) не вызывает возрастание выхода циклических карбоновых кислот. Повышение температуры от 5 до 65° вызывает возрастание конверсии 1-МЦП от 20 до 83% (табл. 4), выход кар-

Таблица 4

Влияние температуры на карбонилирование 1-МЦП в присутствии каталитической системы  $H_2SO_4 - Cu_2O$  (1 : 0,02) (мольное соотношение катализатор : циклоолефин : HCOOH = 4 : 1 : 3)

Температура, °C	Конверсия циклоолефина, %	Выход циклических карбоновых кислот, %	Содержание 1-МЦПКК, %
5	20	16	46
25	62	42	50
45	22	53	32
65	83	38	18

боновых кислот увеличивается от 16 до 53% (45°). При более высокой температуре (65°) выход кислот уменьшается до 38%.

При сравнительно высоких температурах происходит реакция полимеризации (олигомеризации) исходного циклоолефина, что повышает степень превращения 1-метилциклопентена, но выход карбоновых кислот падает.

Для селективного получения МЦПКК в ходе протекания реакции были использованы некоторые апротонные разбавители субстрата. При применении растворителей в реакции карбонилирования 1-метилциклопентена степень конверсии циклоолефина уменьшается. Природа апротонного растворителя не влияет на протекание реакции. Однако селективность образования 1-МЦПКК и ее содержание в продуктах реакции возрастают. Этот эффект, по-видимому, вызван тем, что с разбавлением субстрата происходит уменьшение доли побочного процесса — реакции полимеризации исходного циклоолефина, что положительно влияет на выход карбоновых кислот.

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

Поступило 02.11.88

ა. დოლიძე, თ. ალავეძე, მ. სულაძე, ნ. ბაღათურიანი, ი. ჰარდოსანიძე

ცენტრალური საკონსტრუქციო ინჟინერული ინსტიტუტი მშენებლის კატალიზატორების თანამდებობა

რეზიუმე

შესწავლილია მეთილციკლოპენტენის კარბონილირების რეაქცია კატალიზური სისტემის კონც.  $H_2SO_4 - Cu_2O$  თანობისას, ხოლო ნახშირბადის მონოოქსიდის წყაროდ გამოყენებულია ჰიანსველმევა. სარეაქციო სისტემაში ჰიანსველმევის კონცენტრაციის გაზრდა ხელს უწყობს ნახშირბადის მონოოქსიდის რაოდენობის ზრდას, რაც უზრუნველყოფს კარბონილირების

პროცესის მიმდინარეობას. დადგენილია მორეაგირე ნივთიერებათა ოპტიმალური მოლური თანაფარდობა (კატალიზატორი: ციკლოლეფინი: კონცენტრირებული მეთანოჰმარი = 4:1:3), რომლის დროსაც სუბსტრატის კონვერსია აღწევს 62%-ს. მეთანოჰმარის მეთანოჰმარიდან გამოსავალი 42%, რომელთაგან 50% 1-მეთილციკლოპენტანის კარბონმეთანოჰმარია.

A. V. DOLIDZE, T. G. ALAVIDZE, M. B. SULADZE, N. Sh. BAGATURIA,  
I. E. VARDOSANIDZE

## CARBONYLATION OF CYCLOOLEFINS BY FORMIC ACID IN THE PRESENCE OF ACID CATALYSTS

### Summary

Carbonylation of methylcyclopentane by means of catalytic system of the concentrated  $H_2SO_4-Cu_2O$  and the acidylating agent of formic acid has been studied. The increase of the concentration of formic acid in the reaction system promotes the increase of CO content, improving the carbonylation process. It was established that the optimum molar ratio of the reacting substances is catalyst:cycloolefin:HCOOH—4:1:3, at which the substrate conversion makes up 62%, acid yield—42%, 50% of which makes up 1-methylcyclopentane carbon acid.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Ордиян М. Б., Эйдус Я. Т. ЖОХ, 1965, I, 1783.
2. Ордиян М. Б., Эйдус Я. Т., Каал Т. А. ЖОХ, 1965, I, 880.
3. Ордиян М. Б., Эйдус Я. Т. Арм. хим. журнал, 1967, 20, 35.
4. Пирожков С. Д., Степанян А. С., Мышенкова Т. Н., Ордиян М. Б., Лавидус А. Л. Изв. АН СССР, сер. хим., 1982, 9, 2100.

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.947.7 : 534.2 : 549.67

Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, Г. В. МАПСУРАДZE, Г. О. ЧИВАДZE,  
Г. В. МЕТРЕВЕЛИ, Р. Ш. ЗЕДГЕНИДZE, Д. В. КЕКЕЛИЯ,  
Г. В. АНТОШИН

### КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МЕДНЫХ ФОРМ ЦЕОЛИТА У

Цеолиты типа У, содержащие катионы меди, используются в качестве катализаторов окисления. Катионы меди в эти катализаторы вводились в основном ионным обменом, пропиткой и адсорбцией из карбониллов [1, 2]. В литературе почти нет работ по изучению каталитической активности цеолитов, в которые катионы вводились бы электрохимическим способом.

Целью данной работы было изучение зависимости каталитической активности медных форм цеолита У (исходный цеолит имеет модуль 2,29 и содержит 9,56% натрия) в окислении п-ксилола от способа введения катионов меди.

#### Экспериментальная часть

Катионы меди вводили в исследованные цеолиты по методике [3]. На рис. 1 дана зависимость степени ионного обмена от продол-

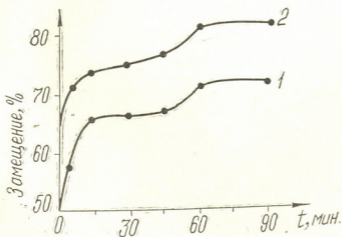


Рис. 1. Зависимость степени замещения от продолжительности электролиза:  
1. Катализатор II с 35%-ным замещением; 2. Катализатор I с 81%-ным замещением

жительности электролиза. В области значений степени замещения 66—74% вид кривой указывает на ступенчатый характер процесса обмена. До 66% степени замещения происходит заполнение энергетически идентичных или близких друг к другу позиций, после чего проис-

ходит перераспределение катионов и далее заполнение других позиций. Исходя из этих соображений, и были выбраны два образца с 81% и 65% замещением ионов меди.

Таким образом, по методике [3] были приготовлены следующие катализаторы: I—NaY, модифицированный электрохимическим способом при  $I=1A$  в течение 90 мин. Электролит—1н раствор  $CuSO_4$ . Содержание меди в полученном катализаторе 7,7%. Процент замещения 81%. II—NaY, модифицированный электрохимическим способом при  $I=0,06A$  в течение 45 мин. Электролит 1н раствор  $CuSO_4$ . Содержание меди в полученном катализаторе 6,25%. Процент замещения—65%. III—NaY, приготовленный методом ионного обмена в 1н растворе  $CuSO_4$  в течение 35 мин. Содержание меди в полученном катализаторе 6,14%. Процент замещения—65%.

Изучалась также каталитическая активность клинотилолита, модифицированного по методике [4] (МКл).

Для проведения опытов  $1\text{ см}^3$  катализатора (фракции 2—3 мм) предварительно прогревали в муфельной печи при  $450^\circ$  в течение 2 ч. Затем смешивали с  $2\text{ см}^3$  битого стекла той же фракции и помещали в реактор.

Модельной реакцией было избрано окисление п-ксилола воздухом в проточной установке. Концентрация п-ксилола в реакционной смеси (воздух+пары п-ксилола) равна 3,5 мг/л. Объемная скорость реакционной смеси  $20\ 000\ \text{ч}^{-1}$ . Активность оценивали по конверсии при 250, 300, 350, 400 и  $450^\circ$ . Анализ проводили на хроматографе ЛХМ-8МД (детектор—катарометр, колонка длиной 1,5 м, заполненная порошком «Q»).

ИК-спектры образцов снимали на спектрометре «UR-20» в области  $1400\text{—}1600\ \text{см}^{-1}$  и  $3000\text{—}3800\ \text{см}^{-1}$  в вакууме  $1 \times 10^{-5}$  Торр и при температурах 23, 100, 200, 300 и  $400^\circ$ . Кроме того, на образцах спектроскопически изучали адсорбцию водорода, воды и аммиака.

### Результаты и их обсуждение

Экспериментальные результаты приведены в табл. 1 и на рис. 2 и 3. Из табл. 1 видно, что самым активным катализатором при 250

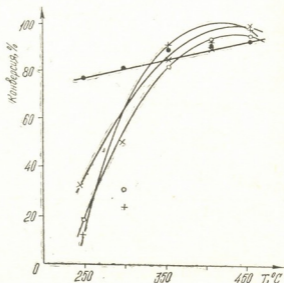


Рис. 2. Кривые конверсии п-ксилола на различных катализаторах (●—Катализатор I; ○—Катализатор II; +—Катализатор III; x—Катализатор МКл)



и 300° является катализатор I с максимальным содержанием ионов меди. Конверсия на катализаторе I достигает 80% при 300°. Начиная с 350° активность всех катализаторов медьсодержащей формы достигает 90% конверсии.

Э.А.Р.Э.Э.Э.Э.  
Э.Э.Э.Э.Э.Э.Э.Э.

Таблица I

Конверсия п-ксилола на различных катализаторах

Образец	T <sub>р</sub> 450°С		T <sub>р</sub> 400°С		T <sub>р</sub> 350°С		T <sub>р</sub> 450°С		T <sub>р</sub> 300°С	
	Конверсия, %	Т <sub>р</sub> , °С	Конверсия, %	Т <sub>р</sub> , °С	Конверсия, %	Т <sub>р</sub> , °С	Конверсия, %	Т <sub>р</sub> , °С	Конверсия, %	Т <sub>р</sub> , °С
I	94,21	480	92,11	420	91,21	370	81,13	304	78,42	250
II	95,41	470	94,12	420	84,47	365	32,32	302	18,50	250
III	96,22	476	92,18	425	91,92	373	26,65	302	13,50	248
МКл	96,21	455	90,44	414	85,21	365	50,25	306	33,14	249
NaY	—	—	74,62	415	64,57	362	28,84	302	14,15	250

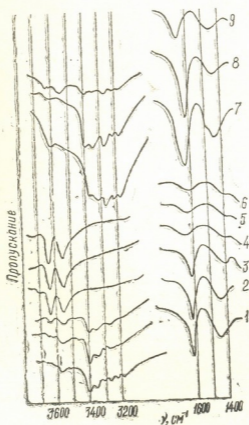


Рис. 3. ИК спектры катализатора 1: 1. Воздушно-сухого образца; 2. Откаченного при 10<sup>-5</sup> Торр. 3. Обработанного при 100° (3); 200° 4; 300° (5); 400° (6). 7. При напуске паров воды; 8. Обработанного аммиаком; 9. Обработанного водородом

На исходном NaY цеолите степень конверсии п-ксилола при 250 и 300° соответственно равна 14,5 и 28,8%.

Высокая каталитическая активность катализатора I, по-видимому, обязана высокой концентрации катионов меди в цеолите, их катализации и состоянию, что определяется методом введения этих катионов.

Обычным ионным обменом из растворов в цеолите NaY степень обмена катионов меди нельзя увеличить выше 65%, тогда как электрохимический метод дает возможность довести степень обмена до 81%.

Реакция окисления на катализаторе I более экзотермична по сравнению с реакцией на других катализаторах. Увеличение температуры реакции по сравнению с заданной температурой (при 350—450°) составляет 20—30°.

Сравнение активностей катализаторов II и III показывает, что при окислении п-ксилола в изученном интервале температур метод введения катионов меди в цеолит практически не влияет на активность катализатора. При низких температурах катионы меди в этих катализаторах находятся, вероятно, в различных состояниях, по сравнению с катализатором I, а с увеличением температуры реакции и под влиянием реакционной смеси в результате окислительно-восстановительных процессов происходит переход всех катионов меди в практически одинаковое состояние, причем, возможно в такое, в котором находятся катионы меди в катализаторе I.

Высокая активность МКЛ катализатора, по-видимому, вызвана специальной обработкой клиноптилолита по методике [4]. Видимо, приготовление катализатора по методике [4] способствует повышению активности цеолита за счет его частичного декатионирования и деалюминирования [5, 6].

Кроме исследования катализаторов в реакции окисления, были получены ИК спектры катализатора I. Как видно из рис. 3, в спектрах (область 1400—1600  $\text{см}^{-1}$ ) воздушно-сухого образца проявляются две полосы поглощения: 1440 и 1620  $\text{см}^{-1}$ , а в области спектра 3000—3800  $\text{см}^{-1}$  следующие полосы поглощения: 3180, 3220, 3270, 3300, 3350, 3400 и 3560  $\text{см}^{-1}$ .

Интенсивность всех вышеуказанных полос поглощения уменьшается при термовакuumной обработке образца. После термовакuumной обработки при 100° появляется полоса поглощения при 3640  $\text{см}^{-1}$ . Термовакuumная обработка образца при 200° еще больше изменяет спектр поглощения. В области 1400—1600  $\text{см}^{-1}$  проявляются полосы поглощения 1410 и 1650  $\text{см}^{-1}$ , а в валентной области колебания молекул воды наблюдаются только две полосы поглощения: 3550 и 3640  $\text{см}^{-1}$ . Обработка образца при 300 и 400° не дает существенной разницы, только полоса 1410  $\text{см}^{-1}$  практически исчезает. Адсорбция молекул воды восстанавливает картину, характерную для воздушно-сухого образца. Вновь появляются полосы в деформационной области колебания молекул воды 1440 и 1630  $\text{см}^{-1}$  и в валентной области: 3180, 3220, 3270, 3320, 3370 и 3610  $\text{см}^{-1}$ .

Введение малых количеств увлажненного аммиака сужает полосу поглощения 1620  $\text{см}^{-1}$ , исчезает полоса поглощения 3610  $\text{см}^{-1}$  и появляется вновь полоса поглощения 3400  $\text{см}^{-1}$ . Напуск водорода в систему во время термообработки образца при 200° дает следующую картину: в области 3000—3800  $\text{см}^{-1}$  появляются две полосы поглощения — 3550 и 3640  $\text{см}^{-1}$ .

Появление и усиление относительной интенсивности двух полос поглощения при 3550 и 3640  $\text{см}^{-1}$  по мере увеличения степени дегидратации в ИК спектрах цеолита характеризуют колебания Si—OH [7—9]. В отличие от медных форм цеолита Y, полученных при обычном ионном обмене, эти полосы исчезают при 300°, в то время как в нашем случае они еще присутствуют во время термовакuumной обработки при 400°. Адсорбция молекул воды вызывает исчезновение этих

полос. При этом, возможно, происходит восстановление структуры каркаса цеолита. Полосы поглощения 3550 и 3640  $\text{см}^{-1}$  характерны для декатионированных форм цеолита типа Y, полученных термическим разложением  $\text{NH}_4$ -формы. По-видимому, эти полосы поглощения следовало бы отнести к симметричным колебаниям изолированных молекул воды.

Полосы поглощения, лежащие в области 3000—3400  $\text{см}^{-1}$ , а также 1620—1440  $\text{см}^{-1}$ , можно отнести к физически адсорбированной воде, т. к. после дегидратации они исчезают, а при напуске паров воды вновь появляются. Появление полосы поглощения 3500  $\text{см}^{-1}$ , по-видимому, связано с наличием молекул воды, связанных с катионами. Полоса поглощения 3740  $\text{см}^{-1}$ , найденная другими авторами, нами не обнаружена.

Надо отметить полосу поглощения 3400  $\text{см}^{-1}$ , которая присутствует в ИК спектрах образца, нагретого до 200°. После термовакуумной обработки образца эта полоса поглощения исчезает и вновь появляется при адсорбции связанных с катионами молекул воды [10].

Сопоставляя наши данные с ИК спектрами ранее исследованных медьсодержащих форм цеолита типа Y, следует отметить, что они заметно отличаются друг от друга.

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

Поступило 16.03.88

ბ. ციციშვილი, ზ. მაისურაძე, გ. ჩივაძე, გ. მებრეველი, რ. ზედგენიძე,  
დ. კეკელია, გ. ანტოშინი

სპილენძის ფორმის Y ტიპის ცეოლიტების კატალიზური აქტივობა

რეზიუმე

პ-ქსილოლის დაქანვეის რეაქციაში შესწავლილია სპილენძმცველი Y ტიპის ცეოლიტების კატალიზური აქტივობის დამოკიდებულება სპილენძის ცეოლიტში შეყვანის ხერხებზე. დადგენილია, რომ ელექტროქიმიური მეთოდით მიღებული მაქსიმალური რაოდენობის სპილენძის შემცველი კატალიზატორი გამოირჩევა მაღალი კატალიზური აქტივობით. ამ ნიმუშის IR სპექტრები განსხვავდება სხვა ცნობილი სპილენძმცველი Y ტიპის ცეოლიტების IR სპექტრებისაგან.

G. V. TSITSISHVILI, G. V. MAISURADZE, G. O. CHIVADZE, V. G. METREVELI,  
R. Sh. ZEDGENIDZE, D. V. KEKELIA, G. V. ANTOSHIN

CATALYTIC ACTIVITY OF COPPER FORMS OF Y ZEOLITE

Summary

The dependence of catalytic activity of Y zeolite copper forms on the way of introduction of copper cations into p-xylene oxidation has been studied. It has been established, that, the sample with maximum content of copper, obtained by electro-chemical method is the most active catalytically in the oxidation reaction. The IR-spectra of this sample differ from the other known spectra of copper-containing Y zeolites.



1. Маге Дж., Блажен Дж. В кн.: Химия цеолитов и катализ (под ред. Рабо), М.: Мир, 1980, 2, 220 с.
2. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита, М.: Мир, 1976, 780 с.
3. Циციшвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Майсурадзе Г. В., Лаперашвили Л. Я. Авт. свид. № 582201, Бюлл. изобр. № 4, 30.11.1977.
4. Циციшвили Г. В., Кванталиани Л. К., Гиголашвили Н. Г., Чипашвили С. Л., Микелашвили З. В. Авт. свид. № 988765, Бюлл. изобр. № 2, 15.01.1983.
5. Миначев Х. М., Шпиро Е. С. Кинетика и катализ, 1986, 27, № 4, 824 с.
6. Миначев Х. М., Кондратьев Д. А., Дергачев А. А., Бородкин А. Ю., Мишин И. В. Изв. АН СССР, сер. хим., 1983, № 8, 1723 с.
7. Angell C. L., Schaffer P. C. J. Phys. Chem., 1965, 69, p. 3463.
8. Uytterhoeven I. B. J. Catal., 1969, 13, p. 425.
9. Ward I. W. J. Phys. Chem., 1968, 72, p. 1042.
10. Nassache M., Taarit B. J. of Catalysis, 1971, 22, p. 171.

УДК 543.544

Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ, Л. В. СТРИЛЬЧУК, О. С. БАНАХ

## ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ НИЗКОКИПЯЩИХ ГАЗОВ НА ПРИРОДНОМ МОРДЕНИТЕ

В связи с успешным использованием природных цеолитов в различных областях промышленности и сельского хозяйства интерес к ним в последнее время резко возрос. Вот почему свойства природных цеолитов интенсивно исследуются разными методами, в том числе хроматографическим.

В настоящей работе изучено хроматографическое разделение низкокипящих газов на закавказском природном морденитовом минерале (месторождение около села Липча, партия МП-369), который содержит 72% морденита и 22% клиноптилолита. Цеолит содержит преимущественно катионы кальция и обладает достаточно высокой пористостью (около 25%); он очень прочный, поэтому гранулы его устойчивы к истиранию.

По Бреку [1] морденит принадлежит к высококремнеземным природным цеолитам с отношением Si/Al, близким к 5. Структура морденита детально исследована Майером [2], установившим, что решетка морденита состоит из цепочек, где на 5 кремнекислородных тетраэдров приходится один алюмокислородный. Размеры входов в полости морденита отвечают кинетическим диаметрам молекул и составляют около 0,4 нм. Для исследования природный морденит измельчали и отсеивали фракцию диаметром 0,5—0,1 мм. Навеска (6 г) гранул погружалась в раствор, соответствующей концентрации соляной кислоты (0,8; 1,6; 3,2 М), выдерживалась при комнатной температуре определенное число суток (1—8) при периодическом встряхивании. По истечении времени суспензию переносили на воронку Бюхнера, фильтровали, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и отсутствия следов хлоридов, высушивали и заполняли хроматографические колонки (1 м × 3 мм).

Эксперименты проводили на хроматографе «Цвет-4» с детектором-катарометром, используя газ-носитель азот или гелий, подаваемый со скоростью 50 мл/мин. Температура колонки изменялась от 273 до 573 К с интервалом 20 К. Образцы активировались в колонках в потоке газа-носителя при 573 К в течение 3 ч.

По данным элюирования были рассчитаны величины удерживаемых объемов  $V_v$  инертных и постоянных газов, для которых построены графики зависимости  $V_v$  газов от времени обработки цеолита и концентрации соляной кислоты (рис. 1, 2). Сравнение величин удерживаемых объемов газов  $V_v$  полученных на исходном (неактивиро-

ванном кислотой) мордените и на образцах, модифицированных раствором  $\text{HCl}$  (рис. 1), показывает, что при одинаковой температуре для всех газов значения величин  $V_V$  на обработанных образцах меньше, чем на исходном (кривые плавно понижаются). С увеличением времени активации раствором  $\text{HCl}$  кривые зависимости  $V_V$  также снижаются. Исключение составляет ксенон. При суточной ак-

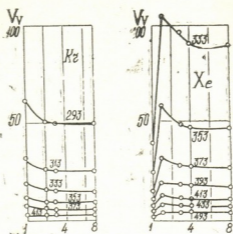


Рис. 1. Влияние времени обработки гранул 3,2 М раствором  $\text{HCl}$  на удерживаемые объемы криптона и ксенона

тивации образца соляной кислотой удерживаемый объем для ксенона гораздо выше значения, полученного на исходном образце, и лишь по мере возрастания продолжительности активации (3—8 суток) это зна-

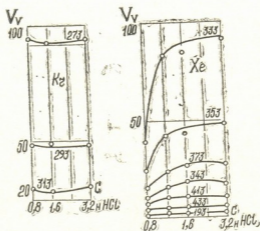


Рис. 2. Зависимость удерживаемых объемов криптона и ксенона от концентрации  $\text{HCl}$ .

чение уменьшается, оставаясь все-таки больше, чем на исходной форме. Следует подчеркнуть, что суточная активация морденита 3,2 М

кислотой повышает значения удерживаемых объемов для ксенона, азота и метана.

Известно [3], что при обработке морденита соляной кислотой с большой концентрации одновалентные катионы из структуры цеолита переходят в раствор, и их место занимает протон кислоты, который становится адсорбционным центром взамен катионов натрия и калия, что, по-видимому, и обуславливает уменьшение поляризационного взаимодействия, а, следовательно, и уменьшение времени удерживания газов.

Обработка природного морденита соляной кислотой различной молярности содействует росту величин удерживания для ксенона. Для других газов наблюдается падение удерживаемых объемов после 4-суточной обработки возрастающими концентрациями кислоты.

На исходной форме морденита при температуре ниже 373 К имеет место разделение системы:  $O_2-N_2-Xe-CO-C_2H_6$  в указанной последовательности элюирования компонентов. Бинарная смесь  $Xe-C_2H_6$  хорошо разделяется, начиная с 573 К, и по мере понижения температуры разделение улучшается. После 473 К разделяется смесь  $CO-C_2H_6$ , но понижение температуры ухудшает ее разделение. Смесь  $O_2-N_2$  разделяется при комнатной температуре, но зато  $O_2-Ar$  в присутствии газа-носителя гелия не разделяется. На исходном необработанном образце морденита происходит инверсия последовательности элюирования смеси  $CO-Xe$ . При 333 К первым элюируется ксенон, при 373—393 К эта смесь почти не разделяется, а с дальнейшим повышением температуры происходит изменение последовательности элюирования компонентов — первым покидает колонку  $CO$ . После кислотной модификации инверсионного разделения уже не наблюдается, но разделение этой смеси заметно улучшается.

Расчет коэффициентов селективности  $K_c$  разделения бинарных смесей (табл. 1,2) наглядно показывает, что они в значительной мере зависят как от режима кислотной модификации морденита (времени, концентрации используемой кислоты), так и температуры нагрева хроматографической колонки.

Таблица 1

Коэффициенты селективности  $K_c$  разделения бинарных смесей на образцах, модифицированных 3,2М HCl, в зависимости от времени активации

Бинарная смесь	Температура колонки, К	Исходный образец	Время обработки, сутки			
			1	3	4	8
$Xe-C_2H_6$	473	0,601	0,333	0,273	0,286	0,251
	413	0,624	0,358	0,359	0,344	0,293
$O_2-N_2$	333	0,428	0,285	0,290	0,285	0,272
	313	0,507	0,364	0,319	0,333	—
$CO-Xe$	353	-0,168	0,465	0,541	0,562	—
	333	-0,329	0,356	0,467	0,470	—
$Kr-Xe$	413	—	0,667	0,620	0,548	0,608
	333	—	0,700	0,712	0,705	0,703
$Ar-Kr$	313	—	0,970	0,652	—	0,947
	293	—	0,692	0,692	—	0,694
$CH_4-C_2H_6$	413	—	0,850	0,813	0,783	—
$Ar-N_2$	273	—	0,513	0,509	—	0,469
$CH_4-CO$	373	—	0,258	0,130	0,091	—
	313	—	0,672	0,471	0,490	—

Компонент, записанный в таблицах первым, элюируется из колонки первым.

Влияние концентрации HCl на коэффициенты селективности  $K_c$   
разделения бинарных смесей

Бинарная смесь	Температура колонки, К	Исходная форма	Концентрация HCl, M		
			0,8	1,6	3,2
Xe—C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	553	0,596	0,335	0,337	0,145
	433	0,646	0,358	0,348	0,309
O <sub>2</sub> —N <sub>2</sub>	353	0,449	0,262	—	0,222
	313	0,507	0,334	0,357	0,333
CH <sub>4</sub> —CO	353	—	0,307	—	0,222
	313	—	0,509	—	0,490
CO—Xe	373	-0,087	—	—	0,638
	353	-0,169	0,418	—	0,562
Kr—Xe	413	—	0,648	—	0,548
	313	—	0,210	0,721	—
CH <sub>4</sub> —CO	393	—	0,112	—	0,035
	313	—	0,509	—	0,490
CH <sub>4</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	413	—	0,826	—	0,787
	353	—	0,860	0,826	—

На модифицированных образцах морденита уже при 353 К четко разделяются инертные газы (рис. 3), причем в присутствии газа-носителя азота на хроматограмме наблюдается характерное расположение пиков легких (гелий, неон) и тяжелых (Ar, Kr, Xe) инертных

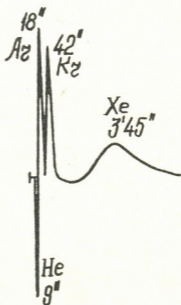


Рис. 3. Хроматограмма разделения смеси инертных газов. Скорость газа-носителя азота — 50 мл/мин. Температура колонки 353 К. Морденит выдержан 3 сут. в 0,8 M HCl



газов по разные стороны от нулевой линии. В этих условиях также наблюдается разделение смеси  $O_2$ — $Ar$ , пики которых находятся по разные стороны от нулевой линии.

Таким образом, природный морденит, а также его модифицированная форма, могут быть использованы в качестве адсорбентов для разделения смесей низкокипящих газов.

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

Луцкий филиал Львовского ордена Ленина политехнического института им. Ленинского комсомола

Поступило 03.10.88

თ. ანდრონიკაშვილი, ლ. სტრილჩუკი, ვ. ბანახი

გუნებრის მორდენიტზე დაბალმდულარე გუნებრის ქრომატოგრაფიული დაყოფა რეზიუმე

შესწავლილია ამიერკარპატების ადგილმდებარეობის ბუნებრივი მორდენიტის ქრომატოგრაფიული თვისებები. მინერალის შედგენილობა: 72% მორდენიტი, 22% კლინოპტილოლითი. მინერალი საკმაოდ ფორიანია (25%). ცეოლითს ამუშავებენ სხვადასხვა კონცენტრაციის მარილმჟავათი, აყოვნებდნენ რამოდენიმე დღე-ღამეს.

შესწავლილია მარილმჟავას კონცენტრაციისა და დამუშავების ხანგრძლივობის გავლენა ცეოლითის ქრომატოგრაფიულ თვისებებზე დაბალმდულარე გუნების, კერძოდ, ინერტული გუნების, მეთანის, ეთანის, ნახშირყანგისა და ჟანგბადის ნარევის დაყოფის მაგალითზე. დადგენილია, რომ საანალიზო გუნების შეკავებითი მოცულობები მცირდება მარილმჟავათი მოდიფიცირებულ მორდენიტზე საწყის (არააქტივირებულ) ნიმუშთან შედარებით.

ერთი მეტრის სიგრძის სვეტებზე მიღწეულია დაბალმდულარე გუნების ნარევის დაყოფა.

T. G. ANDRONIKASHVILI, L. V. STRILCHUKE, V. S. BANAKH

CHROMATOGRAPHIC SEPARATION OF LOW-BOILING GASES ON NATURAL MORDENITE

Summary

Chromatographic properties of natural mordenite of Transcarpathian deposit have been studied. The composition of mineral: mordenite 72%, clinoptilolite-22%. The zeolite was affected by hydrochloric acid of different concentrations for several days.

The influence of holding time and concentration of hydrochloric acid on the chromatographic properties of the zeolite with respect to separation of mixtures of low-boiling gases, in particular, inert gases, methane, ethane, carbon monoxide and oxygen has been investigated. The separation of mixtures of low-boiling gases at a meter chromatographic columns was achieved.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита, М.: Мир, 1976.
2. Meier W. M. Z. Kristallogr., 1961, 115, № 6, 439.
3. Беленькая И. М., Дубинин М. М., Криштофори И. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2635.

## ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 658.567

В. Н. ГАПРИНДАШВИЛИ, В. М. ГОГЛИДЗЕ, Н. Ш. ДЖИДЖЕИШВИЛИ,  
Н. В. КЕЛБАКИАНИ, М. П. МИНДЕЛИ, Н. В. ГАМКРЕЛИДЗЕ

### НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ КИСЛЫХ ГУДРОНОВ БАРИЕВЫМИ ШЛАМАМИ КУТАИССКОГО ЛИТОПОННОГО ЗАВОДА

На территории Батумского нефтеперерабатывающего завода в производственных ямах с общей площадью около 12 га скопилось свыше 40 тыс. тонн кислого гудрона, представляющего собой отходы, образовавшиеся при очистке нефтепродуктов серной кислотой. Состав кислого гудрона колеблется в довольно широких пределах: серная кислота — от кислой реакции до 14%, органика 69—81%, механические примеси 2,5—12,5%, вода — 6—28%. Температура плавления кислых гудронов колеблется от 35° до 49°.

При всей сложности технологии переработки (сильная коррозия промышленного оборудования) и несовершенстве методов нейтрализации задача использования кислых гудронов в настоящее время приобретает первостепенное значение, т. к., во-первых, не следует допускать омертвления территории, занимаемой кислыми гудронами и, во-вторых, утилизация кислых гудронов в дефицитные строительные материалы обещает значительный экономический эффект. Перспективность расширения исследовательских работ по утилизации кислых гудронов подтверждается также комплексной программой работ Миннефтехимпрома СССР, наметившей обезвреживание и использование кислых гудронов Батумского нефтеперерабатывающего завода до конца 1990 г.

С другой стороны, на Кутаисском литопонном заводе накоплено около 0,8 млн тонн отходов переработки барита, которые вызывают загрязнение реки Риони, прилегающей к заводу территории и атмосферы [1]. Химический состав шламов Кутаисского литопонного завода: Ва — 31,04, SrO<sub>2</sub> — 2,4, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 3,8, СаО — 6,2, SiO<sub>2</sub> — 15,22, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 1,5, MgO — 0,04; п.л. — 17,24, С — 3,65% по массе. Фазовый анализ шлама: общее содержание бария 29,76%, в виде ВаSO<sub>4</sub> — 21,4, в виде ВаО 1,9, в виде ВаСО<sub>3</sub> — 6,73%.

Анализ состава и физико-химических свойств отходов показывают, что они в основном представлены соединениями бария и требуют специального подхода при реализации их переработки. Тот факт, что около 30% бария содержится в кислоторастворимой форме, а также присутствие в шламах соединений Са, Mg и Sr наводит на мысль, что использование этих шламов в качестве нейтрализующего агента кислых гудронов может оказаться эффективным, что и составляет цель настоящей работы.

Для исследований был взят кислый гудрон Батумского нефтеперерабатывающего завода с содержанием серной кислоты от 1,6 до 14%. Бариевые шламы предварительно измельчали до крупности — 1 мм и добавляли к кислому гудрону по стехиометрическому соотношению по серной кислоте. Результаты испытаний показывают (рис. 1), что полная нейтрализация кислых гудронов достигается при температуре 80—90°С в условиях интенсивного перемешивания пульпы и за-

канчивается в течение 15—20 мин. В зависимости от содержания в кислых гудронах серной кислоты, на одну массовую часть гудрона расходовалось 3—15 массовых частей шлама.

Полученный при нейтрализации битуминозный материал по составу сходен с битумосодержащими песками (кирами), которые успешно применяются в дорожном строительстве [2]. В отличие от

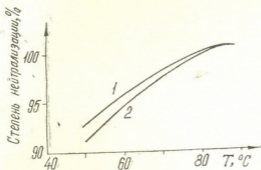


Рис. 1. Зависимость процесса нейтрализации от температуры. 1—содержание  $H_2SO_4$  в кислом гудроне—2%; 2—содержание  $H_2SO_4$ —10%

киров полученный нами продукт переработки кислых гудронов характеризуется низким кислотным числом (0,2—0,4 мг КОН/г), что, очевидно, является одной из причин его высокой водостойкости. Применение продукта нейтрализации кислых гудронов в дорожном строительстве позволит сэкономить дефицитные нефтяные битумы и в некоторой степени решить проблему строительства дорог с использованием местных строительных материалов, в том числе и вяжущих.

Результаты исследований указывают на перспективность предложенной технологии утилизации отходов Батумского нефтеперерабатывающего и Кутаисского литопонного заводов.

Институт неорганической химии  
и электрохимии АН ГССР

Поступило 15.08.88

3. ბაჭყალიანი, 3. გობლიძე, 6. ჯიჯინაძე 5. ქალბაქიანი, 8. მიწეძე,  
6. გამრელიძე

მეცნიერების აკადემიის ქუთაისის ლიტონის ქარხნის ბარის  
ლაბით

რეზიუმე

დადგენილია ბათუმის ნეთობგადამამუშავებელი ქარხნის ნარჩენების (შეავა გუდრონების) განეიტრალების შესაძლებლობა ქუთაისის ლიტონის ქარხნის ნარჩენებით — ბარიუმის ლამით.

მიღებული ბიტუმინოზური მასალის გამოყენება რეკომენდებულია ასფალტბეტონის ნარჩენების დასამზადებლად — საგზაო მშენებლობისათვის.

NEUTRALIZATION OF ACID TAR WITH BARIUM SLIMES OF  
KUTAISI LITHOPON PLANT

Summary

The possibility of neutralization of oil-refining (Batumi) factory wastes with barium slimes of Kutaisi lithopon factory has been studied.

The use of the obtained bituminous material is recommended for purveyance of asphaltconcrete mixture for the road building.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Гапридашвили В. Н., Джаошвили О. А., Берикашвили И. Г., Киладзе Д. Н., Цкалобадзе Л. А. Переработка марганцевых и полиметаллических руд Грузии, выпуск II, Тбилиси: Мецниереба, 1974, с. 143—152.
  2. Нефтебитуминозные породы: перспективы использования, Алма-Ата: Наука, 1982.
-



УДК 661.181.1

К. К. ДЖАПАРИДЗЕ, И. Г. ИОСАВА, Н. А. ТАРАШВИЛИ, С. Г. КАРСАНИДЗЕ,  
П. Д. ЦИСКАРИШВИЛИ

## СУЛЬФИРОВАНИЕ КОНЦЕНТРАТА ТКИБУЛЬСКОГО СМОЛЯНОГО ЛИПТОБИОЛИТА

Изучению ткибульского смоляного липтобиолита посвящено множество работ. Эти работы в основном касаются термической пластификации угля и применения в народном хозяйстве полученных продуктов. В литературе имеются данные о сульфировании натурального (зольность — 30—35%) и фенолированного смоляного угля [1, 2].

Сульфоугли широко применяются в народном хозяйстве ввиду их легкодоступности и дешевизны. Однако они не выдерживают воздействия щелочных сред вследствие заметной их пептизации в этих условиях [3].

В настоящее время известно большое количество органических понообменных материалов, применяющихся как непосредственно, так и после предварительной их обработки с целью введения активных групп в эти продукты. Повышение обменной емкости ископаемых углей чаще всего достигается обработкой их серной кислотой различной концентрации.

Целью данной работы явилось сульфирование концентрата смоляного липтобиолита, его термопластификатов и исследование полученных при этом продуктов.

Для проведения процесса сульфирования нами был применен концентрат смоляного липтобиолита, имеющий следующие характеристики: влажность — 2,0%, выход золы — 14,07%, состав органической массы — С — 82,32%, Н — 8,25%, (О + N + S) — 9,43% (по разности).

Для опытов брали колбу с обратным холодильником и мешалкой. Смесь кислоты и измельченного до размеров 0,5—1,6 мм концентрата (10 г) перемешивалась при комнатной температуре в течение 30 мин, а затем отстаивалась при различных конечных температурах с разной продолжительностью. После окончания опыта охлажденная реакционная масса промывалась дистиллированной водой до нейтральной реакции и доводилась до воздушно-сухого состояния.

Из данных таблицы 1 видно, что продукт сульфирования концентрата характеризуется повышенной гигроскопичностью. Увеличение массы сульфопродукта по сравнению с исходным углем объясняется [3] присоединением сульфогрупп к органической части твердого горючего.

С проведением процесса при сравнительно высокой температуре выход твердого остатка сульфоугля уменьшается [3]. При повышении температуры сульфирования концентрата уменьшается зольность и увеличивается обменная емкость его сульфопродукта. Подобные явления наблюдаются при сульфировании термопластификатов концентрата, полученных при 450 и 490° (табл. 2).

Результаты сульфирования липтобиолитового концентрата

Температура сульфирования, °С	Продолжительность сульфирования, ч	Соотношение уголь: кислота	Выход сульфопродукта, г	Зольность сульфопродукта, %	Влажность сульфопродукта, %	Статическая обменная емкость по 0,1 N NaOH, мг-экв/г
80	5	1:5	11,74	—	7,60	2,3
100	3	1:3	12,02	9,98	5,48	2,9
140	"	"	11,72	—	7,48	3,2
170	"	"	12,38	6,83	11,56	3,5
100	1	1:5	12,20	—	7,07	3,0
100	3	"	12,48	9,59	6,63	3,7
100	5	"	12,50	—	9,86	3,8
140	3	"	12,37	7,17	7,49	3,9
160	"	"	12,91	6,29	11,22	4,1
170	"	"	12,38	6,30	11,20	4,6

Из данных таблиц 1 и 2 следует, что предварительная термическая обработка концентрата (до 450 и 490°) не способствует увеличению содержания ионогенных групп в сульфоугле. Продолжительность сульфирования пластификата — три часа. Содержание ионогенных групп определялось по методу [4].

Т а б л и ц а 2

Результаты сульфирования термопластификата липтобиолитового концентрата

Температура сульфирования, °С	Соотношение уголь: кислота	Выход сульфопродукта, %	Влажность сульфопродукта, %	Статическая обменная емкость по 0,1 N NaOH, мг-экв/г
Пластификат, полученный при 450 °С				
100	1:3	12,75	8,03	2,60
140	"	12,56	8,65	3,00
100	1:5	13,11	10,18	3,25
140	"	13,11	14,37	3,70
160	"	12,87	15,00	4,10
Пластификат, полученный при 490 °С				
100	1:5	13,32	9,96	2,75
140	"	13,36	12,41	3,60
160	"	12,85	16,79	4,00

Растворимость концентрата смоляного угля в органических растворителях незначительная. Растворимость в бензоле термопластификатов концентрата, полученных при 450 и 490°, составляла соответственно 17 и 19%, в ацетоне — 1,8 и 2,1%. После сульфирования эти продукты становились практически нерастворимыми в бензоле. Максимальной растворимостью в ацетоне характеризуется сульфированный при 100°С пластификат. С повышением температуры сульфирования его растворимость уменьшается (рис. 1).

Как указывалось выше, с ростом температуры сульфирования концентрата полная обменная емкость его сульфопродукта повышается, что обусловлено увеличением в нем содержания слабокислотных групп (рис. 2). Максимальным содержанием сильнокислотных групп характеризуется сульфоуголь, полученный в интервале температур 100—120°. Содержание этих групп в сульфугле, полученном при более повышенных температурах, вначале уменьшается, а затем меняется незначительно (рис. 2).

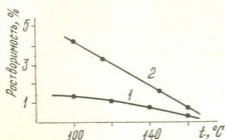


Рис. 1. Растворимость сульфированного 1-концентрата, 2-пластификата (полученного при 490°) в ацетоне

С увеличением времени контакта серной кислоты с углем увеличиваются как полная обменная емкость сульфопродукта, так и обменная емкость по сильнокислотным группам. Обменная емкость по этим группам сульфированного в течение 1 и 3 ч при температуре 100° угля составляла соответственно 0,99 и 1,2 мг-экв/г. При даль-

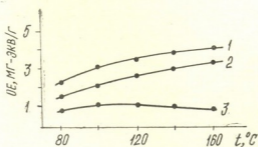


Рис. 2. Влияние температуры сульфирования концентрата на содержание в сульфоугле кислотных групп. 1. Суммарное содержание кислотных групп, мг-экв/г. 2. Содержание слабокислотных групп (по разности), мг-экв/г. 3. Содержание сильнокислотных групп, мг-экв/г

нейшем увеличении времени сульфирования угля содержание ноногенных групп в его сульфопродукте меняется незначительно.

ИК-спектры концентрата и продукта его сульфирования были сняты на приборе UR-20. Значительное уменьшение содержания водорода в сульфоугле [2] приводит к исчезновению в спектрах полос поглощения метильных и метиленовых групп при 1640 и 1380 см<sup>-1</sup>, отчет-

ლივო наблюдающихся в спектрах угля. Это заметно и по оберткам этих полос при  $3000-2850 \text{ см}^{-1}$ . Одновременно усиливается интенсивность полос  $1190-1120 \text{ см}^{-1}$ . С этими полосами связываются сульфогруппы.

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

Поступило 21.06.88

ა. ჯაპარიძე, ი. იოსავა, ნ. თარაშვილი, ს. კარსანიძე, ვ. ცისკარიშვილი

ტკიბულის ფისოვანი ლიფთობიოლიტის კონცენტრატისა და

### რეზიუმე

ჩატარებულია ტკიბულის ფისოვანი ლიფთობიოლიტის კონცენტრატისა და მისი პლასტიფიკატების სულფირება კონცენტრირებული გოგირდმჟავით.

სულფირების ტემპერატურის ზრდით, იზრდება სულფონაზშირის სრული ტევადობა. ძლიერმჟავური ჯგუფების მაქსიმალური შემცველობით ხასიათდება  $100^{\circ}$ -ზე მიღებული სულფონაზშირი.

სულფირებული თერმოპლასტიფიკატი პრაქტიკულად უხსნადი ხდება ორგანულ გამხსნელებში.

K. K. JAPARIDZE, I. G. IOSAVA, N. A. TARASHVILI, S. G. KARSANIDZE,  
P. D. TSISKARISHVILI

## SULPHURATION OF TKIBULI WAX LIPTHOBIO-LITE CONCENTRATE

### Summary

The sulphuration of Tkibuli wax liphthobiolite concentrate and its thermal plasticizers has been conducted by concentrated sulphuric acid in the temperature range  $80-170^{\circ}$ .

The total volume capacity of sulphure-coal increases with the elimination of sulphuration temperature. The sulphur-coal obtained at  $100^{\circ}$  is characterized by the maximum content of the highest acid groups.

The sulphurized thermal plasticizer becomes practically insoluble in the organic solvents.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Сб. Исследования в области синтеза и модификации высокомолекулярных соединений. Тбилиси: Мецниереба, 1979, с. 129—133.
2. Джапаридзе К. К., Цискаришвили П. Д., Тарашвили Н. А., Хотенашвили Н. З. Изв. АН ГССР, сер. хим., 1986, 12, 4, с. 297—300.
3. Аронов С. Г., Скляр М. Г., Тютюнников Ю. Б. Комплексная химико-техническая переработка углей. Киев: Техника, 1968, с. 101—146.
4. Ольшаниова К. М., Потапова М. А., Морозова И. М. Практикум по хроматографическому анализу. М.: ГХИ, 1960, с. 156.





## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 669.26

Ф. Н. ТАВАДЗЕ, Д. Д. ЭБАНОИДЗЕ, З. М. ГИЛАУРИ, О. И. МИКАДЗЕ,  
 Т. Г. ДЗИНДЗИБАДЗЕ, М. А. РАТИШВИЛИ, Д. Д. ЧИПАШВИЛИ,  
 Б. Г. АМАГЛОБЕЛИ, Дж. И. ЧКОНΙΑ

### КОЭФФИЦИЕНТ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Fe—Cr

В связи с развитием новых видов техники, возникла необходимость создания нетрадиционных герметических сочленений типа металл-керамика. В частности, для изготовления электрохимических устройств с твердым электролитом, нашедших применение в таких областях производства, как металлургия, энергетика, химия и машиностроение, необходимо наличие надежно работающих при высоких температурах герметических узлов сочленения металл-керамический твердый электролит, заменяющих чисто керамические узлы сочленения.

В настоящее время особо важное значение приобретает создание топливных элементов для развития малой и средней энергетики.

Отсутствие жаростойких, технологичных, металлических материалов, обладающих коэффициентом термического расширения (КТР), близким к КТР керамики, лимитирует широкое внедрение вышеупомянутых топливных элементов.

Таблица 1

Химический состав опытных сплавов (% по массе)

№ сплавов	C	Si	Mn	Cr	N	P	S
1	0,05	0,2	0,2	15	0,018	Не более 0,025	Не более 0,02
2	0,04	"	"	15,5	0,018		
3	0,04	"	"	16	0,019		
4	0,04	"	"	16,5	0,019		
5	0,05	"	"	17	0,018		
6	0,05	"	"	17,5	0,019		
7	0,04	"	"	18	0,019		
8	0,047	"	"	20	0,02		
9	0,048	"	"	22	0,02		
10	0,05	"	"	25	0,02		
11	0,049	"	"	30	0,02		
12	0,051	"	"	40	0,027		
13	0,05	"	"	50	0,03		
14	0,047	"	"	60	0,035		
15	0,048	"	"	70	0,032		
16	0,05	"	"	80	0,033		
17	0,051	"	"	85	0,038		
18	0,051	"	"	90	0,04		
19	0,049	"	"	95	0,04		

Поскольку кроме близости коэффициентов термического расширения керамики и металлического материала последний должен обладать также и жаростойкостью, а на жаростойкость железа наиболее благоприятное действие оказывает хром [1], нами исследовано изменение КТР сплавов железа, содержащих 15—95 % хрома.

В таблице 1 приведены составы опытных сплавов.

Выплавку опытных сплавов проводили в высокочастотной печи МГП—52 в магнетитовых тиглях емкостью 6 кг. Слитки зачищали и ковали на прутки  $\varnothing 10$  мм. КТР опытных образцов (размер  $\varnothing 3 \times 40$  мм) определяли на универсальном dilatометре в диапазоне температур 100—1000°.

Таблица 2

КТР опытных сплавов

Содержание хрома, %	$\alpha, 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$									
	Температура испытаний, $^\circ\text{C}$									
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
15	3,5	6,8	7,3	9,2	9,8	10,0	10,6	10,9	9,9	10,2
15,5	3,7	6,9	7,3	9,2	9,9	10,2	10,8	11,2	11,1	11,6
16	3,7	6,5	7,2	9,1	10,1	10,2	10,5	10,7	10,7	11,7
16,5	3,7	6,8	7,2	9,0	9,0	10,1	10,5	10,8	10,8	11,1
17	3,6	6,7	7,3	9,2	10,0	10,3	10,7	10,9	10,9	11,2
17,5	3,7	6,5	7,3	9,4	10,2	10,6	10,7	10,8	10,9	11,4
18	3,8	6,5	7,3	9,4	10,1	10,4	10,5	10,8	11,0	11,6
20	3,7	6,5	8,0	9,0	9,5	10,6	10,9	11,4	11,5	12,1
22	3,7	6,6	8,0	9,1	9,7	10,7	11,0	11,5	11,8	12,0
25	3,6	6,6	7,9	9,0	9,6	10,6	11,0	11,6	11,8	12,0
30	3,7	6,5	8,0	9,1	9,6	9,9	10,6	11,1	11,5	11,0
40	3,7	7,0	7,5	9,0	9,6	9,9	10,4	10,8	11,1	11,3
50	3,6	7,1	7,7	9,1	9,6	9,9	10,3	10,7	11,0	11,2
60	3,8	7,2	7,6	8,2	8,7	9,4	10,0	10,5	10,9	11,2
70	3,7	7,0	7,5	8,1	8,6	9,4	10,1	10,5	10,9	11,2
80	3,8	7,1	7,6	8,2	8,7	9,3	10,1	10,6	10,9	11,2
85	3,4	6,8	7,2	7,6	8,2	8,7	9,1	9,4	9,8	10,0
90	3,4	6,8	7,2	7,6	8,2	8,7	9,1	9,4	9,7	10,1
95	3,4	6,8	7,1	7,4	8,1	8,6	9,0	9,2	9,7	10,0
Г Керамика	4,0	6,0	7,6	8,2	8,6	9,0	9,6	9,7	10,0	10,4

В таблице 2 приведены результаты dilatометрических исследований.

Как и следовало ожидать, коэффициент термического расширения исследованных образцов увеличивается по мере повышения температуры, однако, в сплавах, содержащих 15—18% хрома, в связи с протеканием  $\alpha \rightarrow \gamma$  превращений, в интервале температур 800—900° происходит сжатие образцов.

Начиная с 20 % хрома, образцы полностью однофазные—ферритные, и величина их КТР зависит от содержания в них хрома, уменьшаясь по мере увеличения.

Сравнения значений КТР керамики с опытными образцами показывают, что наиболее близкие значения с КТР керамическим материалом обладают образцы, содержащие 85—95 % хрома.

Fe—Cr სისტემის შენადნობების თერმული გაფართოების კოეფიციენტი

რეზიუმე

შესწავლილია Fe—Cr სისტემის შენადნობების თერმული გაფართოების კოეფიციენტის ცვლილება 20—1000° ტემპერატურულ ინტერვალში.

დადგენილია, რომ 85—95% Cr შემცველობის შენადნობს აქვს დაახლოებით ისეთივე გაფართოების კოეფიციენტი, როგორც კერამიკას, რაც საშუალებას იძლევა შენადნობი გამოვიყენოთ, როგორც კონსტრუქციული მასალა ელექტროქიმიური მოწყობილობების დასამზადებლად წარმოების ისეთ დარგებში, როგორცაა მეტალურგია, ენერგეტიკა, ქიმია, მანქანათმშენებლობა.

F. N. TAVADZE, D. D. EBANOIDZE, Z. M. GILAUURI, O. I. MIKADZE,  
T. G. DZINDZIBADZE, M. A. RATISHVILI, B. G. AMAGLOBELI, J. I. CHKONIYA

THERMAL EXPANSION COEFFICIENT OF Fe—Cr SYSTEM  
ALLOYS

Summary

Thermal expansion coefficient (TEC) of Fe—Cr system alloys has been studied in the temperature range 20—1000°C.

It was established, that the alloy containing 85—95% of Cr had approximately the same TEC as ceramics, promoting its application as structural material for the preparation of electrochemical equipment with solid electrolytes used in the industry of metallurgy, energetics, chemistry, engineering.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Химущин Ф. Ф. Нержавеющие стали, М.: Металлургия, 1967.



УДК 541.128

Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, А. В. ДОЛИДЗЕ, Г. И. БАЛАРДЖИШВИЛИ,  
Л. Т. ТАТИШВИЛИ

## ПОЛУЧЕНИЕ ЦИКЛОЛЕФИНОВЫХ МОНОМЕРОВ

На основе углеводородных мономеров (3-метилциклопентена) получают ненасыщенные полимеры с комплексом ценных технических свойств. Возможность получения ненасыщенных полимеров 3-, 4-метилциклопентенов подтверждена в работе [1]. Разработка эффективных технологических процессов получения указанных углеводородных мономеров является важной народнохозяйственной задачей.

Известен ряд методов получения циклопентеновых углеводородов, но эффективностью и простотой технологического решения привлекает внимание способ одностадийного синтеза метилциклопентенов из циклогексанола. Ранее, при дегидратации циклогексанола на природном алюмосиликате-гумбрине [2] были получены метилциклопентены. Замечено, что кроме дегидратации с получением циклогексена, частично, происходит его последующая изомеризация. Изучена изомеризация циклогексена в метилциклопентен при дегидратации циклогексанола над оксидом алюминия [3] и с применением природного цеолита-клиноптилолита месторождения Ай-Даг Азерб. ССР [4]. В реакции дегидратации циклогексанола использован также цеолит типа L в Fe-форме [5].

В настоящей работе применяли клиноптилолит, обработанный растворами треххлористого железа, фосфорновольфрамовой кислотой и молибденовокислым аммонием. Катализаторы получали методом ионного обмена (клиноптилолит с размером зерен 1—2 мм). При ионном обмене не происходило каких-либо механических изменений. Клиноптилолит устойчив против динамических ударов потоков жидкостей и обладает высокой кислотостойкостью.

Дегидратацию циклогексанола и последующую изомеризацию циклогексена в метилциклопентены в присутствии различных катализаторов проводили на установке проточного типа в температурном интервале 300—450° при объемной скорости 0,3 ч<sup>-1</sup>.

При повышении температуры до 350° возрастает выход 3- и 4-метилциклопентенов, а при 400° и выше селективность по метилциклопентенам уменьшается.

Результаты превращения циклогексанола на природном клиноптилолите и его модифицированных формах в оптимальных условиях приведены в таблице 1.

Результаты превращения циклогексанола (%) при 350°  
и объемной скорости 0,3 ч<sup>-1</sup>



Наименование катализатора	Циклогексен	1-метилциклопентен	3-и 4-метилциклопентены
Клиноптилолит (Кл)	12	55	33
Кл, модифицированный FeCl <sub>3</sub>	8	57	35
Кл, модифицированный H <sub>2</sub> P(W <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>6</sub>	8	41	51
Кл, модифицированный (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub>	5	42	53

Во всех проведенных опытах конверсия циклогексанола составляла 100%, а селективность образования метилциклопентенов в присутствии клиноптилолита, обработанного раствором молибденовокислого аммония, достигала 95%. Однако, надо отметить, что в катализаторе содержание наиболее важных углеводородов — 3- и 4-метилциклопентенов составляло 53%.

С целью повышения селективности по метилциклопентенам изучали превращение полученного катализатора (циклогексен — 29%, 1-метилциклопентен — 23%, 3- и 4-метилциклопентены — 48%) в присутствии вышеуказанных катализаторов. Результаты превращения смеси метилциклопентенов и циклогексена в оптимальных условиях приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты превращения смеси метилциклопентенов и циклогексена  
(циклогексен — 29%, 1-метилциклопентен — 23%,  
3- и 4-метилциклопентены — 48%) при 350° (%)

Наименование катализатора	циклогексен	1-метилциклопентен	3-и 4-метилциклопентены
Клиноптилолит (Кл)	3	48	49
Кл, модифицированный FeCl <sub>3</sub>	1	47	52
Кл, модифицированный H <sub>2</sub> P(W <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>6</sub>	5	46	49
Кл, модифицированный (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub>	1	46	53

Из приведенных результатов видно, что в присутствии клиноптилолита, обработанного раствором молибденовокислого аммония, выход метилциклопентенов достигает 99%, а 3- и 4-метилциклопентенов — 53%.

Полученные результаты дают возможность разработать перспективный для промышленной реализации метод одностадийного получения углеводородных мономеров — 3- и 4-метилциклопентенов с выходом более 50%. Остальную часть катализатора — 1-метилциклопентен можно использовать для синтеза практически важных биологически активных соединений, и тем самым предлагаемый метод станет безотходным.

შესწავლილია სამქლორიანი რკინის, ფოსფორვოლფრამის შევასა და ამონიუმის მოლიბდატის ხსნარებით დამუშავებულ კლინოპტილოლიტზე ციკლოპექსანოლის გარდაქმნა 3- და 4-მეთილციკლოპენტანებად, რომლებიც გამოიყენება მნიშვნელოვანი ტექნიკური თვისებების მქონე უჯერ პოლიმერების მისაღებად.

აღრე ცნობილი მეთოდით აღნიშნული ნახშირწყალბადური მონომერები მიიღება 30%-მდე გამოსავლით, ხოლო მოწოდებული კატალიზატორების თანაობისას შერჩეულ ოპტიმალურ პირობებში სამიზნო ნიეთიერებები მიიღება 53%-მდე გამოსავლით.

G. V. TSITSISHVILI, A. V. DOLIDZE, G. I. BALAJISHVILI,  
L. G. TATIASHVILI

## THE OBTAINING OF CYCLOOLEFINIC MONOMERS

### Summary

Conversion of cyclohexanol into 3- and 4-methylpentens has been studied on clinoptilolite, modified by solution of ferriferrous chloride, wolframic acid and molybdenum acid ammonium. 3- and 4-methylpentens are the monomers for the obtaining of unsaturated polymers with a complex of valuable technical properties.

The pointed hydrocarbon monomers with the yield up to 30% were obtained by the earlier known methods, and in the presence of the recommended catalysts in optimal conditions, the yield of the aim product amounts to 53%.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Черненко Г. М., Титов В. В., Кармин Б. К. Экспресс-информация. Шинная промышленность, М.: 1974, № 4, с. 10.
2. Арешидзе Х. И., Таварткиладзе Б. К. ЖПХ, 1949, т. 22, № 2, с. 119—121.
3. Мусаев М. Р., Мехтиев С. Д. Докл. АН Азерб. ССР, 1964, т. 20, № 8, с. 27—30.
4. Мехтиев С. Д., Мусаев М. Р., Мамедов А. А. Авт. свид. № 695997, Бюлл. изобр., 1979 г., 41.92.
5. Левина С. А., Ермоленко Н. Ф., Николина В. Я., Борисович А. Д., Прокопович А. А., Громова Г. П., Онисько А. И. Изв. АН БССР, сер. хим., 1970, № 23, с. 9—14.



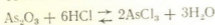
УДК 547.42 + 546.19

რ. პივაური, ნ. ზაზანიძე, ი. გიუაშვილი, მ. ინჯია

**სილიციუმის (IV) ქლორიდის მოქმედება ტრიალკლარსენიბაზზე**

დარიზხანუმეცველი ნაერთებიდან ამჟამად ყველაზე ფართოდ დარიზხანის(III) ქლორიდი გამოიყენება. იგი წარმოადგენს საწყის მასალას განსაკუთრებული სისუფთავის მეტალური დარიზხანისა და დარიზხანოვანი ანჰიდრიდის მისაღებად, გალიუმის არსენიდის ეპიტაქსიალური სტრუქტურების დასამზადებლად და სხვ. ამ უკანასკნელთა გასუფთავება მინარევებისაგან ცნობილი მეთოდებით გაძნელებულია, ამიტომ მალალი სისუფთავის გარდაქმნის პროდუქტების მიღების ძირითად პირობას საწყისი მასალის — სამქლორიანი დარიზხანის ხარისხი წარმოადგენს [1—3].

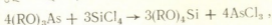
ამჟამად სამქლორიანი დარიზხანის წარმოების ცნობილი მეთოდებიდან [4—9] ყველაზე ხშირად დარიზხანოვანი ანჰიდრიდის კონცენტრირებული მარილმჟავით თხევადფაზური ჰიდროქლორირება გამოიყენება [10]:



ამ მეთოდის ნაკლს წარმოადგენს ე. წ. „ტენიანი“ მიზნობრივი პროდუქტის წარმოქმნა [11]. აღნიშნულის თავიდან აცილებისა და, მაშასადამე, უწყლო სამქლორიანი დარიზხანის მიღების მიზნით ადრე გამოკვლეულ იქნა [5, 6] დარიზხანოვანი ანჰიდრიდის ურთიერთქმედება ფოსფორის (III, V), სილიციუმის(IV) და ალუმინის ქლორიდებთან. დადგენილია, რომ დარიზხანის(III) ოქსიდის მიმოცვლითი რეაქცია. დ. ი. მენდელეევის ელემენტთა პერიოდული სისტემის მესამე პერიოდის ელემენტების ქლორიდებთან პრაქტიკული თვალსაზრისით მეტად საინტერესოა, ვინაიდან იგი იძლევა „მშრალი“ სამქლორიანი დარიზხანის უშუალოდ მიღების შესაძლებლობას.

მზედველობაში იქნა რა მიღებული დარიზხანოვანი მკვავას ეთერების დიდი რეაქციისუნარიანობა [12—14], წინამდებარე ნაშრომში გამოვკვლიეთ სიმეტრიული ტრიალკლარსენიტების ურთიერთქმედება სილიციუმის(IV) ქლორიდთან.

აღმოჩნდა, რომ ამ შემთხვევაშიც, ისევე როგორც დარიზხანოვან ანჰიდრიდთან ურთიერთქმედებისას [15—17], მიმდინარეობს მიმოცვლის რეაქცია დარიზხანის(III) ქლორიდის წარმოქმნით:



სადაც  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$  ან იზო- $\text{C}_8\text{H}_{11}$ .

პროცესი მიმდინარეობს გამსხნელის გარეშე. რეაქცია ძლიერ ეგზოთერმულია. უკეთესი შედეგი მიიღება იმ შემთხვევაში, თუ ოთხქლორიანი სილიციუმი აიღება 20%-ით ჭარბად თეორიულთან შედარებით. ამ შემთხვევაში დარიზხანის(III) ქლორიდის გამოსავალი შეადგენს 87%-ს. სარეაქციო მასაში  $\text{SiCl}_4$ -ის მასური წილის შემდგომი გაზრდისას, მართალია, მიზნობრივი პროდუქტის გამოსავალი არ მცირდება, მაგრამ სამაგიეროდ სამქლორიანი დარიზხანის ხარისხი მნიშვნელოვნად უარესდება: ამ შემთხვევაში მიზნობრივ

პროდუქტთან ერთად გადაიდენება სილანის ორგანული ნაწარმები, რის გამოც დარიშხანის(III) პროცენტული შემცველობა საბოლოო პროდუქტში მცირდება და დარიშხანის(III) ქლორიდთან შედარებით.

ტრიიზოამილარსენიტის ურთიერთქმედება სილიციუმის(IV) ქლორიდთან. არბუზოვის კოლბაში 336,0 გ (0,1 მოლი) ტრიიზოამილარსენიტს საწვეთი ძაბრიდან თანდათანობით ამატებენ 153,0 გ (0,9 მოლი) ოთხქლორიან სილიციუმს. 0,5 სთ-ის შემდეგ საწვეთ ძაბრს ცელიან გახშირებული მილით და სარეაქციო მასას დენიან შემცირებული წნევის ქვეშ მშრალი CO<sub>2</sub>-ის გარემოში. შეაგროვებენ 80—85° (p = 120—130 მმ ვერცხ. სვეტი) გადადენილ ფრაქციას. ამ უკანასკნელის ხელშეწყობით გადადენით ლეზულობენ 157,2 გ (86,6%) სამქლორიან დარიშხანს უფერო სითხის სახით, რომლის დუდილის ტემპერატურაა 128—130° (p = 740 მმ). ლიტერატურული მონაცემებით [18] დუდილის ტემპერატურაა 130—131,3°. ნაბოვია, %: As 41,11. AsCl<sub>3</sub> გამოთვლილია, %: As 41,32.

ანალიზურად ჩატარდა დანარჩენი ცდებიც.

საწყისი ნივთიერებების ჩატვირთვისა და მიზნობრივი პროდუქტის გამოსავლიანობის შესახებ მონაცემები მოტანილია ცხრილში 1.

ცხრილი 1

გამოსავალ ნაერთთა ჩატვირთვა და მიზნობრივი პროდუქტის გამოსავლიანობა

გამოსავალი ნივთიერებები					დარიშხანის (III) ქლორიდის გამოსავლიანობა		
(RO) <sub>3</sub> As			SiCl <sub>4</sub>		გ	მოლი	%
R	გ	მოლი	გ	მოლი			
იზო-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	336,0	1,00	153,0	0,90	157,2	0,87	86,6
იზო-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	168,0	0,50	76,5	0,45	76,4	0,42	84,2
იზო-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	130,0	0,39	59,2	0,35	58,5	0,32	83,3
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	336,0	1,00	153,0	0,90	155,2	0,85	85,5
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	168,0	0,50	76,5	0,45	76,0	0,42	83,8

ზემოაღნიშნული შედეგების საფუძველზე შეიძლება დავასკვნათ, რომ სილიციუმის(IV) ქლორიდის მოქმედებით სიმეტრიულ ტრიალკილარსენიტებთან „მშრალი“ სამქლორიანი დარიშხანი მიიღება.

თბილისის ივ. ჯავახიშვილის სახელობის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

შემოსულია 15.05.1989

R. D. GHIGAU RI N. G. CHAVCHANIDZE, I. I. GHIUASHVILI, M. A. INJIA

## THE INTERACTION OF SILICON (IV) CHLORIDE WITH TRIALKILARSENITES

### Summary

The interaction of silicon (IV) chloride with trialkylarsenites of general formula (RO)<sub>3</sub>As, where R=C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> and izo-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, has been studied in different conditions.

It has been established, that „dry“ arsenic (III) chloride is the main product of the reaction at the room temperature and without use of organic solvent.

The yield of result product fluctuates in the range 83,0-86,6%.



## ДЕЙСТВИЕ ХЛОРИДА КРЕМНИЯ (IV) НА ТРИАЛКИЛАРСЕНИТОВ

### Резюме

Исследовано взаимодействие хлорида кремния (IV) с триалкиларсенитами общей формулы  $(RO)_3As$ , где  $R=C_5H_{11}$  и изо- $C_5H_{11}$ , в разных условиях. Установлено, что продуктом реакции при комнатной температуре и без применения органического растворителя является «сухой» треххлористый мышьяк.

Выход конечного продукта колеблется в пределах 83,0—86,6%.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

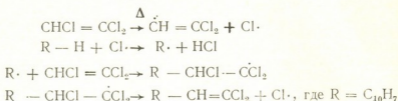
1. Кузмин Н. М., Федоров В. А., Филиппов Э. П. ДАН СССР, 1972, т. 200, 4, 909.
2. Федоров В. А., Филиппов Э. П., Первушина Р. К. Тезисы докладов на IV Всесоюзной конференции по методам получения и анализа веществ особой чистоты. Горький, 1972, с. 25.
3. Федоров В. А., Филиппов Э. П., Васильева В. И., Пашинкин А. С., Соколов Е. Б. ЖПХ, 1973, 4, 736.
4. Брауер Г. Руководство по неорганическому синтезу, том 4, М.: Мир, 1985, с. 615.
5. Partington J. R. J. Chem. Soc., 1929, 2577.
6. Smith R. C. Ind. Eng. Chem., 1919, 11, 109.
7. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические реактивы. М.: Госхимиздат, 1955, 584 с.
8. Sami L. J. Chem. Ind. Appl., 1924, 6, 527.
9. Mellor J. W. A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry. London — New-York — Toronto, 1931, 237.
10. Biltz W., Sapper A., Z. Anorg. Allgem. Chem., 1932, 203, 277.
11. Лебедева З. М., Луфт Б. Д. В кн.: Мышьяк. Сборник докладов Всесоюзного совещания, Тбилиси, 1978, с. 274.
12. Камай Г. Х., Гигаури Р. Д., Чернокальский Б. Д., Угулава М. М. ЖОХ, 1971, 41, 1506.
13. Там же, 1285.
14. Гигаури Р. Д., Камай Г. Х., Угулава М. М. ЖОХ, 1971, 41, 336.
15. Hirtzig G., Geuter A., Lieb Ann., 1859, 111, 159.
16. Michaellis A., Yenaische Z. Med. Naturw., 1871, N 6, 239.
17. Фурман А. А., Рабовский Б. Г. Основы химии и технологии безводных хлоридов. М.: Химия, 1970, с. 45.
18. Справочник химика, т. II, М.—Л.: Химия, 1965, с. 132.

УДК 547.653

Р. В. КЕРЕСЕЛИДЗЕ, В. Г. ЦИЦИШВИЛИ, Е. Д. ЛУБУЖ,  
Д. Б. РАЗМАДЗЕ

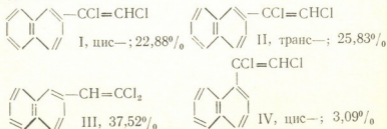
### СИНТЕЗ ДИХЛОРВИНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НАФТАЛИНА

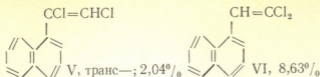
Исследуя высокотемпературную конденсацию полициклических ароматических углеводородов с полихлоролефинами, нами было изучено взаимодействие нафталина с трихлорэтиленом. Процесс проводили по описанной ранее методике в пустой кварцевой трубке при 535°. Скорость подачи смеси реагентов регулировали микродозатором. Реакция в общем виде протекает по схеме:



Нафталин, имея два активных реакционных центра в  $\alpha$ - и  $\beta$ -положении, образует два радикала, легкость образования которых и стабильность неодинаковы. Вероятность преимущественного образования  $\beta$ -радикала выше. Это было подтверждено нами ранее при изучении продуктов конденсации нафталина с тетрахлорэтиленом [1]. Конденсация протекает преимущественно по  $\beta$ -углеродному атому и частично по  $\alpha$ -положению. Соотношение  $\alpha$ - и  $\beta$ -изомеров составляло 1:5. Образование  $\alpha$ - и  $\beta$ -замещенных нафталина ожидалось нами и в изучаемой реакции с трихлорэтиленом. Кроме того, нами ранее было установлено, что промежуточный радикал углеводорода может атаковать молекулу трихлорэтилена с двух сторон — преимущественно со стороны группы  $\text{CHCl} =$ , а также частично и со стороны  $\text{CCl}_2 =$ . Такое положение объясняется неодинаковой стабильностью промежуточных радикалов, образующихся после присоединения углеводородного радикала. Радикал  $-\text{CHCl} - \dot{\text{C}}\text{Cl}_2$  более устойчив, чем  $-\dot{\text{C}}\text{Cl}_2 - \text{CHCl}$ . Кроме того, атака трихлорэтилена со стороны  $\text{CHCl} =$  группы стерически менее затруднена.

В связи со сказанным, нами предполагалось, что при высокотемпературной конденсации нафталина с трихлорэтиленом могут образоваться все теоретически возможные изомеры. Действительно, после разгонки конденсата была выделена фракция 123—134° (2 мм), представляющая собой, по данным ГЖХ, смесь шести предполагаемых соединений:





Структура их была доказана методами ПМР, ИКС и элементным анализом. Содержание изомеров в смеси неодинаково. На долю соединений I, II, III приходится 86,23% от массы. Дробной кристаллизацией в метаноле из этой смеси нами выделено чистое вещество III.

В спектре ПМР III присутствует синглет в области хим. сдвига  $\delta=6,9$  м.д., относящийся к водороду в заместителе. В спектре фракции 123—134° (2 мм) присутствуют следующие сигналы протонов в заместителе,  $\delta$ , м.д.: 6,48с (цис-,I), 6,66с (транс-,II), 6,8с (III). В спектре фильтрата, оставшегося после выделения значительной части соединения III, присутствуют следующие сигналы протонов в заместителе: 6,34с (цис-,I), 6,5с (транс-,II), 6,67с (VI) и 6,7с (III). Сигналы протонов IV и V в спектре не проявляются из-за малой концентрации.

В ИК-спектре чистого III кроме полос, относящихся к  $\beta$ -замещенному нафталину, присутствуют полосы при 1610, 956, 912, 898, 640  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к группе  $-\text{CH}=\text{CCl}_2$  [2].

В ИК-спектре фильтрата, оставшегося после отделения основной массы соединения III, кроме полос, относящихся к III, присутствуют дополнительно следующие линии: сильная пара полос при 900 и 816  $\text{см}^{-1}$ , относящаяся к производным транс-дихлорэтилена; сильные полосы при 832, 708, 564  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к производным цис-дихлорэтилена (внеплоскостные деформационные колебания  $=\text{CH}$ ); полосы при 926, 650  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к группе  $-\text{CH}=\text{CCl}_2$ , находящейся в  $\alpha$ -положении; три сильные линии в области 784  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к трем соседним атомам водорода  $-\text{CH}$  ядра; сильная полоса при 758  $\text{см}^{-1}$ , относящаяся к колебаниям  $\text{C}-\text{Cl}$  связи в группе  $=\text{CHCl}$  для цис-изомера; сильная полоса при 808  $\text{см}^{-1}$  — колебания  $\text{C}-\text{Cl}$  в группе  $=\text{CHCl}$  для транс-изомера. Все указанные характеристические полосы присутствуют и в исходной фракции 123—134° (2 мм). Полученные результаты по ИК-спектрам вполне согласуются с литературными данными, относящимися к сходным соединениям [2—6].

#### Экспериментальная часть

УФ-спектры записывали на Specord UV в этаноле.

ИК-спектры снимали на Specord M-80 в таблетке KBr.

Спектры ПМР регистрировали на приборе Perkin—Elmer с рабочей частотой 60 МГц в  $\text{CCl}_4$ , внутренний стандарт ГМДС.

ГЖХ-анализ проводили на приборе «Хьюлетт Паккард», колонка 50  $\text{m} \times 0,25$  мм с OV-101, ПИД, газ-носитель гелий, 30 мл/мин.

Реакция трихлорэтилена с нафталином. Смесь 52,56 г (0,4 моль) трихлорэтилена и 25,6 г (0,2 моль) нафталина микродозатором пропускали через трубку в течение 90 мин при 535°. Из полученного конденсата (60 г) после отгонки исходных реагентов выделено 4,5 г фракции 123—134° (2 мм). Выход 10,6% от теоретического и 50% на вступивший нафталин. Дробной кристаллизацией в метаноле получены серовато-белые хлопьевидные кристаллы  $\beta$ -изомера-1,1-дихлор-2-(нафтил-2)этен, (III), т. кип. 134° (2 мм), т. пл. 86°. УФ-спектр,  $\lambda_{\text{max}}$  в этаноле, нм: 204, 213, 225, 252, 260, 284, 293, 300, 305 ( $\epsilon$  1695, 4520, 4331, 6591, 6403, 3013, 3578, 3013, 3201). ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3056, 3048, 3008, 1610, 1590, 1510, 1467, 956, 912, 898, 874, 824, 748, 640. Найдено: С 64,6; Н 4; Cl 31,77%.  $M=210$ .  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_2$ . Вычислено: С 64,57; Н 3,58; Cl 31,84%.  $M=223$ .

Элементный анализ фракции 123—134° (2 мм) идентичен с анализом соединения III.

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

Поступило 07.04.88



რეზიუმე

დადგენილია, რომ ტრიქლორეთილენის მაღალტემპერატურული კონდენსაციით ნაფტალინთან 535° მიიღება ნაფტალინის დიქლორვინილწარმოებულების ნარევი, რომელიც შედგება ექვსი იზომერისაგან. ნარევიდან გამოყოფილია 1,1-დიქლორ-2(ნაფტილ-3)ეთენი.

R. V. KERESOLIDZE, V. G. TSITSISHVILI, E. D. LUBUZH D. B. RAZMADZE

SYNTHESIS OF DICHLOROVINYL DERIVATIVES OF NAPHTHALENE

Summary

It has been shown that at high-temperature condensation of trichloroethylene with naphthalene (at 535°) a mixture of dichlorovinyl derivatives of naphthalene comprising six isomers has been obtained. 1,1-dichloro-2(naphthyl-2) ethene has been isolated from the obtained mixture.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Кереселидзе Р. В., Меликадзе Л. Д. Сообщ. АН ГССР, 1987, 127, № 3, 529.
2. Гасанов Р. Г. Оптика и спектроскопия. Сб. 3, 1967, 76.
3. Тапаве К., Саёки С. Bull. Chem. Soc. Jap., 1974, v. 47, 2545.
4. Зеленская Л. Г., Иогансен А. В., Романцова Г. И. Изв. АН СССР, сер. физ., 1962, 1272.
5. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963.
6. Hatch L. F., D'Amico I. I., Ruhnke E. V. J. Am. Chem. Soc., 1952, v. 74, 123.

УДК 547.972.

Т. Г. САГАРЕИШВИЛИ, М. Д. АЛАНИЯ

## ФЕНОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ CERCIS SILIQUASTRUM, C. CANNADENSIS и FRAXINUS ORNUS

Продолжая изучение интродуцированных на территории Грузии растений на содержание биологически активных веществ, химическому изучению подвергали *Cercis siliquastrum* L., *C. cannadensis* L. (сем. Leguminosae) и *Fraxinus ornus* L. (сем. Oleaceae) [1].

Двумерной хроматографией спирто-водного экстракта в листьях *C. siliquastrum* и *C. cannadensis* обнаружено по 3 вещества флавоноидной природы, а в листьях *F. ornus* — флавоноида и одно кумариновое соединение.

Максимальное извлечение фенольных соединений из сырья было осуществлено 80%-ным метанолом. После отгонки спирта и очистки водных остатков хлороформом в экстрактах *C. siliquastrum* и *F. ornus* выкристаллизовывались индивидуальные соединения: в первом из них флавоноид — вещество 1, во втором кумарин — вещество 2, а из *C. cannadensis* — сумма флавоноидов. Из последней препаративной Б/Х выделили вещество 3.

**Вещество 1 и вещество 3** — бледно-желтые игольчатые кристаллы состава  $C_{22}H_{20}O_{13}$  М 464; т. пл. 191—193°,  $[\alpha]_D^{25} = 145,5^\circ$  [с 0,05; спирт-диметилформамид (99,5:0,5)].  $\lambda_{\text{max}}^{C_2H_5OH}$ : 350, 300, 260 нм;  $\nu$  (в вазелиновом масле): 3270 (ОН), 1660 (C=O  $\gamma$  — пирона), 1580, 1560, 1510 (C=C)  $cm^{-1}$  и др.

На основании количественного кислотного и ферментативного гидролиза, физико-химических констант, качественных реакций, по своей подвижности на Б/Х, УФ-, ИК-, ПМР-спектрального анализа как самого вещества, так и продуктов их превращения вещества 1 и 3 идентифицированы как мирицетин-3- $\alpha$ -L-рамиозид (мирицитрин) [2].

Таким образом, из обоих видов *Cercis* выделен и идентифицирован основной флавоноид — мирицитрин.

**Вещество 2** — бледно-желтые кристаллы, состава  $C_{15}H_{16}O_9$ , т. пл. 214—216°  $\lambda_{\text{max}}^{C_2H_5OH}$ : 340, 290, 255 нм;  $\nu$  (в вазелиновом масле): 3600 — 3100 (ОН), 1705 (C=O  $\alpha$ —пирона), 1640, 1575 (C=C)  $cm^{-1}$  и др. Подвергается кислотному гидролизу с образованием эскулетина и D-глюкозы.

На основании физико-химических данных, по подвижности на Б/Х и ТСХ (на силикагеле) в разных системах растворителей, качественными реакциями вещество 2 отождествлено с гликозидом эскулетина — цихорином [3].



ფენოლური ნაერთები CERCIS SILIQUASTRUM, C. CANNADENSIS და FRAXINUS ORNUS-დან

რეზიუმე

შესწავლილია საქართველოს ტერიტორიაზე ინტროდუცირებული სამი მცენარის ფენოლური შედგენილობა.

*Cercis siliquastrum* L. და *C. canadensis* L. ფოთლებიდან გამოყოფილია და იდენტიფიცირებულია ფლავონოიდური გლიკოზიდი — მირიციტრინი, ხოლო *Fraxinus ornus* L. — ციხორინი.

T. G. SAGAREISHVILI, M. D. ALANIA

PHENOLIC COMPOUNDS FROM *CERCIS SILIQUASTRUM*, *C. CANNADENSIS* AND *FRAXINUS ORNUS*

Summary

The phenolic composition of 3 introduced plants has been studied in Georgia.

Flavonoid glycoside miricitrin has been isolated and identified from the leaves of *Cercis siliquastrum* L. and *C. canadensis* L.; coumarin glycoside-cichorin has been identified from *Fraxinus ornus* L.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Башинджакели Н. Д., Герменяк В. Я. Деревья и кустарники Тбилисского ботанического сада. Тбилиси: Мецниереба, 1972.
2. Сагарейшвили Т. Г. Автореф. дисс. канд. фарм. наук, М.: 1984.
3. Steinegger E., Brantschen A. Pharm. Acta Helv., 1959, v. 34, n 8/9, s. 334--344.



УДК 547.918

Т. Ш. КОРКАШВИЛИ, Т. А. ПХЕИДЗЕ

## ДИНАМИКА НАКОПЛЕНИЯ СТЕРОИДНЫХ ГЛИКОЗИДОВ В КОРНЯХ И КОРНЕВИЩАХ RUSCUS PONTICUS. WOR.

В растениях рода *Ruscus*, произрастающих на территории ГССР, установлено наличие стероидных гликозидов, из которых нами выделены дезглюкорусцин, русцин, дезглюкорускозид [1]. Сумма стероидных гликозидов из подземных частей *Ruscus ponticus. Wor.* — иглицы понтийской сем. *Liliaceae* проявляет биологическую активность [2].

С целью установления возможности использования подземных частей иглицы понтийской для получения предполагаемого лекарственного препарата нами изучена сезонная динамика содержания в них суммы стероидных гликозидов. Образцы для анализа собирали 25—30 числа каждого месяца в течение года.

Воздушно-сухое измельченное до размера частиц 0,25—0,5 мм сырье (точная навеска) подвергали форэкстрагированию хлороформом, затем сапонины извлекали 80%-ным спиртом; спирт отгоняли, а водную суспензию количественно переносили в мерную колбу, вместимостью 50 мл. Объем доводили до метки, жидкость фильтровали, определенное количество раствора хроматографировали на ТСХ. Дальнейший количественный анализ проводили по разработанному ранее нами методу [3]. Результаты сведены в таблице 1.

Таблица 1

Динамика содержания стероидных гликозидов в корнях и корневищах *Ruscus ponticus. Wor.*, произрастающей в Грузии (в % от массы возд.-сух. сырья)

Место и год сбора сырья	№ опытов	Месяц сбора											
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Михетский р-он, с.	1	7,1	7,0	6,0	7,0	7,6	8,1	8,5	8,9	7,3	7,6	7,6	8,3
	2	6,9	6,9	6,0	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	7,2	7,6	7,7	8,4
Шиомгвие, 1986	3	7,0	6,8	6,1	6,9	7,6	8,1	8,5	9,0	7,3	7,5	7,5	8,2
	среднее	7,0	6,9	6,0	7,0	7,6	8,1	8,5	9,0	7,3	7,6	7,6	8,3

Как видно из полученных данных, содержание стероидных гликозидов в подземных частях иглицы понтийской в течение года колеблется в пределах 6,0—9,0%. Максимальное их накопление отмечено в июле-августе и в декабре месяцах. Сбор сырья для выделения стероидных гликозидов следует проводить в этот период.

Институт фармакохимии  
 им. И. Г. Кутателадзе  
 АН ГССР

Поступило 06.09.88

შესწავლილია სტეროიდული გლიკოზიდების დაგროვების დინამიკა მცენარე თაგვისარას — *Ruscus ponticus*. Wor მიწისქვეშა ორგანოებში.

დადგენილია, რომ სტეროიდულ გლიკოზიდებს გააჩნიათ დაგროვების ორი პიკი — ივლის-აგვისტოს ბოლო რიცხვებსა და დეკემბრის თვის მეორე ნახევარში, რაც უფლებას გვაძლევს რეკომენდაცია გავუწიოთ მცენარის შეგროვებას წელიწადის ამ დროს.

T. S. KORKASHVILI, T. A. PKHEIDZE

## THE DYNAMICS OF THE ACCUMULATION OF STEROIDAL GLYCOSIDES IN THE ROOTS AND RHIZOMES OF RUSCUS PONTICUS WOR

### Summary

The dynamics of accumulation of steroidal glycosides in the underground parts of *Ruscus ponticus* Wor. has been studied.

It has been established that the contents of steroidal glycosides has two maximum peaks at the end of July-August and at the end of December, which leads to the possibility of harvesting of this raw material in this time of year.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Коркашвили Т. Ш., Джикия О. Д., Вугальтер М. М., Пхейдзе Т. А., Кемертелидзе Э. П. Сообщения АН ГССР, 1985, 120, № 3, с. 561.
2. Кереселидзе Е. В., Ппейдзе Т. А., Кемертелидзе Э. П., Хардзиани С. Д., Джапаридзе Т. Н., Махарадзе Ш. К. Сообщения АН ГССР, 1975, 78, № 2, с. 485.
3. Коркашвили Т. Ш., Сарабунович А. Г., Пхейдзе Т. А., Явич Ц. А., Кемертелидзе Э. П. Фармация, 1988, № 5, с. 35.



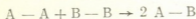


УДК 547.64

М. И. ГВЕРДЧИТЕЛИ, Р. О. ДЕВДАРИАНИ

## АЛГЕБРАИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЛОГЕНВОДОРОДОВ И ХАЛКОГЕНВОДОРОДОВ

Матрицы смежности графов и их многочисленные вариации широко используются для описания строения химических соединений и их превращений [1]. Одной из разновидностей матриц смежности является ПНС-матрица, диагональные элементы которой представляют собой порядковые номера химических элементов, а недиагональные элементы — кратность связей в молекуле [2]. Алгебраическая запись модельной реакции присоединения двух простых веществ  $A-A$  и  $B-B$  (где  $A$  и  $B$  одновалентные элементы)



в виде ПНС-матриц имеет вид:

$$\begin{vmatrix} Z_A & 1 & 0 & 0 \\ 1 & Z_A & 0 & 0 \\ 0 & 0 & Z_B & 1 \\ 0 & 0 & 1 & Z_B \end{vmatrix} \rightarrow \begin{vmatrix} Z_A & 1 & 0 & 0 \\ 1 & Z_B & 0 & 0 \\ 0 & 0 & Z_A & 1 \\ 0 & 0 & 1 & Z_B \end{vmatrix}$$

где:  $Z_A$  и  $Z_B$  порядковые номера химических элементов  $A$  и  $B$ ; «1» — кратность связей в молекулах  $A-A$ ,  $B-B$  и  $A-B$ ; «0» — обозначает отсутствие связей между атомами. Так как начальная и конечная система содержат по две молекулы, обе матрицы квазидиагональны.

Рассмотрим выражение:

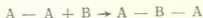
$$\Delta_r = \Delta_f - \Delta_i, \quad (1.1)$$

где  $\Delta_i$  — значение детерминанта ПНС-матриц для реагентов,  $\Delta_f$  — значение детерминанта ПНС-матриц для продуктов,  $\Delta_r$  — изменение значения детерминанта в результате реакции. Оказалось, что для рассмотренной выше реакции:

$$\Delta_r = (Z_A - Z_B)^2 \quad (1.2)$$

Таким образом, процесс сопровождается увеличением значения детерминанта ПНС-матриц, когда  $Z_A \neq Z_B$ .

Алгебраическая запись модельной реакции присоединения двух простых веществ  $A-A$  и  $B$  ( $A$  — одновалентный элемент,  $B$  — двухвалентный)



в виде ПНС-матриц имеет вид:

$$\begin{vmatrix} Z_A & 1 & 0 \\ 1 & Z_A & 0 \\ 0 & 0 & Z_B \end{vmatrix} \rightarrow \begin{vmatrix} Z_A & 1 & 0 \\ 1 & Z_B & 1 \\ 0 & 1 & Z_A \end{vmatrix}$$

Для рассмотренного процесса выражение (1.1) принимает вид:

$$\Delta_r = (Z_B - 2 Z_A)$$

Таким образом, процесс сопровождается увеличением значения детерминанта ПНС-матриц, когда  $Z_B > 2 Z_A$ .

Оказалось, что значения  $\Delta_r$  в ряду галогенводородов и халкогенводородов растут параллельно со значениями  $\Delta H^\circ_{298}$ ,  $\Delta G^\circ_{298}$  и  $S^\circ_{298}$  [3]:

Соединение	HF	HCl	HBr	HI	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> Se	H <sub>2</sub> Te
$\Delta_r$	64	256	1156	2764	6	14	32	50
$\Delta H^\circ_{298}$	-64,7	-22,06	-8,67	6,35	-57,796	-5,0	8	23,83
$\Delta G^\circ_{298}$	-65,2	-22,78	-12,75	0,425	-54,638	-8,08	14,71	20,36
$S^\circ_{298}$	41,51	44,664	47,464	49,35	45,106	49,16	52,3	54,69

Тбилисский государственный университет  
им. И. Джавахишвили

Поступило 16.06.87

ა. გვერდციტილი, რ. დევიდარიანი

ალკოგენწყალბადებისა და ჰალოგენწყალბადების წარმოქმნის  
რეაქციების ალგებრული განხილვა

რეზიუმე

განხილულია ქიმიური რეაქციების მატრიცების სახით ჩაწერის ალგებრული მეთოდი, ორი პარამეტრის — ქიმიური ელემენტის რიგობრივი ნომრისა და ქიმიური ბმების ჯერადობის გამოყენებით. ნაპოვნია კორელაცია ჰალოგენწყალბადებისა და ჰალოგენწყალბადების წარმოქმნის რეაქციების შესაბამისი მატრიცების დეტერმინანტების მნიშვნელობასა და მათ თერმოდინამიკურ მახასიათებლებს შორის.

M. I. GVERDTSITELI, R. O. DEVDARIANI

## ALGEBRAICAL CHARACTERISTIC OF THE REACTIONS OF HYDROHALOGENS AND HYDROHALCOGENS FORMATION

### Summary

The algebraical method of reactions writing in forms of matrix has been considered. The ordinal numbers and the multiplicity of chemical bonds have been assumed as the basis. Correlation has been found between the determinants of matrix of the reactions of hydrohalogens and hydrohalcogens formation and their thermodynamic characteristics.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Славина З. Теоретические аспекты явления изомерии в химии. М.: Мир, 1984.
2. Гвердцители М. И., Девдариани Р. О. Сообщ. АН СССР, 1986, т. 121, 3, 325.
3. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975, 546.

## К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ



1. В журнале «Известия АН Грузинской ССР, серия химическая» публикуются статьи в основном на грузинском и русском языках, в которых содержатся результаты исследований теоретического и экспериментального характера по ведущим направлениям современной химии и технологии, а также обзорные статьи.

Периодически публикуется 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, русском и английском языках, не должен превышать 12 страниц машинописного текста, отпечатанного через два интервала. С левой стороны оставляются поля шириной 3 см.

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

3. Объем кратких сообщений не должен превышать 4 страницы машинописного текста. Сообщения могут быть иллюстрированы 1—2 рисунками.

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

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, обсуждение полученных результатов и заключение. Таблицы, приведенные в тексте, следует озаглавить.

6. Формулы и буквенные обозначения должны быть вписаны тушью. Особое внимание следует обратить на изображение индексов и показателей степеней. Во избежание ошибок следует делать ясное различие между прописными и строчными буквами латинского и греческого алфавита.

7. Рисунки должны быть исполнены на белой бумаге или на кальке тушью. На обороте каждого рисунка карандашом пишутся фамилии авторов, заглавие статьи. Рисунки и таблицы должны быть пронумерованы и представлены в двух экземплярах.

8. Цитируемая литература приводится на отдельной странице. Все ссылки даются в написании оригинала. Иностранные фамилии в статье даются в транскрипции основного текста.

Цитируемая литература приводится в следующем порядке:

- а) для журнальных статей: фамилии и инициалы авторов, название журнала, год, том, номер (серия), страница;
- б) для книг: фамилии и инициалы авторов, название книги, место издания, издательство, год, том и страница.

Ссылки на неопубликованные работы (кроме диссертаций) не допускаются. Используемая литература должна быть расположена в порядке последовательности цитирования.

9. Обозначение и сокращение физических величин должны соответствовать Международной системе единиц.

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, датой представления считается день получения редакцией окончательного текста. В одном номере журнала может быть опубликована одна статья автора и одно краткое сообщение.

12. Редакция согласовывает с автором одну корректуру статьи, в которой исправлению подлежат только ошибки типографии, никакие дополнения или изменения первоначального текста не допускаются.

Редакция бесплатно выдает авторам 12 отдельных оттисков статьи.

Цена 90 коп.

6122/80

Индекс

