

CHEMICAL SERIES

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის ცენტრი



ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИИ
PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF GEORGIA

784-5 / 2
1993

43

ქიმიკა

სერია
СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1993 N2 • თბილისი • ტომი
• TBILISI • TOM

19

1. ჟურნალში „საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია“ იბეჭდება წერილები ძირითადად ქართულ და რუსულ ენებზე, რომლებშიც ასახულია თეორიულ და ექსპერიმენტულ კვლევათა შედეგები თანამედროვე ქიმიისა და ტექნოლოგიის მთავარ დარგებში მიხედვით და მიმოხილეთი სამეცნიერო წერილები.

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

რეზიუმეები, ლიტერატურის ნუსხა, დსსთაურებული ცხრილები და ნახატების ქვეწარწერები სრულდება ცალ-ცალკე ფურცელზე.

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

4. სამუშაო უნდა წარმოდგინდეს ორ ცალად, მას უნდა ახლდეს დწესებულების ნებართვა, სამეცნიერო საბჭოს (კათედრის, განყოფილების, ლაბორატორიის) გადაწყვეტილება მის გამოქვეყნებაზე, საექსპერტო კომისიის დასკვნა.

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

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

6. ფორმულები და ასოითი აღნიშვნები ჩიწეროს გარკვევით, შავი მელნით ან ტუშით. ურადლები მიეკეთეს ინდექსებისა და ხარისხის მაჩვენებლების გამოსახვას. მკაფიოდ უნდა განსხვავდებოდეს ლათინური და ბერძნული ანბანის მთავრული და ნუსხური ასოები.

7. ნახატები უნდა შესრულდეს თეთრ ქაღალზე ან კალკაზე ტუშით ყველა ნახატს უკან მხარეს ფანქრით უნდა ეწეროს ავტორთა გვარები და სტატიის სათაური. ნახატები და ცხრილები წარმოდგება ორ ეგზემპლარად.

8. დამოწმებული ლიტერატურა იბეჭდება ცალკე ფურცელზე. ავტორთა გვარები წერილის ტექსტში მოცემული უნდა იყოს ძირითადი ტექსტის, ხოლო ლიტერატურის ნუსხაში კი ორიგინალის დაწერილობით. დაეუღე იქნეს ასეთი თანმიმდევრობა: ავტორის გვარი, ინიციალები, თუ დამოწმებულია საერთაშორისო შრომა, ვუჩვენეთ ჟურნალის სახელწოდება, გამოცემის წელი, ტომი, ნომერი და გვერდები; თუ დამოწმებულია წიგნი, აუთილებულია ვუჩვენეთ 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 გადასწავლას, მისი რიგი იკარგება და წერილი შესწორების შემდეგ ახალი რიგით იბეჭდება. ჟურნალის ერთ ნომერში შეიძლება დაიბეჭდოს ავტორის ერთი სტატია და ერთი მოკლე წერილი.

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

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე
(Сакартвелოს მეцნიერებათა აკადემიის მაცნე)
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИИ



ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 19, № 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»

1993

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

Известия АН Грузии
Серия химическая, 1993

რედაქციის მისამართი:

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

Адрес редакции:

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

Корректор Б. Григалашвили

Сдано в набор 03.03.93. Подписано в печать 22.02.94.

Формат 70×108^{1/16}. Вумага № 1. Высокая печать.

7,0 усл.-печ. л., 7,53 кр.-отт. 6 уч.-изд. л.

Тираж 800 экз. Заказ 121

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

საქართველოს მეცნ. აკადემიის ტიპოგრაფია, თბილისი, 380060, კუტუზოვის ქ. 19
Типография АН Грузии, Тбилиси, 380060, ул. Кутузова, 19

თ. ანდრონიკაშვილი (რედაქტორი), თ. აგლაძე, ა. ავალიანი, ი. ბარათაშვილი,
ფ. ბროუჩეკი (სწავლული მდივანი), ზ. გველესიანი, ვ. ერისთავი, შ. ხილაშვილი,
ე. ქვეტელიძე, ზ. ცაგარეიშვილი, გ. ცინცაძე (რედაქტორის მოადგილე), ვ. ცი-
ციშვილი, ლ. ხანაშვილი, კ. ჯაფარიძე (რედაქტორის მოადგილე), 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. Гвелесиани, К. Г. Джапаридзе (зам. редактора), Л. Н. Джапаридзе, Э. П. Кемертелядзе, Ш. И. Сидамонидзе, Л. М. Хананашвили, Г. В. Цицишвили, Г. В. Цинцадзе (зам. редактора), Г. В. Цагареишвили, В. Д. Эристави.

Ответственный секретарь В. В. Шубладзе

EDITORIAL BOARD

T. G. Andronikashvili (Editor), T. R. Agladze, A. Sh. Avaliani, I. B. Baratashvili, F. I. Broucek (Scientific Secretary), G. G. Gvelesiani, K. G. Japaridze (Associate Editor), L. N. Japaridze, E. P. Kemertelidze, 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

12930

საქართველოს
მეცნიერებათა
აკადემია

შინაარსი

აბორგანული და ანალიზური ქიმია

ცინცაძე გ., კურტანიძე რ., ბახტაძე ლ. ლანთანიუმის ქლორიდებისა და ბრომიდების იზონიკოტინმჟავას ჰიდრაზიდთან კოორდინაციული ნაერთების კვლევა 91

ორგანული ქიმია

მურაჩაშვილი დ., ხანანაშვილი ლ., ცომაია ნ., კობილოვი ვ., შკოლნიკი მ. სილიციუმორგანული ამინოსპირტების სინთეზი ეპოქსიდშემცველი ორგანოდისილოქსანის საფუძველზე 101
 თაქთაქიშვილი მ. ორი მიდგომა ოლიგონუკლეოტიდ დიფოფტების დიდმასშტაბიანი პრეპარატული სინთეზის მიმართ 112
 ქაცარავეა რ., ხარაძე დ., ქართველი შვილი თ., გომურაშვილი ზ. ტიფთილაშინის როლი აქტივირებულ პოლიკონდენსაციაში 124
 ჩივაძე გ., ჩივაძე ვ., ნასყიდაშვილი ც. ციტრონელაის ჰიდრირება ციტრონელოლში დაფენილ კატალიზატორებზე 126

ფიზიკური ქიმია

თოხაძა კ., მახარაძე ნ., ჭურაძე მ., დლონტი გ., სიღამონიძე შ. ცელოქსანის და ნ-პარაფინების კატალიზური არომატინაცია $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ტიპის მეტალოქსიდურ კერამიკაზე 133

ბიქნოლოგია

ფოცხვერაშვილი გ., ანდლელაძე მ., სუნიაევა ზ., ვილიაზეტ-დინოვი ლ., გლაგოლევა ო., შაქარაშვილი თ. გამააქტიურებელი დანამატი ნეთოზის ატმოსფერული გამოხდისას 142
 ვრიქუროვი გ., დეიჩი ი., მაღიანოვი ს., იაროშენკო გ., დეკანოძე ლ., თავაძე ლ. Fe-Cu-Mn შენადნობების მექანიკური თვისებების, ფაზური შედგენილობისა და მიკროალასტიკური დეფორმაციის პარამეტრების ცვლილება დაბალტემპერატურული გამოცდების დროს 148
 კანდელაკი შ., ფორჩხიძე ც., კანდელაკი ა. მანგანუმშემცველი კატალიზატორის ფორმირების პროცესის სრულყოფა 150

მოკლე წერილები

კუბარავა შ., სამსონია გ., ირემაძე ნ., ვაშაკიძე მ., ჯავჭანიძე დ. 4, 4, 8, 8-ტეტრაამეთილ-2, 3, 6, 7-დიბენზოჰენტალანის ზოგადი წარმოებულის შესწავლა 153
 ლევავეა ნ., ძაგნიძე ნ., ნაღსონი ს.-ო. ნიკელის ფეროალუმინატის მყარი ხსნარების $-NiFe_{2-x}Al_xO_4$ ენთალპიისა და თბოტევადობის ტემპერატურული დამოკიდებულება (298—1200 K) 157
 ბეცუაშვილი მ., მუჯირი ლ. ჟ-ვინიფერინის მიღება ვაზის ანასტლავიდან 160



СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Циццадзе Г. В., Куртанидзе Р. Ш., Бахтадзе Д. Д. Исследование координационных соединений хлоридов и бромидов лантаноидов с гидразидом изоникотиновой кислоты 87

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Мурачашвили Д. У., Хананашвили Л. М., Цомая Н. И., Копылов В. М., Школьник М. И. Синтез кремнийорганических аминоспиртов на основе эпоксидсодержащего органоцилосилана 93
- Тактакишвили М. О. Два подхода к широкомасштабному синтезу олигонуклеотид дитиоатов 113
- Кацаравა Р. Д., Харадзе Д. П., Картвелишвили Т. М., Гомурашвили З. Д. Роль третичного амма в активированной поликонденсации 118
- Чивадзе Г. О., Чивадзе В. Г., Наскидашвили Ц. И. Гидрирование цитронеллала в цитронеллол на нанесенных катализаторах 131

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Тохадзе К. Г., Махарадзе Н. Г., Чурадзе М. З., Глонти Г. О., Сидамонидзе Ш. И. Каталитическая ароматизация циклогексана и n-парафинов на металлоксидной керамике типа Y-Ba-Cu-O 138

ТЕХНОЛОГИЯ

- Почхверашвили Г. О., Андгуладзе М. К., Сюняев З. И., Гилязетдинов Л. П., Глаголева О. Ф., Шакарашвили Т. С. Активирующая добавка для атмосферной перегонки нефти 139
- Грикуров Г. Н., Дейч И. С., Медянов С. А., Ярошенко Г. М., Деканонидзе Т. Л., Тавадзе Л. Ф. Изменение механических свойств, фазового состава и параметров микропластической деформации Fe-Cr-Mn сплавов при низкотемпературных испытаниях 143
- Канделаки Ш. А., Порчхидзе Ц. В., Канделаки А. Ш. Совершенствование процесса формирования марганецсодержащего катализатора 151

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Куправа Ш. Д., Самсония Г. Г., Премадзе Н. К., Вашакидзе М. Ш., Чавчаваидзе Д. Г. Изучение некоторых производных 4,4,8,8-тетраметил-2,3,6,7-дибензопенталана 155
- Лежава Н. Г., Дзагидзе Н. М., Нильсон С.-О. Температурная зависимость энтропии и теплоемкости ферроалюминатов никеля — $NiFe_{2-x}Al_xO_4$ (298—1200К) 157
- Бежуашвили М. Г., Муджири Л. А. α -Виниферин из обрзков виноградной лозы 159

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

- Tsinisadze G. V., Kurtanidze R. Sh., Bakhtadze D. D.
Coordinated compounds of lanthanoid chlorines and bromides with hydrazide isonicotinic acid 92

ORGANIC CHEMISTRY

- Murachashvili D. U., Khananashvili L. M., Tsomaya N. I.,
Kopilov V. M., Shkolnik M. I. The synthesis of organum silicon
aminoalcohols on the base of epoxy functional disiloxane. 101
- Taktakishvili M. O. Two approaches to the large-scale synthesis of oligo-
nucleotide dithiotes. 102
- Katsarava R. D., Kharadze D. P., Kartvelishvili T. M.,
Gomurashvili Z. D. The role of tertiary amine in active poly-
condensation. 124
- Chivadze C. O., Chivadze V. G., Naskidashvili T. I. Hydration
of citronellal into citronellol on the applied catalysts. 131

PHYSICAL CHEMISTRY

- Tokhadze K. G., Makharadze N. G., Churadze M. Z., Glonti
G. O., Sidamonidze Sh. I. The catalytic aromatization on cyclohe-
xane and n-paraffines on Y-Ba-Cu-O type ceramic system. 138

TECHNOLOGY

- Potskverashvili C. O., Andguladze K. M., Siniaev Z. I.,
Gilyazetdinov L. P., Glagoleva O. F., Shakara-
shvili T. S. Activizing addition for atmospheric oil refining. 142
- Grikurov G. N., Deich I. S., Modyanov S. A., Yaroshenko
G. M., Dekanoidze T. L., Tavadze L. F. Changes of mechanical
properties, phase composition and microplastic deformation parameters of Fe
-Cr-Mn alloys during low temperature tests. 149
- Kandelaki Sh. A., Porchkidze Ts., Kandelaki A. Sh. Develop-
ment of the process and formation of the manganese catalyst. 152

SHORT COMMUNICATIONS

- Kuprava Sh. D., Samsonia G. G., Iremadze N. K., Vashakidze
M. Sh., Chavchanidze D. G. The study of some derivatives of 4,4,
8, 8-tetramethyl-2,3,6,7-dibenzopentalane. 155
- Lezhava N. G., Dzagnidze N. Sh., Nilson S.—O. Temperature depen-
dence of enthalpy and heat capacity of nickelferroaluminates— $\text{NiFe}_{2-x}\text{Al}_3\text{O}_4$
(298--1200K). 156
- Bezhuashvili M., Mujiri L. g.—Viniferin from the ends of vine plant 160

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.669.654.547.234

Г. В. ЦИЦИАДЗЕ, Д. Д. БАХТАДЗЕ, Р. Ш. КУРТАНИДЗЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ХЛОРИДОВ И БРОМИДОВ ЛАНТАНОИДОВ С ГИДРАЗИДОМ ИЗОНИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Нами были получены и исследованы новые комплексы редкоземельных элементов (РЗЭ) с биологически-активным органическим лигандом — гидразидом изоникотиновой кислоты (ГИНК).

Хлоридные координационные соединения лантаноидов с ГИНК получены при смешивании этанольных растворов в соотношении $Ln:L = 1:3, 1:5$ при $pH=5-6$. Получены соединения следующего состава: $LnCe_n \cdot nГИНК \cdot mC_2H_5OH$, где $Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$; $n = 3$, для Pr $n = 3,5$, $m = 2$; для Nd $n = 5$; для La и Sm $m = 4$. Для остальных элементов в координационных соединениях $m = 3$.

Бромидные координационные соединения получены аналогично хлоридным и имеют общую формулу: $LnBr_n \cdot nГИНК \cdot mC_2H_5OH$, где $Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb$; $n = 3$, $m = 3$, но для Ce и Pr $n = 5$, а для Nd $n = 4$. А также для Ce, Tb и Dy $m = 2$; для Ni $m = 1,5$ и для Yb $m = 4$.

ИК-спектральный, термогравиметрический и элементный анализы хлорсодержащих комплексов показали, что по типу координации их можно разделить на пять групп. Так, в комплексах $LnCl_3 \cdot 3ГИНК \cdot 4C_2H_5OH$ ($Ln = La, Sm$) снижение температуры до $80-110^\circ$ составляет 5,7 и 4% соответственно, что предполагает потерю массы одного моля спирта и нахождение его во внешней сфере.

Исследование ИК-спектров хлоридных комплексов с ГИНК показало, что полосы валентных колебаний NH_2 - и NH -групп перекрываются валентными колебаниями $\nu(OH)$ молекул спирта, что приводит к уширению полос в области $\sim 3100-3600$ cm^{-1} и затрудняет интерпретацию данных в этом диапазоне. Полоса «амид-I» выявлена в лантановом комплексе при 1664 cm^{-1} , а у самариевого комплекса она наблюдается при 1656 cm^{-1} , тогда как у свободного лиганда она проявляется при 1664 cm^{-1} и поэтому говорить что-либо о связи металл-кислород карбонильной группы довольно-таки затруднительно [1, 2].

В спектре свободного ГИНК полоса $\delta(NH_2)$ при 1634 cm^{-1} в комплексах наблюдается в виде перегибов при 1654 cm^{-1} (у лантана) и 1644 cm^{-1} (у самария). Полоса валентного колебания кольца $LaCl_3 \cdot 3ГИНК \cdot 4C_2H_5OH$ найдена при 1597 cm^{-1} . У свободного лиганда она найдена при 1602 cm^{-1} . Однако, если сравнить интенсивность полос поглощения $\delta(NH_2)$ и кольца, то она заметно изменяется. В спектре свободного лиганда $\delta(NH_2)$ около 1630 cm^{-1} значительно интенсивнее, чем полоса кольца. В спектре же комплекса полоса при 1597 cm^{-1} довольно интенсивна, тогда как полоса $\delta(NH_2)$ при 1638 cm^{-1} проявляется в виде малоинтенсивного перегиба. Другая полоса валентных колебаний кольца, которая найдена при 996 cm^{-1} в спектре свободного ГИНК, смещена у комплекса в высокочастотную об-



ласть (1007, 1033 см⁻¹), что интерпретируется как признак связи атома азота пиридинового кольца с металлом [1—3]. Аналогичная картина наблюдается и у другого комплекса. Более того, у второго комплекса полоса при 460 см⁻¹, по-видимому, также обусловлена образованием связи самарий-азот гетероцикла [4].

Хорошая растворимость комплексов в воде и молярная электропроводность, соответствующая четырехионным электролитам (~ 300 ом⁻¹см²моль⁻¹), предполагает наличие ацидолигандов (хлорид-ионов) во внешней сфере.

Исходя из вышесказанного, комплекс имеет координационный узел: [LnN_{кольца}]₂(C₂H₅OH)₃²⁺, где Ln=La, Sm.

Ко второму типу комплексов можно отнести NdCl₃·5ГИНК·C₂H₅OH. Полоса «амид-1» обнаружена в комплексе при 1652 см⁻¹. Смещение этой полосы по сравнению со свободным лигандом в низкочастотную область на ~ 12 см⁻¹ позволяет предположить возникновение связи металл-кислород карбонильной группы. Перегиб в области 1644 см⁻¹, отнесенный к δ(NH₂), сдвинут по сравнению со свободным лигандом в высокочастотную область на ~ 10 см⁻¹ и этот сдвиг, по-видимому, обусловлен смещением ν(CO), которое является валентно-деформационным колебанием [2].

Широкая и интенсивная полоса в области 1600 см⁻¹ не позволяет однозначно идентифицировать возникновение связи металл-азот гетероцикла. Однако наблюдаемые в комплексе полосы при 994, 1023 и 1046 см⁻¹ позволяют предположить, что часть молекул связана с металлом через гетероатом азота [1].

Изучение термограмм показало, что первоначальная потеря массы наблюдается при 140°, что вряд ли характерно для удаления внешнесферной молекулы этилового спирта. Следовательно, молекула спирта входит во внутреннюю сферу. Молярная электропроводность в воде составляет 310 ом⁻¹см²моль⁻¹, что соответствует четырехионному электролиту и предполагает нахождение хлорид-ионов во внешней сфере. На основании сказанного координационный узел представляется следующим образом:



К третьему типу комплексов следует отнести соединения общей формулы: LnCl₃·3ГИНК·nC₂H₅OH, где Ln=Ce, Nd, Ho, Eu, Tb, Er, Tm, Lu; n=3, а для Nd—3,5.

Изучение термической устойчивости синтезированных соединений показало, что они в свою очередь подразделяются на три группы. Так потеря массы для церия, тулия и лютеция соответственно составляет 5,9%, 5,4%, 5% в интервале температур 90—100° и отвечает 1 молю спирта. Это предполагает их наличие во внешней сфере. Что касается NdCl₃·3ГИНК·3,5C₂H₅OH, то при температуре 110° наблюдается потеря массы 3% и отвечает 0,5 молям C₂H₅OH.

Для группы комплексов LnCl₃·3ГИНК·3C₂H₅OH, где Ln=Ho, Eu, Tb, Er потеря массы наблюдается в интервале температур 130—150°, что вряд ли отвечает внешнесферным молекулам спирта.

Электропроводность водных растворов вышеупомянутых комплексов отвечает содержанию четырехионных электролитов (молярная электропроводность находится в пределах 310—350 ом⁻¹см²моль⁻¹) и позволяет предположить вхождение хлорид-ионов во внешнюю сферу.

Исследование ИК-спектров показало, что полоса «амид-1» у комплексов расщепляется на дублет с максимумами в области 1660 и 1650 см⁻¹, что предполагает координацию части молекул ГИНК через атом кислорода карбонильной группы [1, 2].

У всех комплексов наблюдается высокочастотный сдвиг при 1000 см⁻¹, что соответствует координации атома азота гетероцикла с атомом металла. Учитывая вышесказанное, предполагаются координационные узлы комплексов:

II $[Ln_2(N_{\text{кольца}})_6(CO_{\text{карб.}})_2(C_2H_5OH)_6]^{6+}$, где Ln=Nd, Ho, Eu, Tb, Er.

$[Ln_2(N_{\text{кольца}})_6(CO_{\text{карб.}})_2(C_2H_5OH)_4]^{6+}$, где Ln=Ce, Tm, Lu.

У неодимового комплекса 1 моль спирта должен находиться во внешней сфере.

Что касается четвертого типа координации, то эта группа комплексов содержит различное число ГИНК: $CeCl_3 \cdot 5\text{ГИНК} \cdot C_2H_5OH$ и $PrCl_3 \cdot 3,5\text{ГИНК} \cdot C_2H_5OH$. Потеря массы происходит в интервале температур 180—200°, что, по-видимому, не исключает вхождение спирта во внутреннюю сферу.

Электропроводность водных растворов комплексов соответствует четырехионным электролитам ($310\text{--}360\text{ ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-1}$).

Изучение ИК-спектров показало, что полоса «амид-1» в обоих комплексах представляет собой дублет при 1658 и 1650 см^{-1} , незначительное понижение высокочастотной компоненты полосы «амид-1» ($\sim 6\text{ см}^{-1}$) по сравнению со свободным лигандом не позволяет однозначно констатировать возникновение связи Ln—O карбонильной группы. Однако появление низкочастотной компоненты (1650 см^{-1}) у части лиганда можно идентифицировать возникновением связи металл-кислород карбонильной группы [1, 2].

Полоса $\delta(NH_2)$ свободного лиганда при 1634 см^{-1} расщепляется на дублет в области 1630 и 1640 см^{-1} , что, вероятно, является результатом сдвига $\nu(CO)$ в части молекул ГИНК.

Полоса при 996 см^{-1} свободного лиганда (некоординированного) расщепляется в комплексах на три компоненты при 993, 1025 и 1040 см^{-1} , что позволяет предположить наличие у части органического лиганда связи металл-азот пиридинового кольца [1, 2].

Таким образом, координационный узел имеет вид, приведенный ниже: $[Ce_2(N_{\text{кольца}})_6(CO_{\text{карб.}})_2(C_2H_5OH)_2]^{6+}$ и $[Pr_2(N_{\text{кольца}})_4(CO_{\text{карб.}})_4(C_2H_5OH)_4]^{6+}$.

Пятый тип координации комплексов с общей формулой: $LnCl_3 \cdot 3\text{ГИНК} \cdot 3C_2H_5OH$, где Ln=Gd, Dy. Потеря массы у этих комплексов наблюдается при 140°, что вряд ли связано с внешнесферными молекулами спирта.

Молярная электропроводность их водных растворов соответствует четырехионным электролитам ($350\text{ ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-1}$).

Изучение ИК-спектров показало, что полоса «амид-1» обнаружена в комплексах при 1654 см^{-1} в виде широкой интенсивной и сдвинута по сравнению со свободным лигандом в низкочастотную область на 10 см^{-1} . Это дает основание предположить возникновение слабой связи металл-кислород карбонильной группы.

Наблюдаемые в комплексах полосы при 1008 и 1038 см^{-1} относятся к ν кольца и сдвинуты в высокочастотную область по сравнению со свободным ГИНК ($\nu(\text{кольца})=996\text{ см}^{-1}$), что позволяет судить о возникновении связи металл-азот гетероцикла. Таким образом, ГИНК в данных комплексах выполняет бидентатно-мостиковую функцию и, по-видимому, образуются димерные комплексы с внешнесферными хлорид-ионами.

Геометрия комплексов, по-видимому, представляет собой трехшпательные тригональные призмы с координационным числом Ln=9. Координационные же узлы данных комплексов имеют вид:

$[Ln_2(N_{\text{кольца}})_6(CO_{\text{карб.}})_6(C_2H_5OH)_6]^{10+}$, где Ln=Gd, Dy.

Анализ ИК-спектров бромидных соединений показал, что по типу координации с ГИНК исследованные соединения можно разбить на две группы. Термогравиметрический, кондуктометрический анализ в сочетании с данными ИК-спектроскопии показал, что по своей структуре они подразделяются на пять типов.



По способу координации с ГИНК к первой группе комплексов следует отнести комплексы, в которых координация осуществляется через азот гетероцикла и у части молекул — через кислород карбонильной группы. Подтверждением тому служат ИК-спектры бромидных комплексов лантана, самария, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия и иттербия. Полоса «амид-1», обнаруженная в свободном ГИНК при 1664 см^{-1} , смещена в низкочастотную область в перечисленных выше комплексах и образует дублет в области ~ 1660 и 1650 см^{-1} . Высокочастотная компонента вряд ли позволяет предположить возникновение связи металл-кислород карбонильной группы, тогда как низкочастотная компонента, по всей вероятности, вызвана координированием кислорода карбонильной группы у части молекул ГИНК с ионами лантаноидов. Полоса кольца, выявленная у свободного лиганда при 996 см^{-1} , сдвигается у комплексов в высокочастотную область и проявляется при 1008 и $\sim 1040 \text{ см}^{-1}$, что предполагает наличие связи металл-азот гетероцикла [1, 2].

Что касается второго типа координации у комплексов церия, празеодима, неодима и гадолиния, то полоса «амид-1» проявляется также, как и у первой группы комплексов. Что касается ν кольца, то наряду с высокочастотным сдвигом наблюдается также полоса, присущая свободному лиганду в области $990-996 \text{ см}^{-1}$, что говорит об отсутствии связи металл-азот гетероцикла у части лиганда.

Хорошая растворимость в воде и молярная электропроводность, соответствующие четырехионным электролитам ($>300 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1}$) комплексов, предполагает наличие бромид-ионов во внешней сфере.

Термогравиметрическое исследование бромидных комплексов лантана и эрбия показало, что потеря массы наблюдается при $160-170^\circ$, у гольмиевого комплекса потеря массы при 120° незначительна ($\sim 1\%$). И наконец у тербиевого комплекса при 120° потеря массы составляет $\sim 6\%$ и соответствует 1 молю спирта, который, по всей вероятности, находится во внешней сфере комплекса. Исходя из всего сказанного, можно предположить внутреннюю сферу комплекса в виде координационного узла $[\text{Ln}_2(\text{N}_{\text{гольмия}})_6(\text{CO}_{\text{карб}})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]^{6+}$, где $\text{Ln}=\text{La}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$.

Что касается комплексов самария, тербия и диспрозия, то можно предположить наличие во внешней сфере одного моля спирта только у самариевого комплекса, так как потеря массы составляет $\sim 6,7\%$ при 120° , что соответствует одному молю спирта, тогда как потеря массы у двух остальных комплексов находится в интервале $160-170^\circ$. На основе ИК-спектральных, термогравиметрических и кондуктометрических исследований приводится предполагаемый координационный узел внутренней сферы комплексов:



Два комплекса празеодима и церия содержат соответственно один и два моля спирта. Однако, если у комплекса празеодима потеря массы осуществляется при 150° , то у цериевого комплекса при 80° наблюдается потеря массы $\sim 4,5\%$, что соответствует одному молю спирта, который, по-видимому, находится во внешней сфере.

На основании проведенного анализа спектральных, термогравиметрических и кондуктометрических данных приводится предполагаемый внутрисферный координационный узел комплексов:



Исходя из того, что при температуре 120° у комплексов $\text{NdBr}_3 \cdot 4\text{ГИНК} \cdot 1,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ отщепляется $\sim 2,4\%$ спирта, что соответствует 0,5 молям, можно предположить следующий координационный узел комплекса: $[\text{Nd}_2(\text{N}_{\text{гольмия}})_6(\text{CO}_{\text{карб}})_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]^{6+}$.

Что касается соединения $\text{CdBr}_3 \cdot 3\text{ГИНК} \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, то там, по-видимому, все молекулы спирта входят во внутреннюю сферу, так как

потеря массы при нагреве наблюдается при 150°. Предполагаемый координационный узел имеет вид: $[Gd_2(N_{\text{координ}})_4(CO_{\text{координ}})_4(C_2H_5OH)_6]^{10+}$.

Исследованные термогравиметрические показали, что все полученные соединения разлагаются с последовательным удалением как молекул растворителей, так и молекул органического лиганда. У комплексов типа $LnX_3 \cdot 3\text{ГИНК} \cdot 3C_2H_5OH$, где $Ln = Ho, Er$; $X = Cl$ и Br , имеющих совершенно идентичную внутреннюю координацию, температура плавления бромидных комплексов выше, чем у хлоридных. Одновременно замечено, что температура плавления у гольмиевых комплексов (как бромидных, так и хлоридных) выше, чем у эрбиевых, что, по-видимому, объясняется различием в их кристаллографических характеристиках.

Полная идентичность в структуре комплексов обнаружена только у хлоридных и бромидных комплексов церия (соответственно типы 5 и 3), несмотря на то, что синтез и соотношения компонентов, участвующих в синтезе, были для хлоридных и бромидных комплексов практически одинаковыми. Продукты реакции хлоридных и бромидных комплексов с ГИНК отличаются своим строением и тем самым выявляют значительную роль природы галогенид-ионов в конечном типе продукта.

Проведены опыты по определению антитуберкулезной активности координационных соединений хлоридов лантаноидов с ГИНК по отношению к туберкулезным микроорганизмам. Опыты проводились *in vitro*. Использовался метод серийного разведения в полусинтетической жидкой питательной среде Школьниковой с плазмой. Были изучены соединения с общей формулой $LnCl_3 \cdot n\text{ГИНК} \cdot mC_2H_5OH$, где $Ln = La - Lu$, кроме Pm и Yb ; n — число молей ГИНК, m — число молей спирта. Контроль вели относительно чистого лиганда — ГИНК (тубазида). Тест-микробом служил лабораторный штамм туберкулезной бактерии ($H_{12}P_1$). Интенсивность роста бактерий оценивалась по четырехбалльной системе.

Установлено, что все изучаемые соединения, кроме $CeCl_3 \cdot 3\text{ГИНК} \cdot 3C_2H_5OH$ и $CeCl_3 \cdot 5\text{ГИНК} \cdot C_2H_5OH$, являются в полтора раза активнее чистого тубазида. Цериевые же комплексы в четыре раза менее активны, чем ГИНК, и поэтому не интересны для дальнейшего изучения их как антитуберкулезных препаратов.

ბ. ცინცაძე, რ. კურბანიძე, ღ. ბახაძე

ლანთანოიდების კლორიდებისა და ბრომიდების იზონიკოტინმეცავას ჰიდრაზიდთან კოორდინაციული ნაერთების კვლევა

რეზიუმე

მიღებულია და შესწავლილი ლანთანოიდების (III)-ის კლორიდული და ბრომიდული კომპლექსნაერთები იზონიკოტინმეცავას ჰიდრაზიდთან (ГИНК). მიღებული ნაერთების ზოგადი ფორმულაა: $LnX_3 \cdot n\text{ГИНК} \cdot mC_2H_5OH$, სადა $x = Cl, Br$, $Ln = La - Lu$, Pm გამოკლებით, $n = \text{ГИНК-ის მოლეკულების რიცხვი}$, m კი — სპირტის მოლეკულების რაოდენობა. ფორმულა-ქიმიური კვლევის მეოთხედის საშუალებით დადგინდა, რომ მოცემულ ლიგანდთან კოორდინაციის მიხედვით მიღებული ნაერთები იყოფა ხუთ ჯგუფად.

COORDINATED COMPOUNDS OF LANTHANOID
CHLORINES AND BROMIDES WITH HYDRAZIDE
ISONICOTINIC ACID

Summary

The coordinated compounds of lanthanoid chlorines and bromides have been obtained and investigated with hydrazide isonicotinic acid (HINA).

The obtained compounds have common formulae, as $(Ln = La-Lu, \text{ except}) LnX_3 \cdot n \cdot HINA \cdot mC_2H_5OH$, where $X = Cl, Br$, n — is the number of HINA, molecules; m — is the number of alcohol molecules. It was demonstrated, that these compounds were subdivided into five groups according to the type of coordination on the base of physico-chemical investigations.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Цивадзе А. Ю., Харитонов Ю. Я., Цинцадзе Г. В., Петриашвили Ж. Д. Координационная химия, 1975, I, 1, 525.
2. Нариманидзе А. П., Цивадзе А. Ю., Харитонов Ю. Я., Джашиашвили Т. К. Координационная химия, 1975, I, 7, 936.
3. Хакимов Х. Х., Азизов М. А. Журнал структ. химии, 1970, II, 859.
4. Pandey O. P., Sengupta S. K., Tripathi S. C, Indian Journal of Chem., 1984, 23A, 6, 530.



ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.64:547.1128

Д. У. МУРАЧАШВИЛИ, Л. М. ХАНАНАШВИЛИ, Н. И. ЦОМЯ,
В. М. КОПЫЛОВ, М. И. ШКОЛЬНИК

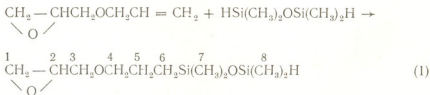
СИНТЕЗ КРЕМНИОРГАНИЧЕСКИХ АМИНОСПИРТОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИСОДЕРЖАЩЕГО ОРГАНОДИСИЛОКСАНА

Карбофункциональные кремнийорганические аминоспирты представляют интерес прежде всего с точки зрения возможности использования их в качестве поверхностно-активных веществ и промежуточных соединений для синтеза различных кремнийорганических олигомеров и полимеров [1, 2].

Одной из реакций, приводящих к образованию кремнийорганических аминоспиртов, является реакция кремнийсодержащих эпоксидов с аминами [3, 4].

С целью изучения закономерностей протекания процесса образования кремнийорганических аминоспиртов проведено исследование реакции 1-(3-глицидоксипропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана (I) с органическими аминами.

Для получения исходного соединения I нами использована реакция гидросилилирования аллилглицидного эфира тетраметилдисилоксаном в присутствии катализатора Спайера. Реакция протекает по следующей схеме:



Исследовано взаимодействие соединения I с диэтиламино, аллиламино и анилином при различных мольных соотношениях.

Взаимодействие соединения I с указанными аминами проводилось в этиловом спирте при температуре 45—50°.

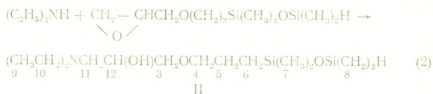
В зависимости от места разрыва связи в эпоксидном цикле возможно образование соединений как со вторичной спиртовой группой (α -присоединение), так и с первичной спиртовой группой (β -присоединение).

Полученные продукты были охарактеризованы методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ), ИК и ЯМР-спектроскопии с помощью ЯМР-спектрометра АМ-360. При измерении линии ЯМР ^{13}C использовался обычный метод получения развязанного спектра и INEPT, учитывающий с различными вариациями $J_{\text{C-H}}$ от 125 до 170 Гц. ЯМР ^{13}C



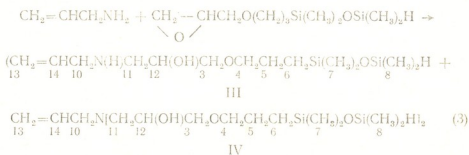
спектры не носили строго количественного характера и снимались со временем задержки 5—7 с.

Нами установлено, что взаимодействие соединения 1 с диэтиламинном происходит преимущественно с образованием продукта α-присоединения (II):



Строение соединения (II) подтверждено наличием в спектрах ЯМР ¹³C сигналов с характерными химическими сдвигами, соответствующими атомам углерода C(12) с δ=67,4, C(10) и C(11) с δ=56,4 и 47,5 м. д. соответственно (табл. 1).

Взаимодействие соединения 1 с аллиламинном проводили при мольных соотношениях исходных реагентов 1:1, 2:1 и 1:4. В связи с тем, что в молекуле исходного аллиламина имеются два подвижных атома водорода у атома азота, возможно образование продуктов моно- и диприсоединения:



Контроль за ходом реакции осуществляли методом ГЖХ на хроматографе ЛХМ-80, модель 2 (колонка 3000×4 мм, заполненная хромосорбом W, на которую нанесено 5% кремнийорганического каучука марки SE-30) (рис. 1). Было найдено, что при всех соотношениях реагентов процесс проходит практически до конца. При 4-х кратном избытке аллиламина, соединение 1 расходуется практически полностью за 2 ч., и реакция преимущественно протекает по одной группе N-H. При мольном соотношении аллиламина и соединения 1=1:1 реакция проходит за 3 ч с образованием продуктов моно- (III) и диприсоединения (IV) соответственно. При мольном соотношении соединения 1 аллиламина 2:1 наблюдается практически полное исчерпывание эпоксидной группы через 11 ч после начала реакции с образованием в основном соединения IV.

Контроль реакции между соединением 1 и аминами контролировали также по изменению концентрации эпоксидных групп в ходе реакции (рис. 2).

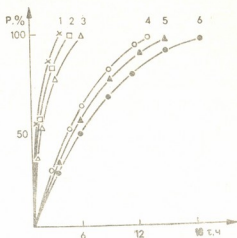


Рис. 1. Зависимость конверсии соединения 1 от времени в реакции взаимодействия соединения 1 с аллиламином при мольных соотношениях 1 : 4 (1), 1 : 1 (2) и 2 : 1 (4) соответственно, с диэтиламином при мольном соотношении 1 : 2 (3) и с анилином при мольных соотношениях 1 : 4 (5) и 2 : 1 (6) соответственно

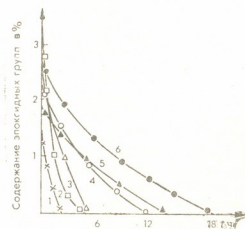
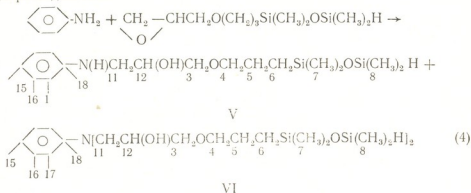


Рис. 2. Зависимость содержания эпоксидных групп в реакции взаимодействия соединения 1 с аллиламином при мольных соотношениях 1 : 4 (1), 1 : 1 (2) и 2 : 1 (4) соответственно, с диэтиламином при мольном соотношении 1 : 2 (3) и с анилином при мольных соотношениях 1 : 4 (5) и 2 : 1 (6) соответственно



В ЯМР ^{13}C спектрах соединения III и IV присутствуют сигналы, соответствующие атомам углерода C(10) и C(11) с $\delta=58,7$ и $51,8$ м.д. в соединении III и с $\delta=57,8$ и $51,7$ м.д. — в соединении IV, а также для C(12) — $\delta=69,1$ м.д. (соединение III) и $69,2$ м.д. (соединение IV). Атомам углерода C(14) и C(13) соответствуют сигналы с химическими сдвигами $116,4$ и $136,5$ м.д. для соединения III и $117,4$ и $135,7$ м.д. для соединения IV соответственно (табл. 1). Это свидетельствует о протекании реакции между соединением I и аллиламином по схеме (3).

Реакцию соединения I с анилином проводили при мольных соотношениях 1:1 и 2:1. В ходе реакции образуются продукты моно- и диприсуединения:



При мольном соотношении соединения I : анилин = 1 : 1 соединение I вступает в реакцию полностью, а анилин — на 91%. При этом образуется преимущественно продукт моноприсуединения (90%), а продукт диприсуединения образуется в количестве 10%, что указывает на большую реакционную способность одного из атомов водорода в аминной группе анилина по сравнению со второй.

Спектры ЯМР ^{13}C соединений V и VI (табл. 1) соответствуют предложенным структурам, что подтверждается появлением сигналов, соответствующих атомам углерода C(11)— $47,1$ м.д. (соединение V) и $47,2$ м.д. (соединение VI), C(12) — $69,1$ (соединение V) и $69,2$ м.д. (соединение VI).

Различие в реакционной способности атомов водорода аминной группы анилина значительно больше, чем для аллиламина. Так, при мольном соотношении исходных реагентов, соединение I : анилин и соединение I : аллиламин = 1 : 1 мольное соотношение продуктов моно- и диприсуединения в продуктах реакции после его завершения для анилина и аллиламина составляют $0,933$ и $0,067$ и $0,745$ и $0,255$ соответственно.

В общем виде взаимодействие анилина и аллиламина с соединением I можно описать как двухступенчатый процесс уравнениями (5) и (6), а диэтиламина с соединением I — как одноступенчатый, — уравнением (5):



где D — амин, F — соединение I.



Учитывая, что с анилином при мольном соотношении 1:1 и с аллиламином — при 1:4, продукт диприсоединения образуется в значительном количестве, вкладом второй стадии можно пренебречь. Поэтому данные реакции могут рассматриваться как одноступенчатые, которые описываются уравнением (5). Значения констант скоростей K в этом случае могут быть вычислены по формулам:

$$K_1 = \frac{1}{[F]_0} \cdot \frac{P\%}{100 - P\%} \quad (7)$$

(для реакции с соединением I) и

$$K_1 = \frac{\frac{100R - P}{400 - 4P}}{[D]_0 - [F]_0} \quad (8)$$

(для реакции аллиламина и диэтиламина с соединением I), где P — конверсия I в %, $[D]_0$ и $[F]_0$ — исходные концентрации аминов и соединения I соответственно, а $R = \frac{[D]_0}{[F]_0}$.

Изучение кинетики реакции при взаимодействии соединения I с аллиламином и диэтиламином по изменению содержания соединения I в реакционной смеси в ходе реакции и последующий анализ продуктов реакции в соответствии с представленными формулами показывают хорошую корреляцию экспериментальных данных с ними.

Значения K для всех рассмотренных реакций приведены в табл. 2. Сопоставление констант скоростей первой стадии показывает, что они близки между собой и несколько уменьшаются в ряду:



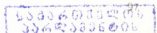
На основании мольного соотношения продуктов моно- и диприсоединения анилина к соединению I (при мольном соотношении реагентов 1:1) и аллиламина к соединению I (4:1 и 1:1) по уравнению, выведенному в соответствии с работой [6], для параллельно-последовательной двухступенчатой реакции были определены соотношения констант скоростей первой и второй стадии процесса по формулам:

$$\eta_1 = \frac{\varepsilon_\infty}{\frac{1}{x} - 1} \left[1 - e^{-\frac{1}{x}} \right]$$

$$\eta_1 = \frac{[A_1]}{[D]_0} = \frac{[F]_0}{[D]_0} \cdot \frac{m}{m+2}; \quad \varepsilon_\infty = \frac{[D]_\infty}{[D]_0} = 1 - \frac{[F]_0}{[D]_0} \cdot \frac{(m+1)}{(m+2)};$$

$$m = \frac{[A_1]_\infty}{[A_2]_\infty}, \quad x = \frac{K_1}{K_2}$$

Расчет констант K на основании значений K_1 и K_2 и соотношения скоростей реакции подтверждает, что в случае анилина значение K_2 значительно меньше, чем в случае аллиламина (табл. 2).



20332

Таблица 1

Химические сдвиги ^{13}C в ЯМР спектрах кремниорганических аминосилфтов (в м. з.)

Соединение	C^1	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}	C^{16}	C^{17}	C^{18}
I	43,8	51,0	72,2	74,6	21,4	14,6	0,43	2,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
II	—	—	74,6	73,6	23,5	12,1	0,4	2,1	12,1	56,4	47,5	67,4	—	—	—	—	—	—
III	—	—	74,7	73,6	23,6	14,2	0,1	1,4	—	58,7	51,8	69,1	116,4	136,5	—	—	—	—
IV	—	—	74,4	73,3	23,5	14,3	0,7	1,2	—	57,8	51,7	69,2	117,4	135,7	—	—	—	—
V	—	—	74,1	73,2	23,6	14,4	0,7	1,2	—	—	47,1	69,1	—	—	117,9	129,4	113,2	148,4
VI	—	—	74,3	73,3	23,5	14,5	0,7	1,2	—	—	47,2	69,2	—	—	117,8	129,4	113,4	148,5

Таблица 2

Скорости реакции, выход и молекулярные соотношения гетеродических кремниорганических аминосилфтов

Несходные соединения		Молярные соотношения исходных реагентов I : амг	Выход, %		Амг, Соединение		Скорости реакции, д/моль С, 10^{-2}		$X = \frac{K_1}{K_2}$
Соединение I	Амг		Продукт моноприсоединения	Продукт дисприсоединения	C_D	C_F	K_1	K_2	
I	Диметилсин	1 : 4	96	4	2,231	0,556	12,20	3,34	3,65
I	"	1 : 1	62	38	0,772	0,772	12,20	3,34	3,65
I	"	2 : 1	3	97	0,506	1,012	12,20	3,34	3,65
I	Дипентилсин	1 : 2	98	—	1,374	0,801	7,68	—	—
I	Амг	1 : 1	90	10	0,771	0,771	11,67	0,313	37,28
I	"	2 : 1	2	98	1,918	3,325	11,67	0,313	37,28

* Концентрация исходных реагентов (моль/л)



Химические сдвиги в ЯМР ¹H в спектрах кремнеорганических азидоспиртов (д. м. э.)

Соединение	H ¹	H ²	H ³	H ⁴	H ⁵	H ⁶	H ⁷	H ⁸	H ⁹	H ¹⁰	H ¹¹	H ¹²	H ¹³	H ¹⁴	H ¹⁵	H ¹⁶	H ¹⁷	H ¹⁸	Si H
I	2,4	2,9	3,5	3,4	1,7	0,5	0,1	0,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4,1
II	—	—	3,4	3,3	1,5	0,4	0,1	0,1	0,9	2,5	2,4	3,7	—	—	—	—	—	—	4,0
III	—	—	3,5	3,3	1,5	0,5	0,1	0,2	—	2,5	2,1	3,7	5,0	5,8	—	—	—	—	4,0
IV	—	—	3,5	3,3	1,5	0,4	0,1	0,2	—	2,5	2,0	3,8	5,1	5,8	—	—	—	—	4,2
V	—	—	3,4	3,3	1,6	0,5	0,1	0,2	—	—	3,0	3,9	—	—	7,3	6,5	7,1	6,8	4,1
VI	—	—	3,4	3,3	1,6	0,5	0,1	0,2	—	—	3,0	3,9	—	—	7,3	6,6	7,1	6,8	4,1

Таблица 4

Некоторые физико-химические свойства, молекулярные массы и выход соединений I—VI

Соединение	Т. кип., °С	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	M ₀ , Найдено Вычисл.	Найдено, Вычислено, %**								Бромное число	C-C	Формула	Выход, %
					C	H	Si	N	OH	Si-H						
I	83—83,5	1,4301	0,986	240	48,31	9,66	22,8	—	—	—	—	—	—	C ₁₀ H ₂₀ O ₂ Si ₂	80	
				248	48,38	9,67	22,57									
II	—	1,4365	0,9194	340	52,28	10,74	17,56	4,30	5,53	0,3	—	—	C ₁₁ H ₂₀ NO ₂ Si ₂	98		
				321	52,34	10,90	17,45	4,36	5,29	0,31						
III	—	1,4412	0,8501	320	51,26	10,09	18,38	4,50	5,83	0,33	50,45	8,80	C ₁₂ H ₂₀ NO ₂ Si ₂	92		
				305	51,15	10,06	18,36	4,59	5,57	0,33	50,45	8,80				
IV	—	1,4478	0,9258	540	49,85	9,87	20,41	2,51	6,38	0,37	27,6	4,63	C ₁₂ H ₂₀ NO ₂ Si ₂	97		
				533	49,91	9,95	20,25	2,53	6,14	0,37	28,98	4,65				
V	—	1,4785	0,069	360	56,21	9,09	16,26	4,10	5,28	0,28	—	—	C ₁₂ H ₂₀ NO ₂ Si ₂	90		
				341	56,30	9,09	16,42	4,11	4,99	0,29						
VI	—	1,4821	0,9986	570	52,81	9,29	19,29	2,39	6,15	0,33	—	—	C ₁₂ H ₂₀ NO ₂ Si ₂	98		
				589	52,97	9,34	19,02	2,38	5,77	0,34						

* Молекулярная масса. ** Элементный состав



В ИК-спектрах соединений II—VI отсутствуют полосы поглощения в области 3060 и 915 см^{-1} , характерные для эпоксидных групп, что указывает на их полное расхождение в ходе реакции. В то же время, в спектрах соединений II—VI появляется широкая полоса поглощения в области 3400 см^{-1} характерная для гидроксильной группы, а интенсивная полоса поглощения $2115\text{—}2120\text{ см}^{-1}$, характерная для Si-H групп, сохраняется [7].

В ЯМР ^1H спектрах соединений I—VI (табл. 3) в области сильных полей ($1,6\text{—}1,7$ м.д.) проявляются сигналы H(5) и H(6) метиленовых протонов в виде двух наложенных триплетов с соседними H(4) и H(6) метиленовыми протонами при $\delta=3,2\text{—}3,4$ и $0,4\text{—}0,6$ м.д. соответственно. В спектрах ЯМР ^1H соединений III и IV проявляются сигналы для H(13) и H(14) при $\delta=5,0$ и $5,8$ м.д. (соед. III) и $5,1$ и $5,8$ м.д. (соед. IV). Сигналы в области слабых полей ($7,0$ м.д.) для соединений V и VI принадлежат протонам ароматического кольца. Сигналы с центром при $4,0\text{—}4,1$ м.д. указывают на наличие протона Si-H в соединениях I—VI. Сигналы протонов H(1) и H(2) (соед. 1) проявляются в виде сложных мультиплетов в области $2,4$ и $2,9$ м.д. соответственно.

Некоторые физико-химические свойства, молекулярные массы, элементный состав и выход соединений I—VI приведены в таблице 4.

Таким образом, определены состав и строение продуктов реакции кремнийорганического эпоксиды с органическими аминами.

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие выводы.

В данной серии продуктов раскрытие эпоксигруппы во всех случаях произошло по α -присоединению. При наличии в молекуле амина двух атомов водорода у атома азота образуются продукты моно- и диприсоединения. Выход продуктов моно- и диприсоединения зависит от соотношения исходных реагентов и природы амина.

Рассчитаны константы скоростей K_1 и K_2 для реакций 1-(3-глицидоксипропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана с диэтиламином, аллиламином и анилином. Сопоставление констант скоростей первой стадии реакции показало, что они близки между собой и несколько уменьшаются в ряду: аллиламин $>$ анилин $>$ диэтиламин.



**სილიციუმორგანული ამინოსპირტების სინთეზი ეპოქსიდოფუნქციონალური
ორგანოდიისილოქსანის საფუძველზე**

რეზიუმე

შესწავლილია 1-(3-გლიციდოქსიპროპილ)-1, 1, 3, 3-ტეტრამეთილდიისილოქსანის ურთიერთქმედება ორგანულ ამინებთან.

სინთეზირებული სილიციუმორგანული ამინოსპირტების სპექტროსკოპული ანალიზი გვიჩვენებს, რომ ამინების ურთიერთქმედება 1-(3-გლიციდოქსიპროპილ)-1, 1, 3, 3-ტეტრამეთილდიისილოქსანთან მიმდინარეობს α -მდგომარეობაში მიერთების პროდუქტების წარმოქმნით.

გამოთვლილია 1-(3-გლიციდოქსიპროპილ)-1, 1, 3, 3-ტეტრამეთილდიისილოქსანის დიეთილამინთან, ალილამინთან და ანილინთან ურთიერთქმედების რეაქციის სიჩქარის კონსტანტები K_1 და K_2 .

D. U. MURACHASHVILI, L. M. KHANANASHVILI, N. I. TSOMAYA,
V. M. KOPILOV, M. I. SHKOLNIK

**THE SYNTHESIS OF ORGANUM-SILICON AMINOALCOHOLS
ON THE BASE OF EPOXY FUNCTIONAL DISILOXANE**

Summary

The reaction of organic amines with epoxy terminated disiloxane was investigated.

Spectroscopic studies of the resulting dimethylsiloxanes with tertiary and secondary amine endgroups show, that epoxy ring opening occurs only by α -mechanism.

The ratio constants K_1 and K_2 [of reaction 1-(3-glycidoxypropyl)-1, 1, 3, 3-tetramethyldisiloxane with diethylamine; allylamine and aniline were calculated.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Заявка 61-229384 Япония (1986).
2. Пат. 2913176 ФРГ (1980).
3. Пат. 145022 ГДР (1980).
4. Пат. 2389633 Франция (1978).
5. Johnson L. F., Jankowski W. C. Catalog of Carbon-12 NMR spectra, Wiley, New York, 1972, 96.
6. Эмануэль Н. М., Киорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1977, 399.
7. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977, 125.

UPC 547.857.7 455.057. : 577.113.6

М. О. ТАКТАКИШВИЛИ

TWO APPROACHES TO THE LARGE-SCALE SYNTHESIS OF OLIGONUCLEOTIDE DITHIOATES

The development of high yielding, rapid methods for the synthesis of DNA and RNA has been proceeding, using different synthetic approaches. The comparatively slow liquid-phase phosphotriester approach [1—7] has been used for large-scale synthesis of oligonucleotides. This approach makes possible the synthesis of pure samples of oligonucleotides in amounts sufficient for X-ray analysis, therapeutic applications and other purposes demanding the large quantities of nucleotide material.

On the other hand, for most biological investigations - those, that need far less than one optical unit amount of synthetic DNA or RNA - the small-scale, rapid solidphase approaches using phosphotriester [6, 8—22], phosphitriester (phosphoramidite) [8, 9, 23—50], or H-phosphonate [51—65] chemistry, have been shown to be efficient.

The further development of these methods has been directed recently towards creating artificial DNA analogs, bearing modifications in the sugar, in base [66—77] and in phosphate [78—80] portions of the DNA molecule. The modifications at the phosphate internucleotide linkage [78—80] are located on the extremities of DNA duplexes, being accessible to chemical reagents, solvents and proteins. Reporter groups at the other sites of DNA macromolecules, such as sugars and bases, are sterically less accessible, their function masked by intercalation. Other secondary effects, such as alteration of the backbone conformation and interference with the original structure should be considered as well.

Modifications of phosphodiester internucleotide linkages can generate such derivatives, as oligonucleotide phosphotriesters [81—84], alkyl(methyl)phosphonates [85], phosphoroamidates [86—90], alkylphosphorothioates [91], phosphorothioates [86, 92, 93] and phosphorothioamidates [91]. These analogs contain achiral center at asymmetrical phosphorus and they usually are mixtures of 2^d diastereomers. The only analog in these series, that is free from this serious disadvantage, is the dithioanalogue of DNA, with sulfur atoms bound to phosphorus at the nonbridging valences [91, 94—104]. Similar to natural DNA, it is achiral and conserves ionic character of the internucleotide linkage [78], is stable to chemical hydrolysis [101]. Unlike natural DNA, dithioates are also stable to enzymatic degradation [94—97], possess antiviral activity [105—108] and thus may be of potential therapeutic value [106—108].

Dithioat oligonucleotides can be selectively functionalised by oxidizing in the presence of alcohols or amines, or, alternatively, alkylating the deprotected DNA in order to introduce reporter groups. The polynucleotides, having

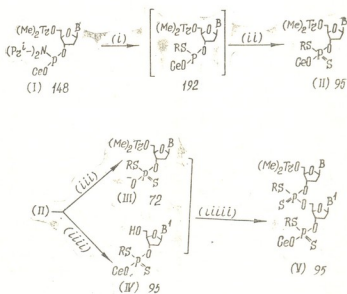
spin labels, markers, auxochromic groups (dyes), or site specific reactive groups, designed for various biophysical and biochemical applications could be obtained in this way.

All these approaches, for the synthesis of natural, non-modified DNA [1,2,8,9,23—30], have been tried out for the synthesis of the dithioate DNA; So far, H-phosphonothioat⁻ approach [91, 94] has not yet proved its efficiency. the thioamidite method [109—114] showed to be most promising for the rapid synthesis of small amounts of dithioat DNA, while the triester method [103] proved to be good for the large scale synthesis of short oligonucleotide dithioates.

In this paper we present the results of our attempt to use both these approaches for the large scale synthesis of oligonucleotide dithioates.

Prospthriester Synthesis of Phosphordithioates in Solution.

Preparation of fully protected dithioate triesters was accomplished by a modification of the published procedure. Nucleoside β -cyanoethyl-diisopropyl-



Scheme 1. Synthesis of fully protected prospthriester dithioates and dinucleotide dithioate. Schemes 1, 2, 3: $R=CH_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2-\text{Cl}$



$R^2=Ac$, $B=B^1=T$ (a); $R^2=Ac$, $B=C^{Bz}$, $B^1=T$ (b); $R^2=Bz$, $B=B^1=C^{Bz}$ (c); $R^2=CO(CH_2)_2COO-PEG$, $B=B^1=T$ (d); $R^2=$ "-----", $B=C^{Bz}$, $B^1=T$ (e); (i) 2 mmol RSH, 2 mmol tetrazole in 4 ml of CH_3CN , 40 min. (ii) 50 ml of 0.2 M S_8 solution in toluene-lutidine (9 : 1), 1 hour. (iii) Et_3N in CH_3CN (1 : 1), 2 hours. (iiii) 3% TCA in CH_2Cl_2 , 0° , 15 min. (iii) 1 mmol (IV), 1.5 mmol (III), 5 mmol TPSCl, 15 mmol NMI in 5 ml of THF, 2 hours. (iii) 2 mmol of (VI), 3 mmol of tetrazole in 6 ml of CH_3CN , 3—5 min, 10 ml 1 M S_8 solution in CS_2-Py (9 : 1), 2 hours.

amidite [1] reacts with 2,4-dichlorobenzylmercaptan in the presence of excess tetrazole to afford the β -cyanoethyl-s-benzylphosphite, which is oxidized in

situ with sulfur to afford dithioate triester monomers. The products can be purified by precipitation into pentane to afford stable white powders. (Dithioate of G was further protected at this point as its 1,2-diisobutyryloxyethylene adduct).

Detritylation is carried out using 3% TCA in methylenchloride. The product is purified by chromatography and then precipitated into pentane to give the pure 5'-OH dithioates (IV) in 90% yield. The removal of the β -cyanoethyl group was accomplished by treating the triester dithioate with a 1:1 mixture of triethylamine and acetonitrile. The reaction is complete in 1 hour. After chromatographic purification and precipitation into pentane the pure triethyl ammonium salts (III) are obtained as white powders in 75% yield. (Evaporation of triethylamine/acetonitrile affords the triethylammonium salts that are suitable for further elaboration without purification).

Triester coupling was carried out using a slight excess of (III) in THF. To a mixture of (IV) and (III) in THF was added 5 equivalents of TPSCI and 15 equivalents of N-methylimidazole (scheme 1). Reaction is monitored by tlc. After work-up and chromatographic purification yields of dimers obtained were 65 — 45%. Mmolar amounts of dimers (trimers, tetramers) were obtained in this manner.

Thioamidite solid-phase approach.

Our another attempt for the large scale synthesis of oligonucleotide dithioates was so called "solid-liquid - phase" approach [116], using the monomethylether of polyethyleneglycol as supporting polymer [116] and thio amidite chemistry for chain assembly [109—114].

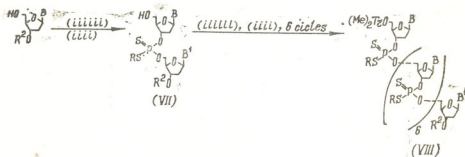
Until now the solid-phase oligonucleotide synthesis [8 — 53] was invariably carried out using insoluble high-molecular organic resins and (or) inorganic polymers as supports. In spite of its advantages, the solid-phase approach requires large excesses of reagents. Of particular significance is the fact, that the chain-elongation step isn't successfully complete, unless many-fold excess of valuable nucleotide reagent is used.

Replacing the insoluble polymers with more universal supports, such as modified cellulose [117], or PEG [116], that are insoluble in unpolar, but well soluble in polar solvents, makes it possible to preserve the advantages of solid-phase approach of purification of product, together with the possibility to perform the coupling reaction in the liquid phase with only a modest excess of reagents, thus combining the merits of both liquid — and solid-phase methods.

Here we report, that, octamer dithioates $C^{Bz}_8T(S_2)$ and $T_8(S_2)$ have been synthesized, using the solid-phase thioamidite approach. The method is very efficient and allows large-scale synthesis of pure oligonucleotides with the chain length up to 8 nucleotide long. The small scale control liquid - phase thioamidite synthesis of the same octamers was carried out in parallel (scheme 2).

It is well known, that the amidite synthesis of oligonucleotide dithioates is accompanied by formation of a number of by-products [37], so that the outcome of the desired product doesn't exceed 50—55%. This impelled us prior to the assembling of long sequences to study the reaction mixture, obtained when liquid—phase internucleotide coupling reaction is carried out to give common dimers (VII) (scheme 2).

Unexpectedly, the spectra of the reaction mixture showed absence of starting thioamidite. Though taken in 2-fold excess, it is fully expended as far as the big part of it is wasted through its conversion into by-products. So, no less than 2,5 fold excess of thioamidite is necessary for high yield of condensation.



Scheme 2. Liquid and solid-phase synthesis of octanucleotide dithioates

The additional study of the first and the second steps of the coupling reaction shows that the major product of the reaction mixture is the coupling reaction product—desired dimer dithioat (bonds at 191 ppm prior—and at 93 ppm—after sulfure oxydation). Minor signals, corresponding to some side-reaction-products have been detected and identified. The by-products are generated by the reactions of dismutation, oxygenation, hydrolysis and Arbuzov rearrangement of unstable trivalent phosphore compounds in the presence of tetrazole (scheme 3).

During the chromatographic purification of coupling reaction product most of these by-products (III, IX—XI) were isolated individually and identified by ^{31}P - and ^1H -NMR-spectra (see experimental).

5 mmol-scale control synthesis in solution of $\text{T}_8(\text{S}_2)$ (VIIIa) and $\text{C}^{\text{Bz}}\text{T}(\text{S}_2)$ (VIIIb) gave 28 and 34 A_{260} OD of octamer, that corresponds to 10% overall yield for 7-step synthesis.

The functionalisation of PEG with the 6'-O-dimethoxytrityl-3-O-succinate was carried out according to [116, 117] and gave the loading value of 154 μmol nucleoside per 1g of PEG. The capping with acetic anhydride and DMTr—acid—deprotection followed, to give functionalised PEG, ready for chain assembly.

The capping step was also excluded from the synthetic protocol as inefficient, apparently causing nothing but the darkening of the sample and creating additional difficulties to get rid of pyridine.

Detritylation is reversed by excess of released tritanol and could not be accomplished in one step procedure. After removing tritanol by precipitation of polymer in ether, the detritylation has to be repeated. Removing of T A and sulfure also required 2-fold work-up of the reaction mixture.

Chromatographic purification of PEG—oligonucleotide on silica-gel and removing of TCA by extraction with aqueous NaHCO_3 didn't work efficiently enough and was not persued. Following the general protocol [116], the octamer $\text{C}_7\text{T-PEG}(\text{S}_2)$ (VIIIb) was synthesised on 1,2 mmol scale. The

impurities (29%) as well, (such as oxygenation product of thioamidite 30 ppm, 9%) and other peaks (20%)), that could not be fully washed away and are also present in the spectra. 2-fold recrystallization of the (VIIIb) sample for NMR-spectra (in course of which 40% or the material is lost) results in lowering, shrinking of amount of soluble impurities.

Comparatively small-scale synthesis (0.1 mmol) of T_8 -PEG (S_2) (VIIIa) was carried out next, now using the 3-fold excess of thioamidite. The ^{31}P -NMR-spectra of the resulting crude PEG-bounded octamer (VIIIa) gives the following ratio: desired product and all other compounds, containing phosphorus dithioat 58,5%; by-products 27,5%; soluble impurities 13,5%. To our opinion, the balance could not be raised still higher, it really reflects the actual limit of possibilities and of resolution of PEG — supported thioamidite synthetic approach.

MATERIALS AND METHODS

^1H -NMR—and ^{31}P -NMR—spectra were recorded on a Varian Gemine 300 or a Joel 90 QX spectrophotometers in deuterated chloroform, with chloroform as internal standard (^1H —NMR), or with 85% phosphoric acid as external standard (^{31}P —NMR) This layer chromatography (tlc) was carried out on aluminium backed sheets (silicagel 60 F_{254} , 0,2 mm, Merck). The tlc plates were developed in systems: A: acetone—ethylacetate—water 10:5:1; B: 10% CH_3OH in CH_2Cl_2 . Preparative chromatography was performed by flash column chromatography on MN—kieselgel 60, 230—400mesh ASTM (Macherey Nagel, Dueren) and on Silica-gel 100 C_{18} -reverse phase (Fluka). Reverse-phase HPLC was carried out on liquid chromatograph Waters 745/745B.

Following reagents were used directly: Polyethylenglicol monomethylether 5000 (Fluka), 1H—tetrazole (sublimed, 99%) (Aldrich), sulfure (sublimed) (Merck), diethylether (anhydrous) (Mallinckrodt), 2,4 - dicylorobenzylmercaptane (Lankaster Synthesis), pirrolidine (99%), dicylocarodiimid DCC, 4-dimethylaminopyridine (99%), thiophenol (99%), carbon disulfide (anhydrous) (all reagents—Aldrich), acetonitrile for reverse-phase chromatography (HPLC—grade) (BJ Brand High Purity) (Burdock, Jackson);

Triethylamine (99%) (Aldrich) for TEAB—buffer was freshly distilled. Methylene chloride, acetonitrile, pyridine (all — Mallinckrodt) were freshly distilled over calcium hydride and degased with argon.

Deoxyribonucleotides were purchased from Aldrich. 5'-O—dimethoxytritylthymidin—3'-yl) S—(2,4—dichlorobenzyl), N,N--diisopropyl—(I)—and N,N--pirrolidinophosphorothioamidites (VI) were synthesized according to [113].

Synthesis of triester dithioat monomer—O—(5'—dimethoxytrityl nucleoside) O—(β —cyanoethyl) S—(2,4—dichlorobenzyl)phosphorodithioate (II). 2 mmol of 2,4—dichlorobenzylmercaptan (386 mg) and 2,5 mmol of tetrazole (175 mg) as solution in the minimal volume of CH_3CN were added to 1 mmol of amidite (I) in 5 ml of CH_3CN . After 1—2 min the abundant precipitate of crystalline diisopropylaminohydrate tetrazolyd falls out. After 40 min 10—fold excess of 0,01 M S_8 in toluene—lutidine (19:1) was added and the mixture was stirred for 1 hour.

The general work-up followed: the mixture was taken up in 100 ml ethyl acetate, washed with aqueous NaHCO_3 and brine, evaporated, coevapora-

ted twice with ethanol and toluene and purified by the silica-gel chromatography, eluting the triester monomer (II) with 2–3% CH₃OH in CH₂Cl₂.

ce-Deprotection was carried out according to [103].

O-Thymidine-3'-y)O—(β-cyanethyl) S—(2,4 - dichlorobenzyl) phosphorodithioate (IVa), R_f 0,45 (system B), NMR (CDCl₃): δ, 94.386; δ_H 10,098 (s, 1H, HN-3), 7.495 (s, 1H, H-6), 7.374–7.168 (3H, arom), 6.157 (t, J=6.75 Hz, 1H, H-1'), 5.277 (1H, H-3') 4.227–4.048 (1+ +3×2H, H-4', SCH₂, POCH₂, OCH₂CH₂CN), 3.801 (br s, 2H, H-5'), 2.717 (t J=4.95 Hz, 2H, CH₂CN), 2.386–2.332 (2H, H-2'). 1.810 (s, 3 H, CH₃).

Triester coupling reaction. 1.5 mmol of P-component (mono- or oligonucleotide dithioat triester) was dissolved in 10-fold amount of Et₃N—CH₃CN (1:1). After 2 hours (tlc control of completeness of ce-group removal) the mixture was evaporated with CH₂Cl₂ or THF to remove Et₃N. 1 mmol of OH-component was added and the mixture was made anhydrous by 2-fold evaporation with CH₂Cl₂ or THF. 3 mmol of TPSCI (900 mg) and 6 mmol of NMI (500 mg), dissolved in minimal volume of THF were added. The volume of reaction mixture should be reduced by evaporation, it necessary, to obtain sirup-thick consistency. After 2 hours (tlc control of completeness of coupling) the mixture was quenched with equal volume of Py—H₂O (1:1). After 15 min (or 1 hour for G-containing oligonucleotides) the mixture was worked up as for the triester monomer synthesis. Oligonucleotide dithioates were purified by silica-gel column chromatography eluting dimers—tetramers with 3–8% CH₃OH in CH₂Cl₂.

Thioamidite coupling reaction (chain elongation procedure) for the liquid-phase—(or PEG-supported solid-phase) synthesis [94–96, 99, 113, 114]. HO-component of coupling reaction (3'-protected mononucleotide, —oligonucleotide— or PEG-oligonucleotide dithioate) was dried by evaporation with CN₂Cl₂ or CH₃CN. 3-fold excess of tetrazole, dissolved in CH₃CN, was added and the mixture was evaporated to dryness. Separately, 2-fold excess (for solution synthesis)—or 3-fold excess (for solid-phase synthesis) of thioamidite (VI) was dissolved in the minimum volume of CH₃CN and as one portion was added to the dry mixture, without stirring it. The reaction mixture was stirred then, until OH-component and catalyst were fully dissolved, stirred additionally 3 min (for liquid-phase synthesis)— or 5 min (for solid-phase synthesis) to make sure the coupling is complete.

Such sequence of reagents mixing is principal, as it ensures constant many-fold excess of the thioamidite in course of the coupling reaction.

10-fold excess of sulfure, as saturated solution in Py-CS₂ was added and the reaction was left overnight. The usual [99, 113] work-up followed (it is: replace the solvent with ethylacetate, filter free from sulfure and purify through silica-gel chromatography). The yields of the coupling reaction after purification are 60–70% (for (Me)₂Tr—dimeis (VII)) and 50–60% (for longer (Me)₂Tr—oligonucleotides). Further purification for these compounds was done after the detiitylation.

For the PEG-supported synthesis the reaction mixture was worked-up differently. As far as it could not be evaporated in vacuo without darkening, excess of sulfure could not be removed by one-step work-up. So, the mixture was filtered free from undissolved part of total sulfure, precipitated in 10–15-fold excess of anhydrous cold diethyl ether [116], taken up in ethyl ace-



tate, filtered free from sulfure, reprecipitated in ether and dried 5 min in vacuo, to give pure product (tlc control gives the only spot with $R_f = 0.45$ (system A) or $R_f = 0.3$ (system B), developing orange upon spraying with acid) with 95% yield (yield is estimated by the weight of the dry sample); according to the tritanol test the yield is higher, than 100%).

Detritylation was carried out with the 5-fold excess of TCA as 3% solution in anhydrous CH_2Cl_2 , 15 min at 0° [116]. The liquid-phase synthesis intermediates were than worked-up as in [103].

The PEG — oligonucleotide detritylation mixture was precipitated in ethyl ether, precipitate taken up in anhydrous CH_2Cl_2 and detritylation-precipitation was repeated (the precipitate is extensively washed free from TrOH and TCA, until no more orange is visible) to give the pure product with $R_f = 0$ (system A) and $R_f = 0.3$ (system B) that is no more orange upon acid spraying. (Can be developed as blue-brown upon spraying with mixture of phenol - conc. H_2SO_4 —ethanol (2 : 2 : 96)).

O—(3'-O—Acetylthymidine—5'-yl) O—thymidine—3'-yl) S—(2,4-dichlorobenzyl)phosphorodithioate (VIIa), $R_f = 0.45$ (system B). 60%, NMR ($CDCl_3$) δ_p 96.709, 95.565; δ_n 10.147 and 10.0 (2x s, 2x 1H, HN—3), 7.514 and 7.364 (2x s, 2x 1H, 6—H), 7.331—7.163 (3H, arom), 6.276 and 6.267 (2x t, $J = 1.5$ Hz, 2x 1H, H—1') 5.245 t, $J = 5.5$ Hz, 1H, H—3') and 4.990 (d, $J = 25$ Hz, 1H, H—3'), 4.202 (2x 2H, H—4' and $POCH_2$ —5'), 4.148 (2H, SCH_2), 3.828 (2H, $HOCH_2$ —5'), 2.361—2.350 (br s, 2x 2H, H—2') 2.065 (s, 3H, CH_3CO), 1.875 and 1.814 (2x 2H, CH_2).

O—(3'-Acetylthymidine—5'-yl) O—(4-N-benzoylcytidine—3'-yl) S—(2,4-dichlorobenzyl)phosphorodithioate (VIIb), $R_f = 0.45$ (system B) 60%, NMR ($CDCl_3$): δ_p 95.40, 93.95; δ_n 7.60 (s, 2x 1H, H_i —6 7.41 and 7.16 (2 d, $J = 4$ Hz, 2x 1H, H—5 and H—6 C^{Bz}), 7.38 7.19 (8H, aril), 6.19 (2x q, $J = 10$ Hz; 8Hz; 2x 1H, H—1'), 5.28 (t, $J = 8$ Hz, 1H, H—3') and 5.04 (2x d, $J_1 = 25$ Hz, $J_2 = 8$ Hz, 1H, H—3'), 4.22 (s, 2H, SCH_2), 4.18—4.11 (2x 2H, H—4' and $POCH_2$ —5'), 3.83 (2H, $HOCH_2$ —5'), 2.57 and 2.35 (2x m, 2x 2H, H—2'), 1.88 (s, 3H, CH_3CO), 1.83 (s, 3H, CH_3 —5). Impurity: 5% Et_3N : 2.65 (q, $J = 10$ Hz, 2H, NCH_2), 0.84 (t, $J = 10$ Hz, 3H, CH_3).

O—(4-N, 3'-O-Dibenzoylcytidine—5'-yl) O—(4-benzoylcytidine—3'-yl) S—(2,4-dichlorobenzyl)phosphorodithioate (VIIc), $R_f = 0.5$ (system B), 50%, NMR ($CDCl_3$): δ_p 95.64, 94.37; δ_n 10.23 (s, 2x 1H, CONH) 7.49 and 7.20 (2x d, 2x 2H, H—5 and H—6), 7.33—7.03 (18H, aril) 6.27 and 6.17 (2t, $J = 7$ Hz, 2x 1H, H—1'), 5.25 and 5.10 (2x 1H, H—3'), 4.27 (s, 2H, SCH_2), 4.22—4.13 (2x 2H, H—4' and $POCH_2$ —5'), 3.45 (2H, $HOCH_2$ —5'), 2.55—2.35 (2x 2H, H—2').

No data for oligonucleotide dithioates, higher, longer than dimers, are given here.

The main by-products (IXb—XI after detritylation) :

O—(4-N-Benzoylcytidine) 6—(2,4-dichlorobenzyl) NN-pyrrolidinophosphorothioate (IIVb), $R_f = 0.55$ (system B), NMR ($CDCl_3$): δ_p 31.69 31.496; δ_n 8.47 and 7.08 (2x d, 2x 1H, H—5 and H—6), 7.85 (d, 2H, H—1 and H—6 Bz), 7.39 (2 H, H—3 and H—5 Bz), 7.51—7.30 (4H, arom), 6.23 (t, 1H, H—1'), 5.23 (br s, 1H, H—3'), 4.24



(d, 1H, H-4'), 2.96 (2H, SCH₂), 3.88 (br s, 2H, H-5'), 3.05 (br s, 4H, NCH₂ pyrrolidine), 2.67 and 2.28 (2 m, 2H, H-2'), 1.34 (t, 4H, NCH₂ pyrrolidine).

O-(4-N-Benzoylcytidine-3'-yl) bis-S-(2,4-dichlorobenzyl)phosphorotrithioat (Xb), R_f = 0.7, NMR (CDCl₃): δ_p 109.563; δ_n 8.36 and 6.83 (2×d, J=10 Hz, 2×1H, H-5 and H-6), 7.91 (d, J=10 Hz, 2H, H-2 and H-6, Bz), 4.44 (t, J=10 Hz, 2H, H-3 and H-5 Bz) 7.52-7.15 (7H, arom), 6.18 (t, J=8 Hz, 1H, H-1'), 5.37 (2×d, J₁=15 Hz, J₂=5 Hz, 1H, H-3'), 4.28 (br s, 1H, H-4'), 4.10 and 4.05 (2×s, 2 2H, SCH₂), 3.88 (q, J=10 Hz, 2H, H-5'), 2.65 and 2.30 (m×2, 2H, H-2'). Impurities: 2-3% pyrrolidine or 2-3% Et₃N.

Tripyrrolidinophosphorothioat (C₄H₅N)₃PS, R_f 0.75 (system B), NMR (CDCl₃): δ_p 64.472; δ_n 3.954-3.751 (q, J=6.3 Hz, 4H, NCH₂), 2.143-2.081 and 2.019-1.956 (2 q, J₂₋₃=18 Hz, J₂₋₁=6.3 Hz, 4H, NCH₂CH₂).

Compound with R_f 0.65 (system B). Could be O-thymidine-3'-yl (2,4-dichlorobenzyl) NN-pyrrolidinophosphorothioat (XIb) (Arbuzov rearrangement product [113]. NMR (CDCl₃): δ_p 89.979; Not adequately pure for ¹H-NMR.

Deprotection and purification.

Octamer dithioates, obtained through liquid-phase approach were deprotected according to [114].

Cleavage of oligonucleotide dithioate from polymer support. After the last coupling PEG-oligonucleotide dithioates (VIII d,e) were cleaved from PEG-support, prior to full deprotection. (VIII d,e) were stirred at 0° with 3-fold excess of 1M NaOH aqueous-ethanolic solution. No accompanying lost, cleavage, removal of N-benzoyl or S-dichlorobenzyl protecting groups (with following monothioat diester formation) was observed in these conditions. After 10 min tlc showed that (Me)₂Tr-containing spot (R_f O in system A) shifted from the start, to give a new major spot with R_f 0.3-0.4, corresponding to the crude octanucleotide dithioat. The spot for PEG remains at start and is no more developed orange upon acid spraying.

The alkali is cautiously neutralized with the glacial CH₃COOH (taking care not to remove (Me)₂Tr-group) and, without further work-up, applied (on the silica-gel chromatographic column. The product was eluted with 8-10% CH₃OH in CH₂Cl₂. Following amounts of octamers were isolated: (Me)₂TrC₇^{Br}T(6₂), 1.2 mmol scale synthesis) 512 mg (14% overall yield). (Me)₂TrT₈(S₂), (0.1 mmol scale synthesis) 48.5 mg (19% overall yield).

Removal of S-dichlorobenzyl- and heterocyclic base-protecting groups [114]. Octenucleotide was dissolved in 10-fold volume of the mixture: thiophenol-Et₃N-dioxane (1:2:2). After 2 hours the reaction mixture was precipitated into 10-fold volume of hexane, centrifugated and reprecipitated. The resulting solid was almost free from thiophenol.

(Me)₂TrC₇^{Br}T(S₂)⁷⁻ sample was than dissolved in 10-fold volume of conc. aqueous NH₃ (29%, d=0.88) and heated for 6 hours at 55°.

The homogeneity of crude oligonucleotide dithioates was controlled by HPLC on reverse phase C₁₈ (Fig. 1).

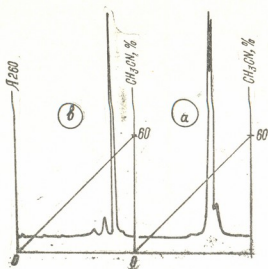


Fig. 1. Reversed-phase HPLC of octamers: $(Me)_2TrT_8(S_2)^{-7}$ (a), $(Me)_2TrC_7T(S_2)^{-7}$ (b) and $HOT_8(S_2)^{-7}$ (c) on the column Partisel P x S 10/25 PAC C-18 Watman, in the gradient of concentration of CH_3CN in 0.1 M triethylammonium acetate (TAA), pH 7.9; 0.1 M TAA—95% CH_3CN in 0.1 M TAA.

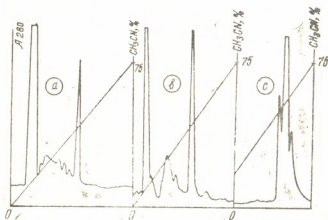


Fig. 2. Reversed-phase HPLC of octamers after preparative chromatographic purification: $(Me)_2TrT_8(S_2)^{-7}$ (a) and $HOT_8(S_2)^{-7}$ (b) on the same column, in the gradient of concentration of CH_3CN in 0.1 M TAA, pH 7.5; 0.1 M TAA—60% CH_3CN in TAA.

100 OD of each crude octamer was taken for final purification by the reverse-phase preparative chromatography. The column was prepared by suspending 10 g of silica-gel C_{18} in 20 ml CH_3CN , degasing, pouring the mixture into the glass column and flushing, using low air pressure, by 10-fold volume of 0.1 M TEAB, pH 8.5. The octamer sample, as solution in 0.1 M TEAB, was applied to the column and eluted with step-gradient: 0.1 M TEAB; 0—60% CH_3CN in 0.1 M TEAB. (After chromatography is over, the column can be regenerated washing it with 5-fold volume of CH_3CN) (Fig. 2).

The samples were detritylated by dissolving in 80% aqueous CH_3COOH (30 min), followed by evaporation to dryness, or neutralization with aqueous

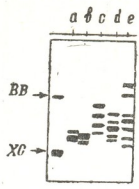


Fig. 3. UV shadowing photograph of electrophoresis on 20% polyacrilamide/7M urea gel of octamers. Lanes: $\text{HOT}_8(\text{S}_2)^{-7}$ (a), $(\text{Me})_2\text{TrT}_8(\text{S}_2)^{-7}$ (b); (c—e) etalon-control samples of deca — and hexadecanucleotide dithioates: $(\text{Me})_2\text{TrT}_{10}(\text{S}_2)^{-9}$ (c), $(\text{Me})_2\text{TrN}_{10}(\text{S}_2)^{-9}$ (d) and $(\text{Me})_2\text{TrT}_{16}(\text{S}_2)^{-15}$ (e).

NH_4 , than twice extracted with ethyl ether and once again purified by reverse-phase preparative chromatography (Fig. 2).

The homogeneity of octanucleotide dithioates was additionally controlled by electrophoresis in 20% polyacrilamide gel (PAGE) (Fig. 3).

Iv. Javakhishvili Tbilisi State University

ა. თაყაიკიშვილი

ორი მიღგომა ოლიგონუკლეოტიდ დითიოატების დიდმასშტაბიანი პრეპარატული სინთეზის მიმართ

რ ე ზ ე მ ე

სამეთერული თხევადფაზური მეთოდის გამოყენებით მოლური რიგის მასშტაბებით მიღებულია სრულად დაცული დიმერ-ტეტრამერული ნუკლეოტიდ-დითიოატური ბლოკები და 0,1 მმოლის მასშტაბით — ოქტამერ დითიოატები. მეორეს მხრივ, „თხევადი მყარი ფაზის“ მეთოდით, ე. ი. პოლიმერულ სარჩულად არაპოლარულ გამხსნელებში უხსნადი, მაგრამ პოლარულ გამხსნელებში კარგად ხსნადი პოლიმერის — ეთილენგლიკოლის მონომეთილეთერის გამოყენებით — განხორციელებულია $\text{T}_8(\text{S}_2)$ და $\text{C}_7\text{T}(\text{S}_2)$ ოქტანუკლეოტიდ დითიოატების პრეპარატული სინთეზი, ეს უკანასკნელიც, შესაბამისად, 0,02 და 0,1 მმოლის მასშტაბით.



შემუშავებულია მყარფაზური სინთეზით მიღებული ნედლი ოლიგონუკლეოტიდ-დიითიოატების გაწმენდის ახალი მეთოდი. მრავალაფეხურიანი ოლიგონუკლეოტიდური სინთეზის პროდუქტი სინთეზის მსგელობაში ნუკლეოტიდების ფუნქციონალური ჯგუფების დასაცავად გამოყენებული მახლოკირებელი ჯგუფების ცვლის გარეშე, ჯერ მოხლეჩილია სარჩულიდან 1 მ NaOH-ის მოქმედებით და გასუფთავებულია ადსორბციულა ქრომატოგრაფიით სილიკაგელზე. შემდეგ თიოფენოლის მოქმედებით მოხლეჩილია ნუკლეოტიდშირის ფოსფორდიითიოატის მახლოკირებელი დიქლორბენზილის ჯგუფი (5'—(Me₂)Tr-ჯგუფს სურვილისამებრ მოხლეჩილია ან დატოვებულია გაწმენდის უკანასკნელ ეტაპამდე) და გასუფთავებულია შექცევადფაზური ქრომატოგრაფიით C₁₈ სილიკაგელზე. შემუშავებული მეთოდი არ თხოულობს C₁₈ თხევადი ფაზის სარჩულის (მყარი ფაზის) დამატებით მეშორებას, ქრომატოგრაფიული სვეტის დატენვის ქარხნულ პირობებს, მაღალ წნევას. ელუცია მოხდა აცეტონიტრილის კონცენტრაციის გრადიენტით 0,1 მ TEAB-ტეტრაეთილამონიუმის ბიკარბონატის ბუფერულ ხსნარში, pH 8,0. 100 გ სილიკაგელით დატვირთულ სვეტში ერთ შეყვანაზე შესაძლებელია 50 მგ ოლიგონუკლეოტიდ დიითიოატის გაწმენდა.

M. O. ТАКТАКИШВИЛИ

**ДВА ПОДХОДА К ШИРОКОМАСШТАБНОМУ СИНТЕЗУ
ОЛИГОНУКЛЕОТИД ДИТИОАТОВ**

Резюме

Используя триэфирный жидкофазный метод, синтезированы полностью защищенные димерные-тетрамерные нуклеотид дитиоатные блоки (в ммольных количествах) и октамерные дитиоаты (на загрузках порядка 0,1 ммоль). Осуществлен препаративный синтез октануклеотид дитиоатов T₈(S₂) и C₇T(S₂) в масштабах соответственно 0,02 и 0,1 ммоль методом «жидкой твердой фазы», т. е. используя в качестве полимера-носителя нерастворимый в неполярных, но хорошо растворимый в полярных растворителях монометилловый эфир полиэтиленгликоля.

Разработан и предложен новый метод очистки олигонуклеотид дитиоатов, синтезированных твердофазным методом. Действием 1 M NaOH последний сначала отщепили от полимера-носителя (защитные группы, блокирующие функциональные группы нуклеотидов в ходе синтеза, при этом сохраняются нетронутыми) и очистили адсорбци-



онной хроматографией на силикагеле. Затем, действием тиофенола удалили дихлорбензильную защиту межнуклеотидного фосфодитиоата (5'-(Me)₂Tg-защиту удаляют или же сохраняют до последнего этапа очистки) и очистили препаративной обращенно-фазовой хроматографией на силикагеле С₁₈ на обычной незаподской хроматографической колонке, набиваемой без использования высокого давления и меширования носителя. Элюирование осуществили градиентом концентрации ацетонитрила в 0,1 М ТЭАБ, рН 8,0. В один прием на колонке со 100 г силикагеля можно очистить до 50 мг октануклеотид дитиоата.

Л И Т Е Р А Т У Р А — REFERENCES

1. Itakura K., Rossi J. J., Wallace R. B. *Ann. Rev. Biochem.*, 1984, 53, 323—327.
2. Narang S. A. *Tetrahedron.*, 1983, 39 1, 3—6.
3. Stawinski J., Hozumi T., Narang S. A., Bihl C. P., Wu R. *Nucleic Acids Res.*, 1977, 4, 2, 353—371.
4. Van Boom J. H. *Heterocycles.*, 1977, 7, '197—1202.
5. Reese C. B. *Tetrahedron.*, 1978, 34, 14, 3143—3153.
6. Pfeleiderer W., Schwarz M., -Schirmeister H. *Chem. Sr.*, 1986, 26, 147—154.
7. Narang S. A., Hsiung H. M., Brouseau R. *Meth. Enzymol.*, 1975, 68, 90—98.
8. Gait M. J. *Oligonucleotide synthesis, a practical approach.* Oxford: IRL Press, 1984, 75—77.
9. Gait M. J., Matthes H. W. D., Singh M., Sproat B. S., Titmus R. G. *Chemical and Enzymatic Synthesis of Gene Fragments* (Eds. Gassen H. G., Lang A.) Verlag Chemie, 1982, 1—42.
10. Matsuzaki J., Hotada H., Sekine M., Hata Ts. *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 48, 5645—5648.
11. Hotada H., Wada T., Sekine M., Hata Ts. *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 14, 1681—1684.
12. Kamaike K., Hasegawa Y., Ishido Y. *Tetrahedron Lett.*, 1988, 29, 6, 647—650.
13. Duckworth M. L., Gait M. J., Goelet P., Hong G. F., Singh M., Titmas R. C. *Nucleic Acids Res.*, 1981, 9, 9, 1691—1699.
14. Ito H., Ike Y., Itakura K. *Nucleic Acids Res.*, 1982, 10, 4, 1755 — 1768.
15. Efimov V. A., Reverdatto S. V., Chakhmakhcheva O. G. *Nucleic Acids Res.*, 1982, 10, 15, 6675—6683.
16. Efimov V. A., Chakhmakhcheva O. G., Ovchinnikov Y. A. *Nucleic Acids Res.*, 1985, 13, 8, 3651—3665.
17. Froehler B. C., Matteucci M. D. *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 1, 278—284.
18. Sproat B. S., Rider P., Beiger B. *Nucleic Acids Res.*, 1986, 14, 4, 1811—1823.
19. Sekine M., Hata Ts. *J. Org. Chem.*, 1987, 52, 3, 946—951.
20. Tanaka T., Orita M., Uesugi S., Ikehara M. *Tetrahedron.*, 1988, 44, 14, 4133—4138.
21. Pohet S., Huynh-Dinh T., Igollet J. *Tetrahedron.*, 1987, 43, 15, 3481—3490.
22. Sproat B. S., Brown D. M. *Nucleic Acids Res.*, 1985, 13, 8, 2979—2987.
23. Ogilvie K. K., Nemer M. J. *Tetrahedron Lett.*, 1980, 21, 39, 4159—4162.
24. Matteucci M. D., Caruthers M. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 9, 3185—3188.
25. McBride L. J., Caruthers M. H. *Tetrahedron Lett.*, 1983, 24, 2, 241—249.
26. Caruthers M. H., Beaucage S. L., Becker C., Efcavitch J. W., Fisher E. F., Galluppi G., Goldman R. A., deHa-



seth P. L., Martin F., Matteucci M. D., Stawinsky Genetic Engineering (Eds. Setlow. J., Hollaender A.) New York: Plenum Press, 1984, 4, 1-17.

27. Carutheri M. H. Chemical and Enzymatic Synthesis of Gene Fragments, A Laboratory Manual (Eds. Gassen H. G., Lang A.) Verlag - Chemie, Weinheim, Federal Republic of Germany, 1982, 72-79.

28. Seliger H., Klein S., Nara ng C., Seeman-Preisling B., Eiband J., Hauer N. Chemical and Enzymatic Synthesis of Gene Fragments, A Laboratory manual (Eds. Gassen H. G., Lang A.) Verlag - Chemie, Weinheim, Federal Republic of Germany. 81-96, 1982.

29. Winnacker E., Dörper T. Chemical and Enzymatic Synthesis of Gene fragments, A Laboratory Manual (Eds. Gassen H. G., Lang A.) Verlag - Chemie, Weinheim, Federal Republic of Germany. 1982, 101-113.

30. Barone A. D., Tang J. Y., Caruthers M. H. Nucl. Acids Res., 1984, 12, 10, 4051-4061.

31. Beaucage S. L. Tetrahedron Lett., 1984, 25, 4, 375-378.

32. Jager A., Engels J. Tetrahedron Lett., 1984, 25, 12, 1437-1540.

33. Lee H. J., Moon S. H. Chem. Lett., 1984, 1229-1234.

34. Fourrey J. L., Varenne J. Tetrahedron Lett., 1984 24, 16, 1963-1966, ibid.1984, 25, 4511-4514.

35. Sinha N. D., Biernat J., McManus J., Koster H. Nucl. Acids Res., 1984, 12, 10, 4539-4546.

36. Nielson J., Marugg J. E., Van Boom J. H., Honnens J., Taagaard M., Dahl O. J. Chem. Res., 1986, 26-34.

37. Beaucage S. L., Garuthers M. H. Tetrahedron Lett., 1981, 22, 15 1859-1862.

38. Mc Bride L. J., Caruthers M. H. Tetrahedron Lett., 1983, 24, 2, 149-148.

39. Sinha N. D., Bierant J., Köster H. Tetrahedron Lett., 1983, 24, 49, 5843-5846.

40. Adam S. P., Kavka K. S., Wykes E. J., Holder S. B., Guluppi G. R. J. Am. Chem. Soc., 1983, 105, 3, 661-669.

42. Döper T., Winnacker E. L. Nucl. Acids Res., 1983, 11, 6, 2575-2582.

42. Marugg J. E., Dreef C. E., van der Marel, van Boom J. H. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. 1984, 103, 97-106.

43. Tanaka T., Tamatsukuri S., Ikehara M. Nucl. Acids Res., 1986, 14, 14, 6265-6269.

44. Caruthers M. H., Dellinger D., Prosser K., Barone A. D., Dubendoff J. W., Kiercek R., Rosendahl M. Chem. Ser., 1986, 222, 25-30.

45. Matteucci M. D., Caruthers M. H. J. Am. Chem. Soc., 1981, 103, 11, 3185-3190.

46. Tanaka T., Letsinger H. I. Nucl. Acids Res., 1982, 10, 7, 3249-3255.

47. Dorper T., Winnacker E. L. Nucl. Acids Res., 1983, 11, 6, 2575-2583.

48. Sinha N. D., Biernat J., McManus J., Köster H. Nucl. Acids Res., 1984, 12, 10, 4538-4544.

49. Tanaka T., Fujino, Tamatsukuri S., Ikehara M. Chem. Pharm. Bull., 1986, 34, 4126-4135.

50. Smith L. M., Kaiser K. J., Senders Z. Z., Hood L. E. Methods in Enzymology. Recombinant DNA. part F. (Eds. Wu R.), New York: 1987, 155, 260-301.

51. Marugg J. E., Tromp M., Kuyll-Yeheskiely E., Vander-martel G. A., van Boom J. H. Tetrahedron Lett., 1986, 27, 23, 2661-2664.

52. Gareg P. J., Lindh I., Redberg T., Stawinski J., Stromberg R. Tetrahedron Lett., 1986, 27, 36, 4051-4054., ibid. 1, 55-59.

53. Froehler B. C. Matteucci M. D. Tetrahedron Lett., 1986, 27, 5, 469-472.

54. Andrus A., Efcavitch J. W., McBride L. J., Giusti B. Tetrahedron Lett., 1982, 29, 8, 861-864.



55. Froehler B. C., Ng P. G., Matteucci M. D. Nucl. Acids Res., 1986, 14, 12, 5399-5407.
56. Garegg P. J., Regberg T., Stawinski J., Stromberg R. Nucleosides and Nucleotides, 1987, 6, 3, 655-662.
57. de Vroom E., Spierenburg M. L., Dreef C. E., Van der Martel G. A., van Boom J. H. Recl. Trav. Chim. Pays-Bas., 1987, 105, 65-66.
58. Eadie I. S., Davidson D. S. Nucl. Acids Res., 1987, 15, 18, 8333-8349.
59. Sekine M., Narui S., Hata Ts. Tetrahedron Lett., 1988, 29, 9, 1037-1040.
60. Garegg P. J., Regberg T., Stawinski J., Strömberg R. Chem. Scr., 1985, 25, 280-285., *ibid.* 1986, 26, 59-68.
61. Garegg P. J., Stawinski J., Stromberg R. Org. Chem., 1987, 52, 1, 241-258.
62. Wada T., Hotoda H., Sekine M., Hata Ts. Tetrahedron Lett., 1988, 29, 33, 4143-4146.
63. Tanaka T., Tamatsukiri S., Ikehara M. Nucl. Acids Res., 1987, 16, 7235-7248.
64. Gaffney B. L., Jones N. A. Tetrahedron Lett., 1988, 29, 22, 2619-1622.
65. Barone A. D., Tang J. Y. Caruthers M. H. Nucl. Acids Res., 1984, 12, 9, 4031-4070.
66. Dwyer-Hallquist P., Kezdy F. J., Agrawal K. L. Biochemistry, 1982, 21, 19, 4393-4700.
67. Jiriony J., Wood S. G., Ubasawa A. Nucl. Acids Res., 1986, 14, 16, 6579-6590.
68. Ono A., Sato M., Ohtani Y., Ueda T. Nucl. Acids Res., 1984, 12, 23, 8939-8949.
69. Ono A., Ueda T. Nucl. Acids Res., 1987, 15, 7, 3855-3878.
70. Ono A., Ueda T. Nucl. Acids Res., 1987, 15, 1, 219-232.
71. Bodnar J. W., Zempsky W., Warder E., Bergson C., Ward D. G. J. Biol. Chem., 1983, 258, 24, 1526-15213.
72. De Clercq E., Descamps J., Ogata M., Shigeta S. Antimicrob Ag. Chemother., 1982, 12, 33-38.
73. De Clercq E. Anticancer Res., 1986, 6, 549-556c
74. Allaudeen H. S., Chen Ming S., Lee J. J., De Clercq E., Prusoff W. H. J. Biol. Chem., 1982, 257, 2, 603-606.
75. Woodbury C. P., Hagenbuchle O., Von Hippel F. H. J. Biol. Chem., 1980, 225, 11532-11546.
76. McClarin J. A., Fredeuicka, Wang Bi-Cheng, Greene P. Science. 1985, 234, 1523-1541.
77. Seela F., Kehne A. Biochemistry. 1987, 28, 8, 2232-2238.
78. Caruthers M. H. Oligonucleotides: Antisense Inhibitors of Gene Expression. Topics in Molecular and Structural Biology (Ed. Cohen J. S.) London: MacMillan Press, 1989, 12, 7-24.
79. Nielsen J., Caruthers M. H. J. Am. Chem. Soc., 1988, 110, 17, 6175-6279.
80. Eritja R., Smirnov V., Caruthers M. H. Tetrahedron., 1990, 46, 8, 721-725.
81. Miller P. S., Chandarsegaran S., Dru D., Pulford S. W., Kan L. S. Biochemistry. 1982, 21, 22, 5468-5472.
82. Stec W. J., Egan W., Byrd R. A., Philips L. R., Gallo K. A. J. Org. Chem., 1985, 50, 11, 3908-3812.
83. Letsinger R. L., Bach S. A., Eadie J. S. Nucl. Acids Res., 1986, 14, 14, 3487-3490.
84. Letsinger R. L., Proc R. A. Welch Found Chem. Res., 1985, 29, 459-462.
85. Agris C. H., Blake K. R., Miller P. S., Rerdy M. P., Ts'ao P. O. P. Biochemistry. 1985, 25, 22, 6268-6273.
86. Nemer M. J., Ogilvie K. K. Tetrahedron Lett., 1980, 21, 38, 4144-4149.



87. Koziolkiewicz M., Uznanski B., Stec W. J., Zon G. G. *mica Scriptae* 1986, 26, 251-253.
88. Froehner B. C. *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 49, 5565-5571.
89. Jäger A., Levy M. J., Hecht S. A. *Biochemistry*. 1988, 27, 38 7237-7240.
90. Letsinger R. L., Singman C. N., Hestand G., Salunkhe M. J. *Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 13, 4470-4472.
91. Brill W. K. D., Yau E. K., Caruthers M. H. *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 48, 6621-6627.
92. Eckstein F. *Tetrahedron Lett.*, 1967, 7, 11, 1157-1161.
93. Stec W. J., Zon G., Egan W., Stec B. J. *Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 19, 6077-6080.
94. Nielsen J., Brill W. K. D., Caruthers M. H. *Tetrahedron Lett.*, 1988, 29, 27, 2991-2995.
95. Brill W. K. D., Nielsen J., Caruthers M. H. *Tetrahedron Lett.*, 1988, 29, 27, 5517-5522.
96. Grandas A., Marshall W., Nielsen J., Caruthers M. H. *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 5, 543-545.
97. Farschtschi N., Gorenstein D. G. *Tetrahedron Lett.*, 1988, 29, 65, 6843-6845.
98. Stawinski J., Thelin M., Zain R. *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 19, 2157-2159.
99. Dahl B. H., Bjergärde A., Sommer V. B., Dahl O. *Acta Chem. Scand.*, 1989, 43, 896-992.
100. Dahl B. H., Bjergärde K., Sommer V. B., Dahl O. *Nucleosides and Nucleotides*. 1989, 8, 9, 1023-105.
101. Porritt G. M., Reese C. B. *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 42, 4713-4715.
102. Porritt G. M., Reese C. C. *Tetrahedron Lett.*, 1990, 31, 10, 1319-1322.
103. Yau E. K., Ma Y. X., Caruthers M. H. *Lett.*, 1990, 31, 14 1953-1956.
104. Dahl B. H., Bjergärde K., Nielsen J., Dahl O. *Tetrahedron Lett.*, 1990, 31, 25, 3489-3491.
105. Stein C. A., Cohen J. S. *Cancer Research.*, 1988, 48, 2659-2663.
106. Zamecnik P. C., Goodchild J., Taguchi Y., Sarin P. S. *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, 1988, 83, 4143-4148.
107. Smith C. C., Aurelian L., Reddy M. P., Miller P. S., Ts'o P. O. P. *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, 1986, 83, 2787-2791.
108. Matakura J. S., Broder S. *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, 1987, 84, 7706-7711.
109. Murugg J. E., Burik A., Tromp M., van der Marei G. A., van Boom J. H. *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 21, 2271-2273.
110. Farschtschi N., Gorenstein D. G. *Tetrahedron Lett.*, 1988, 29, 62, 6843-6846.
111. Brill W. K. D., Tang J. Y., Ma Y. X., Caruthers M. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 21, 2321-2324.
112. Farrance U. K., Eadie J. S., Ivaric R. *Nucl. Acids Res.*, 1989, 17, 4, 1231-1237.
113. Brils W. K. D., Nielson J., Caruthers M. H. Unpublished results.
114. Beaton G., Dellinger D., Marshall W. S., Caruthers M. H. Unpublished results.
115. Sproat B. C., Gait M. J. *Oligonucleotide Synthesis, a Practical Approach* (Ed. Gait M. J.) Oxford: IRL Press, 1984, 83-115.
116. Bonora G. M., Scremin C. L., Colonna F. P., Garbesi A. *Nucl. Acids Res.*, 1990, 18, 11, 3155-3159.
117. Kamaike K., Hasegawa Y., Ishido Y. *Tetrahedron Lett.*, 1988, 29, 5, 647-650.
118. Komimura T., Tsuchiaya M., Urakami K., Koura K., Sekine M., Shinozakimiura K., Hata T. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 19, 4552-4557.

УДК 547.461

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

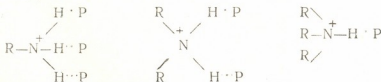
Р. Д. КАЦАРАВА, Д. П. ХАРАДЗЕ, Т. М. КАРТВЕЛИШВИЛИ,
 З. Д. ГОМУРАШВИЛИ

РОЛЬ ТРЕТИЧНОГО АМИНА В АКТИВИРОВАННОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Проблема взаимодействия низкомолекулярных побочных продуктов кислого характера (HCl, HF, RCOOH и др.) с мономерами, в особенности с высокоосновными алифатическими диаминами, является одной из центральных в низкотемпературной поликонденсации. Это взаимодействие приводит к остановке роста цепи [1—3]. Кроме того, HCl, как сильная кислота, может вызвать и ряд других осложнений, например, дегидратировать диолы, взаимодействовать с ненасыщенной связью, препятствовать ионизации бисфенолов, катализировать другие побочные процессы. Поэтому, как правило, применяют акцептор кислоты-щелочи в межфазной поликонденсации и высокоосновные третичные амины при осуществлении процесса в среде органического растворителя. В последнем случае третичные амины, с одной стороны стимулируют рост цепи за счет связывания выделяющейся кислоты, с другой стороны приводят к его остановке за счет гибели функциональных групп в результате энергичного взаимодействия с дихлорангидридами и бисхлорформатами [1—3]. В ряде случаев, например, при поликонденсации циклических диангидридов с алифатическими диаминами [4], стимулирующий эффект третичного амина (триэтиламин ТЭА) практически отсутствует. Это можно связать с тем, что в полярных, апротонных, слабоосновных органических растворителях, склонных однако к образованию прочных Н-связей, имеющих высокие значения параметра $pK_{\text{HВ}}$, характеризующего силу Н-связи [5], в среде которых преимущественно проводят процессы низкотемпературного полиамидирования, третичные амины (в особенности наиболее часто используемый ТЭА) значительно уступают в основности первичным аминам. Так, например, в среде гексаметилфосфортриамида (ГМФА) амины по основности образуют ряд [6]:



При этом ТЭА на ~5 ед. pK_a уступает в основности этиламину. Наблюдаемое явление можно связать со стабилизацией образующихся катионов водородными связями; чем больше число этих связей, тем выше эффект стабилизации:



P — молекула растворителя.



В результате низкой основности третичных аминов в среде амидных растворителей должна быть низкой и концентрация «освобожденных» от протона первичных аминогрупп и, соответственно, скорость роста цепи. А это означает, что в случае высокоактивных электрофильных групп достаточно беспрепятственно будут протекать конкурентные реакции их гибели (при наличии более стабильных электрофильных групп «эффект третичного амина» все же существует, что будет показано ниже).

В процессах активированной поликонденсации, основанных на методе активированного эфира, в качестве низкомолекулярных побочных продуктов реакции выделяются разнообразные фенолы и N-оксисукцинимид [7], являющиеся довольно сильными кислотами ($pK_a \approx 4-7$ [7]). Не вдаваясь подробно в кислотно-основные взаимодействия с участием фенолов*), отметим только, что ионные пары (чаще H-связанные) образуются лишь при их взаимодействии с алифатическими аминами (В) в растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью. В слабополярных растворителях ионная пара находится в равновесии с молекулярным H-комплексом:



или же присутствует только последний. В полярных растворителях слабоосновного характера с высокими значениями pK_{NH} таких, как диметилформамид, диметилсульфоксид, гексаметилфосфортриамид, полной протонизации аминов препятствует образование прочных H-комплексов фенолов с растворителями, в особенности с ГМФА.

N-оксисукцинимид, в отличие от фенолов, образует с первичными и вторичными аминами (но не с третичными аминами) прочные комплексы, труднорастворимые в органических растворителях. Поликонденсация с участием N-оксисукцинимидных эфиров (в том числе и влияние ТЭА) исследована подробно [8, 9] и в настоящем сообщении не рассматривается.

Спецификой рассмотренного выше кислотно-основного взаимодействия объясняется тот факт, что при поликонденсации феноловых эфиров с диаминами выделяющиеся фенолы не оказывают решающего тормозящего влияния на процесс, и в результате образуются высокомолекулярные гетероцепные полимеры [7], причем как в инертных, так и в полярных растворителях. Этим же трактуется тот факт, что введение ТЭА в большинство исследованных случаев не приводит к изменению приведенной вязкости полимеров (η_{sp}), синтезируемых методом активированной поликонденсации на основе гексаметилендиамина (ГМДА) (табл. 1). Обращает на себя внимание то обстоятельство, что ТЭА не приводит к снижению приведенной вязкости (η_{sp}) что дополнительно подтверждает установленный ранее нами факт высокой стабильности активированных диэфиров по отношению к ТЭА [11] и открывает интересные перспективы использования в активированной поликонденсации в качестве мономеров стабильных солей диаминов.

Лишь в двух случаях — при поликонденсации бис-пентахлорфенил- и бис-пентафторфенил-изофталатов с ГМДА введение ТЭА оказывает существенное влияние на η_{sp} синтезируемых полиамидов. При синтезе полиуретанов и алифатических полиамидов эффект ТЭА отсутствует независимо от природы уходящей группы (т. е. выделяющегося фенола) и использованного растворителя.







В тех немногочисленных случаях, когда эффект ТЭА проявляется, был обнаружен любопытный факт — полученные результаты зависят

* Данный вопрос является предметом отдельного сообщения.



Влияние ТЭА на вязкость полиамидов и полиуретанов, полученных взаимодействием ГМДА с активированными диэфирами дикарбоновых кислот и активированными бис-карбонатами пропандиола — 1,3

XCORCOX		Реакционная среда (с. моль/л) ³	Температура, °С (время, ч)	Количество ТЭА в молях на моль ГМДА	η ²⁵ , дл/г при			Растворитель для определения η ^{пр} (с=0,5 г/дл)
R=	X→				Без ТЭА	ТЭА в 1/10 моль ТЭА до реакции	ТЭА после реакции	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
П о л и а м и д ы								
		ГМФА (0,5)	30° (5)	2,0	0,48	0,46	0,45	
		То же	30° (6)	2,0	1,42	1,38	1,33	
		"	30° (6)	2,0	0,51	0,52	0,57	ГМФА
		"	30° (6)	2,0	0,48	0,46	0,49	
		"	30° (6)	2,0	0,63	0,65	0,64	
		"	30° (6)	2,0	0,31	0,56	0,96	
		"	30° (6)	2,0	0,98	0,90	1,80	
		"	10° (10—12)	2,0	0,53	0,50	—	
$-(CH_2)_4-$		ГМФА (0,3) 1,2-дихлорэтан (0,3)	30° (24) 30° (24)	2,0 2,0	1,02 0,86	0,98 0,88	1,02 —	смесь тетрoхлорэтан:

1	2	3	4	5	6	7	8	
$-(CH_2)_4-$		ГМФА (0,3)	30° (24)	2,0	0,54	0,56	0,53	фенол (3:1)
		ГМФА (0,3) 1,2-дихлорэтан (0,3) Диоксан (0,3)	30° (24) 30° (24) 30° (24)	2,0 2,0 2,0	0,87 0,81 0,79	0,85 0,80 0,81	0,85 0,78 0,85	
П о л и у р е т а н ы								
$-O(CH_2)_6O-$		ДМФА (0,6)	30° (0,5) 110° (2,5)	2,2	1,4	1,2	—	m-Крезол
		То же	30° (0,5) 110° (2,5)	2,2	0,75	0,75	—	
		"	30° (0,5) 110° (2,5)	2,2	0,61	0,85	—	
		"	30° (0,5) 110° (2,5)	2,2	0,66	0,75	—	

*) Концентрация раствора по одному из мономеров.

**) Реакцию вначале проводили при 90° до гомогенизации раствора, затем охлаждали до 30°, вводили ТЭА и реакцию продолжали при этой температуре.

***) Поликонденсация активированных адипиатов с ГМДА протекает гетерогенно независимо от природы растворителя. В остальных случаях реакция протекает гомогенно.

от способа введения ТЭА. Если ТЭА добавляли в начале реакции, то это практически не сказывалось на результатах (табл. 1). Значительное увеличение вязкости наблюдалось при введении ТЭА «после реакции», т. е. на начальной стадии поликонденсации проводили без акцептора и лишь после достижения предельного значения вязкости реакционного раствора вводили ТЭА.

Подобное же явление было обнаружено и при изучении кинетики роста вязкости при поликонденсации активированных изофталатов с ГМДА (рис. 1). После достижения (без акцептора) предельных значений вязкости реакционного раствора к нему добавляли 2 моля (из расчета на моль исходного диамина) ТЭА (в точках «А» и «Б»; в точках «В» добавляли еще 2 моля ТЭА). При этом наблюдается закономерное падение вязкости раствора за счет разбавления. Дальнейшее поведение системы зависит от природы уходящих групп (выделяющихся фенолов) — в случае среднекислых фенолов (о-нитрофенол, п-нитрофенол, 2,4,6-трихлорфенол) вязкость раствора во времени остается без изменений, что свидетельствует об отсутствии дальнейшего роста цепи. В случае же более кислых фенолов (пентахлорфенол, пентафторфенол) наблюдается ощутимый рост вязкости реакционного раствора, кото-



рый со временем достигает более высокого предельного значения. Примечательно, что при выделении наиболее кислых 2,4- и 2,6-динитрофенолов эффект весьма слаб или же отсутствует вовсе.

Особо чувствительна к ТЭА поликонденсационная система биспентафторфенилизофталат+ГМДА: в этом случае наблюдается дальнейшее возрастание вязкости при введении дополнительных количеств

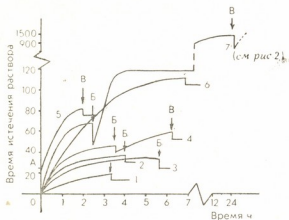


Рис. 1. Кинетика роста вязкости реакционного раствора при поликонденсации ГМДА в среде ГМФА при 30°: с активированными бис-фенилизофталатами: 1—2,4,6-трихлор-2—2,6—динитро—; 3—o-нитро—; 4—2,4-динитро—; 5—пентахлор—; 6—p-нитро—; 7—пентафтор—; Точка „А“ соответствует моменту гомогенизации раствора при поликонденсации бис-пентахлорфенилизофталата с гексаметилендиамином при 90°

ТЭА (В точках «Б», «В» (при 30°С) и «Г» (при 70°) вводили по 2 моля ТЭА на моль исходного диамина. В точке «Д» раствор разбавляли ГМФА-ом в два раза (без учета объема ТЭА), Параллельное возрастание молекулярной массы полиамида (табл. 2) свидетельствует, что рост вязкости реакционного раствора не связан с другими явлениями, например, с изменением гидродинамических параметров макро-

Т а б л и ц а 2

Молекулярно-массовые характеристики полигексаметиленизофталамида на разных стадиях поликонденсации бис-пентафторфенилизофталата с ГМДА

Образец полиамида, отобранный на разных стадиях поликонденсации (см. рис. 2)*	$[\eta]_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, дл/г	M_n^{**}	$[\eta]_{\text{ГФФИП}}$, дл/г	M_w^{***}	$\eta_{\text{пр}}'$ ГМФА
В точке „Б„	0,55	13800	1,30	36000	,90
В точке „В„	1,70	57500	1,90	48000	1,80
В точке „Г„	1,80	63100	2,50	71000	
В точке „Д„	2,02	72400	2,78	80000	
В точке „Е„	2,05	74100	3,20	96000	3,0

* В указанных точках пробу отбирали до введения очередной порции ТЭА или ГМФА.

** M_n определяли по уравнению $[\eta]_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3,24 \cdot 10^{-4} \cdot M_n^{0,78} [10]$.

*** Значения M_w определены в гексафторизопропанол, $[\eta]_{\text{ГФФИП}} = 1,5 \cdot 10^{-4} \cdot M_w^{0,87}$

молекул за счет комплексования с ТЭА или пентафторфенолом, и зван именно ростом молекулярной массы полиамида.

В точке «Д» густой реакционный раствор разбавляли в два раза ГМФА-ом, после чего вновь наблюдается некоторый рост вязкости раствора, а молекулярная масса полиамида повышается от 80 тыс до 96 тыс (табл. 2).

Интересно отметить, что рост молекулярной массы полиамида наблюдается после введения ТЭА спустя более двух недель от начала реакции, что помимо прочего свидетельствует о высокой стабильности концевых пентафторфениловых сложноэфирных группировок в среде ГМФА и согласуется с данными исследования модельных процессов

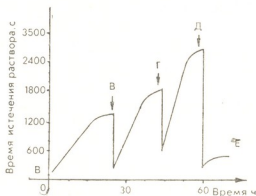


Рис. 2. Изменение вязкости реакционного раствора при поликонденсации бис-пентафторфенилизофталата с ГМДА в среде ГМФА (концентрация раствора 0,6 моль/л по каждому мономеру). Точка «В» соответствует предельному значению вязкости реакционного раствора, достигаемому через 2–2,5 ч (реакция без ТЭА)

[11]. Таким образом, в данном случае имеем дело с редко встречающейся «живой» поликонденсационной системой. Полиамид, полученный взаимодействием бис-пентафторфенилизофталата с ГМДА, имеет наибольшее значение вязкости среди образцов, полученных через активированные изофталаты (η_{sp} образца в точке «Е» 3,0 дл/г (в ГМФА)), что наряду с вышеизложенным, свидетельствует о низкой склонности пентафторфениловой эфирной группы к побочным реакциям, в том числе реакции нуклеофильного замещения [12], которая, вероятнее всего, препятствует проявлению «эффекта ТЭА» в случае 2,4- и 2,6-динитрофенилизофталатов.

Наблюдаемая необычная зависимость молекулярной массы гексаметиленизофталамида от способа введения ТЭА, по всей видимости, связана с полимерной природой образующегося продукта и проявляется при достижении определенных молекулярных масс полиамида. Для выяснения этого вопроса необходимы дополнительные исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ГМДА и ТЭА очищали по общепринятым методикам.

ГМФА очищали вакуум-перегонкой над P_2O_5 , затем над бис-2,4-динитрофенилдииминатом и, под конец, над CaH_2 и хранили под аргоном.

Синтез активированных диэфиров и полиамидов на их основе осуществляли как описано в работах [13, 14]. Синтез активированных



ბის-კარბონათ დიოლთა და პოლიურეთანთა ნა იხ ოსოვე ოსუშვქვლილი ოს
 გლასო რაბოთე [15]. დია იზუქვია კინეტიკი პოლიამიდირაია (რასა
 ვიკოსი რეაქციონიო რასოვრა) რეაქციო რვოდილი ვ კოლბე, სნაბ-
 ჯენიო ვისკოზიმეტრომ. რივდენიო ვიკოსი პოლიმეროვ ორდელაილი
 რი 25° დ კონცენტრაციი 0,5 გ/დლ.

მოლეკულარნი მასა (M_n) ობრაძოვ პოლიგესამეთილენიზოფთალ-
 ამიდა ორდელენი ვ სრე გესაფორიზოპროპანა მეთოდო არჩიბალდა.

პოლზუასა სლუქაემ, ავტორო ვერაჟაოთ ბლადარნიოსთ კ. ხ. ნ. გ. ი. ტი-
 მოფეევი (ინეოს რან) ჯა ორდელენი მოლეკულარნი მასე პოლიმეროვ.

ინსტიტუთ მოლეკულარნი ბიოლოგი
 დ ბიოფიზიკი ან გრუჯინ

როსუქილი 11.06.1991.

რ. კაცარავა, დ. ხარაძე, თ. კართველიშვილი, ჯ. გომურაშვილი

ტრიეთილამინის როლი აქტივირებაულ პოლიკონდენსაციაში

რეზიუმე

შესწავლილია პოლიკონდენსაციის პროცესის მსვლელობაზე გეავას აქ-
 ცეპტორის — მესამეული ამინის, კონკრეტულად კი ტრიეთილამინის გავლენა
 ჰექსამეთილენდიამინის საფუძველზე მიღებული პოლიამიდებისა და პოლიურე-
 თანების სინთეზის რეაქციაზე. ნაჩვენებია, რომ უმეტეს შემთხვევაში ტრი-
 ეთილამინი შესამჩნევ გავლენას არ ახდენს აქტივირებული პოლიკონდენსა-
 ციის შედეგებზე, მხოლოდ ორ შემთხვევაში — ჰექსამეთილენდიამინის პოლი-
 კონდენსაციისას ბის-პენტაქლორფენილ-იზოფტალატთან, ანდა ბის-პენტა-
 ფტორფენილიზოფტალატთან ტრიეთილამინი იწვევს პოლიამიდის მოლეკულუ-
 რი მასის ზრდას, განსაკუთრებით ეფექტურად მეორე ეთერის შემთხვევაში
 დადგენილია, რომ ტრიეთილამინის გავლენა პოლიკონდენსაციის პროცესზე და-
 მოკიდებულია სისტემაში მისი შეყვანის წესზე და ეფექტს იძლევა მხოლოდ
 პრეპოლიმერის წარმოქმნის შემდეგ.

R. D. KATSARAVA, D. P. KHARADZE, T. M. KARTVELISHVILI,
 Z. D. GOMURASHVILI

THE ROLE OF TERTIARY AMINE IN ACTIVE POLYCONDENSATION

Summary

The role of acid acceptor — tertiary amine in the active polycondensa-
 tion has been studied. In particular the influence of triethylamine on the
 synthesis of polyamides and polyurethanes based on hexamethylenediamine has
 been investigated. It is shown that in most cases triethylamine does not
 affect the results of active polycondensation. It's only in two cases — at
 polycondensation of hexamethylenediamine with bis-pentachlorophenylisoph-
 thalate or with bis-pentafluorophenylisophthalate, triethylamine leads to the
 increase of molecular mass of polyamides, especially in case of the last
 diester. It was established, that the influence of triethylamine depends on
 the mode of its introduction into reaction mixture and is observed only after
 prepolymer is formed.

1. Морган П. У. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров. Л.: Химия, 1970, 448.
2. Коршак В. В., Виноградова С. В. Неравновесная поликонденсация. М.: Наука, 1972, 696.
3. Соколов Л. Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. М.: Химия, 1979, 265.
4. Korshak V. V., Vinogradova S. V., Vygodskii Ya. S., Nagiev Z. M., Urmann Ya. G., Alekseeva S. G., Slonim I. Ya. Makromolek. Chem., 1983, 184, 235.
5. Taft R. W., Gurka D., Joris L., Schleyer P. von R., Rakhys J. W. J. Amer. Chem. Soc., 1969, 91, 4801.
6. Madic C., Tremillon B. Buill. Soc. Chim. France, 1968, 4, 1734.
7. Кацарава Р. Д. ВМС, 1989, А 31, 1555.
8. Кацарава Р. Д., Харадзе Д. П., Авалишвили Л. М., Заалишвили М. М. ВМС, 1984, А 26, 1489.
9. Кацарава Р. Д., Харадзе Д. П., Авалишвили Л. М., Заалишвили М. М. ВМС, 1984, А 26, 1959.
10. Neilinger W., Brassat B., Neurauf E. Angew. Makromolek. Chem., 1981, 98, 225.
11. Кацарава Р. Д., Харадзе Д. П. Журн. общ. химии, 1992, 61, 11, 2413.
12. Кацарава Р. Д., Харадзе Д. П., Авалишвили Л. М., Картвелишвили Т. М., ВМС, 1986, Б 28, 443.
13. Katsarava R. D., Kharadze D. P., Avalishvili L. M. Chimia Stosowana (Polish. J. Appl. Chem.), 1986, 30, 187.
14. Katsarava R. D., Kharadze D. P., Avalishvili L. M. Makromolek. Chem. Rapid Commun., 1984, 5, 585.
15. Кацарава Р. Д., Картвелишвили Т. М., Харадзе Д. П., Заалишвили М. М., Пацурия М. М. ВМС, 1987, А 29, 2069.

შპს 661.8.097.332

გ. ჩივაძე, მ. ჩივაძე, ც. ნასყიფაშვილი

ციტრონელალის ჰიდრირება ციტრონელოლში დაფენილ კატალიზატორებზე

ორმაგი ბმების შემცველი აციკლური ალდეჰიდები ციტრალი და ციტრონელალი მრავალ ეთერზეთებში შემავალი კომპონენტებია. ისინი საკმარისი რაოდენობით არის წარმოდგენილი ლიმონის, გერანის, ევკალიპტის, ვარდის და სხვა მცენარეებიდან მიღებულ ეთერზეთებში. დამუშავებულია აგრეთვე ქიმიური სინთეზის მეთოდი ციტრონელალის მისაღებად. უფრო მნიშვნელოვან პროდუქტს წარმოადგენს მათი ჰიდრირებით მიღებული ნერთი — ციტრონელოლი, რომელიც ფართოდ გამოიყენება პარფიუმერიაში, მედიცინაში და კვების მრეწველობაში. ამიტომ ამ პროცესის შესწავლა მნიშვნელოვანია პრაქტიკული თვალსაზრისით. გარდა ამისა ლიტერატურაში არასაკმარისი მონაცემებია ციტრონელალის ჰიდრირებისა დაფენილ კატალიზატორებზე.

საქართველოს ბუნებრივ ალუმოსილიკატებზე დაფენილი მეტალური კატალიზატორები ჩვენს მიერ შესწავლილი იყო თხევადი მცენარეული ზეთების ჰიდრირების რეაქციაში [1,2], ამიტომ საინტერესო იყო მათი გამოკვლევა ციტრონელალის ჰიდრირების პროცესში, რადგან ციტრონელალი ისევე როგორც თხევადი ცხიმები შეიცავენ ორმაგ ბმებს.

წარმოდგენილ შრომაში შესწავლილია სხვადასხვა ლითონებისა და კატალიზატორის სარჩულების, გამხსნელების, თანაკატალიზატორების ბუნების გავლენა ციტრონელალის ჰიდრირების პროცესზე და გამოთქმულია გარკვეული მოსაზრებანი აღნიშნული რეაქციის მიმდინარეობაზე.

ციტრონელალის ჰიდრირება ტარდებოდა ატმოსფერული წნევის ქვეშ. თერმოსტატირებული მინის რეაქტორში მაგნიტური სარკველას გამოყენებით. კატალიზატორები მზადდებოდა საქართველოს სხვადასხვა ბუნებრივი ალუმოსილიკატების — გუმბრინის, ასკანთიხის, ახალციხის დიატომიტისა და ხეკორძულას საბადოს კლინობტილოლითის საფუძველზე შესაბამისი მარილებიდან. კატალიზატორების ნიმუშები შრებოდა 120°-ზე 6 საათის განმავლობაში ჰაერის ნაკადში, შემდეგი 10 საათის 350°-ზე, ხოლო წყალბადის არეში აღდგებოდა 350° 12 საათის განმავლობაში.

აღდგენილი ნიმუშების გადასატანად სარეაქციო არეში ხდებოდა მათი პასივირება ჰაერისა და აზოტის ნაკადში 5 საათის განმავლობაში ოთახის ტემპერატურაზე. ყოველი ცდისათვის კატალიზატორის რაოდენობა შეადგენდა 0,5 გ, რომელიც იტირებოდა სარეაქციო ჭურჭელში და ცდის დაწყების წინ 3 საათის განმავლობაში აღდგებოდა წყალბადის არეში.

ჰიდრირებისათვის საჭირო ქარხნული პროდუქტი — ციტრონელალი სამჯერადად მუშავდებოდა, ხოლო შემდეგ იხდებოდა 104° 28 მმ წნევის ქვეშ და მიიღებოდა ციტრინელალი ქრომატოგრაფიული სისუფთავით 98%.

რეაქციის პროდუქტების იდენტიფიკაცია ტარდებოდა ქრომ-5 მარკის ქრომატოგრაფზე, სვეტის სიგრძე 4 მმ, დიამეტრით 4 მმ, რომელშიც ჩატვირთული იყო ქრომატონი N-AW მარცვლების ზომით 0,250—0,315 მმ დაფენილი 15% SE-30-ით, ანალიზის ტემპერატურა 170°. წინასწარ შესწავლილი იყო სპირტხსნარში ციტრონელალის საწყისი კონცენტრაციის ცვლილების გავლენა რეაქციის სიჩქარეზე 0,25; 0,5; 0,75 და 1,0 მოლ/ლ, მიღებულმა შედეგებმა

გვიჩვენა, რომ რეაქციის სიჩქარე არ არის დამოკიდებული საწყისი ნივთიერების კონცენტრაციაზე ხსნარში, რაც გვაძლევს საშუალებას დავასკვნათ, რომ რეაქციის სიჩქარე ნაერთის მიმართ მდის ნულოვანი რიგით ან მასთან ახლოს. რეაქციის სიჩქარე ისაზღვრებოდა წყალბადის მოცულობის ცვლილებით დროის ერთეულში (მომენტში როდესაც თეორიულად გამოთვლილი წყალბადის ნახევარი შთაინთქმებოდა $\tau/2$) კატალიზატორის მასის ერთეულზე.

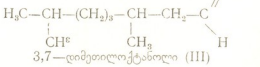
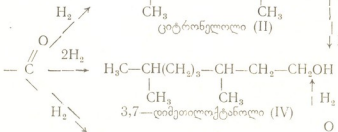
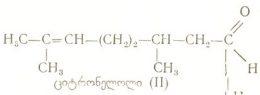
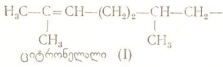
სხვადასხვა კატალიზატორებზე ციტრონელალის (I) ჰიდრირების შედეგები მოტანილია ცხრ. 1. როგორც ცხრილიდან ჩანს პლატინის კატალიზატორზე თითქმის თანაბარი რაოდენობით წარმოიქმნება ციტრონელოლი (II) და 3,7-დიმეთილოქტანალი (III), რომელიც შემდეგი სქემით მიმდინარეობს:

ც ხ რ ი ლ ი 1

ციტრონელალის ჰიდრირება ციტრონელოლიში სხვადასხვა კატალიზატორებზე.
 რეაქციის ტემპერატურა 70°, ცდის ხანგრძლივობა 2 საათი. ხსნარში ციტრონელალის კონც. 0,8 მოლ/ლ ეთანოლში

კატალიზატორის დასახელება, ლოთონის შემცველობა, მას. %	კატალიზატორის შედეგნილობა, მას. %			
	ციტრონელალი	ციტრონელოლი	3,7-დიმეთილოქტანალი	3,7-დიმეთილოქტანალი
Pt/გუმ. (0,5)	68,5	12,5	7,8	12,2
Pd/გუმ. (0,5)	66,4	3,1	—	29,5
Ni/გუმ. (6,0)	58,9	17,4	28,5	15,2
Ni/ასკ. (6,0)	57,3	16,9	8,8	17,0
პი/დიატ. (6,0)	58,1	11,3	5,9	14,7
Ni/კონობ. (6,0)	74,7	8,7	5,4	11,2
Ni—Cu/გუმ. (6,0; 2,0)	66,2	12,8	10,3	10,7
Ni—Cr/გუმ. (6,0; 2,0)	74,2	10,5	7,1	8,2

თერმოდინამიურად უფრო მოსალოდნელი იყო პირველ რიგში დაპიდრირებულიყო ციტრონელალში არსებული კარბონილური ჯგუფი, ხოლო შემდეგ იზოლირებული ორმაგი ბმა, რომელიც პრაქტიკულად ლოკალიზებულია, მაგ-



რამ კატალიზატორის არსებობის შემთხვევაში მისი ბუნებიდან გამომდინარე ეს შეხედულებები იცვლება. პალადიუმის შემცველი კატალიზატორის დროს



დიდი რაოდენობით 29,5% მიიღება 3,7-დიმეთილოქტანალი, ხოლო უმცირეს რაოდენობით 3,1% ციტრონელოლი. თუ შევადარებთ პლატინისა და პალადიუმის შემცველ კატალიზატორებს, პირველის შემთხვევაში წარმოიქმნება 7,8% 3,7-დიმეთილოქტანოლი (IV), ხოლო მეორე კატალიზატორზე იგი პრაქტიკულად არ მიიღება. რაც შეეხება ნიკელის შემცველ დაფენილ კატალიზატორებს გუმბრინზე და ასკანთისაზე მათ თითქმის ერთნაირი აქტივობა ახასიათებთ, შესაბამისად ციტრონელოლის რაოდენობა 17,4 და 16,9%-ს შეადგენს. შედარებით ნაკლები აქტივობით ხასიათდებიან ნიკელით დაფენილი დიატომიტზე და კლინოპტილოლითზე, რაც ალბათ განპირობებულია მათი ზვედრითი ზედაპირისა და ფორიანობის სიმცირის გამო.

ლიტერატურიდან ცნობილია [3], რომ სპილენძისა და ქრომის შემცველ კატალიზატორზე 40 ატ წყალბადის წნევის ქვეშ მიმდინარეობს ციტრალისა და ციტრონელალის ნარევის ჰიდრირება ციტრონელოლში, მართალია არა მაღალი ხარისხით.

ჩვენს შემთხვევაში სპილენძისა და ქრომის მცირე დანამატები ნიკელის შემცველ კატალიზატორში დაბლა სწევენ აქტივობას, რაც შესაძლებელია გამოწვეულია იმით, რომ ამ რეაქციისათვის საჭირო ნიკელის აქტიურ ცენტრებს ფარავენ ან ხელს უშლიან ნაკლებაქტიური სპილენძი და ქრომი, რათა გარდასაქმნელი ნივთიერება ადვილად მივიდეს აქტიურ ცენტრებთან.

საინტერესო იყო შეგვესწავლა სხვადასხვა აგებულების სპირტების გავლენა ციტრონელალის ჰიდრირების პროცესზე. ამ მიზნისათვის შევარჩიეთ ყველაზე უფრო აქტიური Ni/გუმბრინის კატალიზატორი (ცხ. 2). როგორც მონაცემებიდან ჩანს ნორმალური აგებულების სპირტების შემთხვევაში მოლეკულური მასის ზრდასთან ერთად მცირდება ციტრონელოლის რაოდენობა 18,2-დან 12,2%-მდე, ხოლო იზო-აგებულების სპირტების გამოყენებისას უფრო უკეთესად მიდის რეაქცია, ამიტომ შემდგომი კვლევებისათვის გამხსნელად გამოვიყენეთ იზო-პროპანოლი.

ცხრილი 2

ციტრონელალის ჰიდრირება ციტრონელოლში სხვადასხვა გამხსნელებში Ni/გუმ კატალიზატორზე. რეაქციის ტემპერატურა 80° ცელს ხანგრძლივობა 2 ს. ხსნარში ციტრონელალის კონც. 0,8 მოლ/ლ

გამხსნელის დასახელება	კატალიზატორის შედეგნილობა, მას. %			
	ციტრონელალი	ციტრონელოლი	3,7-დიმეთილოქტანოლი	3,7-დიმეთილოქტანალი
ეთანოლი	57,7	19,9	7,0	15,4
ნ.—პროპანოლი	59,6	15,3	9,1	16,0
ნ.—ბუთანოლი	62,4	13,7	6,3	17,6
ნ.—პენტანოლი	58,4	12,2	10,0	19,5
იზო-პროპანოლი	57,8	22,6	6,9	13,7
იზო-ბუთანოლი	56,8	17,9	9,0	16,7

აღნიშნულ ფაქტს კარგად ხსნის შრომაში [4] მოტანილი მონაცემები, სადაც დადგენილია, რომ ნორმალური ნაჯერი სპირტების ნახშირბადის ჯაჭვის ზრდასთან ერთად მცირდება ნაერთის ქემოსორბცია. ავტორები [5] თვლიან, რომ ადსორბციის ცვლილება სპირტებში ნახშირბადის ჯაჭვის ზრდასთან ერთად ძირითადად დამოკიდებულია სტერიული ფაქტორის ცვლილებით და ფიზიკური ბლოკირების მატებით ზედაპირზე, მოლეკულის იმ ნაწილით, რომელიც არ იღებს მონაწილეობას ადსორბციულ პროცესში და ამასთან ხელს უშლის გარდასაქმნელი მოლეკულის ადსორბციას. გრძელი ჯაჭვის სპირტით ბლოკირებისას შესაძლებელია გაიზარდოს კატალიზატორის ზედაპირის ჰიდროფობობა. ამის გამო უფრო ადვილდება მოლეკულის ნახშირწყალბადოვანი



ნაწილის ადსორბცია, ხოლო შესაბამისად მცირდება კარბონილური ჯგუფების ადსორბცია და ჰიდრირება. რის გამოც კატალიზატში მეტი რაოდენობით მოქმედებს 3,7-დიმეთილოქტანალი (ცხ. 2).

როგორც ცნობილია ალდეგნის რეაქციაზე გარკვეულ დადებით გავლენას ახდენენ თანაკატალიზატორები (დანამატები), რომლებმაც შეიძლება შეამცირონ იზოლირებული ორმაგი ბმების ჰიდრირება [6,7]. ამიტომ საინტერესო იყო შეგვესწავლა სხვადასხვა დანამატები ჩვენს შემთხვევაში. ამ მიზნით შესწავლილი იყო შემდეგი დანამატები: Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NaCl , KOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$. როგორც ცხრ. 3 ჩანს, ჩვენს შემთხვევაში თანაკატალიზატორის ოპტიმალური რაოდენობა შეადგენს 10 მმოლ/გ კატალიზატორის აქტიურ კომპონენტზე. კარბონატების შემთხვევაში ნატრიუმიდან კალიუმზე გადასვლის დროს მატულობს ნახევარ გარდაქმნის რეაქციის სიჩქარე $\pi/2$ და კატალიზატში ციტრონელის რაოდენობა. რაც შეეხება NaCl მონაწილეობით ეფექტი მცირდება; ხოლო KOH და $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ შემთხვევაში რეაქცია გაცილებით კარგად მიდის. გამოყენებული თანაკატალიზატორები შეიძლება შემდეგ რიგში განვალაგოთ: $\text{NaCl} < \text{Na}_2\text{CO}_3 < \text{K}_2\text{CO}_3 < \text{KOH} < \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$.

ცხრილი 3

ციტრონელის ჰიდრირება ციტრონელოში სხვადასხვა დანამატების გამოყენებისას, Ni /გუმ. კატალიზატორზე. რეაქციის ტემპერატურა 80⁰, ხსნარში ციტრონელის კონცენტრაცია 0,8 მოლ/ლ იზოპროპანოლში

დანამატების დასახელება	დანამატის რაოდენობა მმოლ/გ კატალიზატორზე	კატალიზატის შედეგილობა, მას. %			
		ციტრონელი	ციტრონელი	3,7 - დიმეთილოქტანალი	3,7 - დიმეთილქტანალი
Na_2CO_3	—	56,8	22,6	6,9	13,7
	5,0	49,5	36,7	4,8	9,0
	10,0	47,3	40,8	4,0	7,9
	20,0	46,3	39,6	6,1	8,0
K_2CO_3	5,0	46,6	39,9	5,0	8,5
	10,0	41,6	45,0	6,3	6,5
	20,0	45,0	42,4	6,0	6,6
NaCl	5,0	54,8	29,0	7,0	9,2
	10,0	52,4	31,8	7,3	8,5
	20,0	52,0	29,6	8,0	10,4
KOH	5,0	45,3	40,7	6,0	8,0
	10,0	40,2	46,6	5,3	7,9
	20,0	41,9	43,3	6,8	8,0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$	5,0	45,4	42,8	5,0	6,8
	10,0	36,2	52,8	5,0	6,0
	20,0	40,2	46,6	5,4	5,8

აღნიშნული თანაკატალიზატორების მოქმედება ციტრონელოლის რაოდენობის ზრდაზე პროდუქტში შეიძლება განპირობებულ იქნას სხვადასხვა მოსაზრებებით: პირველი შესაძლებელია აღებული ნაერთი ადსორბირდეს კატალიზატორის ზედაპირზე ისეთნაირად, რომ ხელი შეუშალოს იზოლირებული ორმაგი ბმის ჰიდრირებას ციტრონელის მოლეკულაში, მეორე შეცვალოს მორეაგირე კომპონენტების ადსორბციის ხასიათი და წყალბადის ფორმები და მათი ბმის ენერგია კატალიზატორის ზედაპირთან.

შესწავლილია აგრეთვე ცდის ხანგრძლივობის გავლენა ჰიდრირების ხარისხზე. ნაჩვენებია (ცხრ. 4), რომ დროის გაზრდა 30 წუთიდან 120 წუთამდე



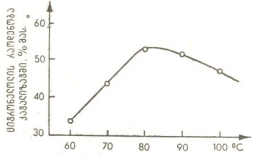
დადებითად მოქმედების ციტრონელოლის მატებაზე, მისი რაოდენობა იზრდება 30,8-დან 52,8%-მდე. დროის შემდგომი გაზრდა თითქმის აღარ გავლენას იწვევს ციტრონელოლის რაოდენობაზე. რეაქციის ხანგრძლივობის

ცხრილი 4

ცდის ხანგრძლივობის გავლენა ციტრონელალის ჰიდრირებაზე ციტრონელოლში Ni/გუმ. კატალიზატორზე. ცდის ტემპერატურა 80⁰, თანაკატალიზატორის რაოდენობა 10 მმოლ/გ, გამხსნელი იზოპროპანოლი

ცდის ხანგრძლივობა, წთ	კატალიზატორის შედეგილობა, მას./%			
	ციტრონელოლი	ციტრონელი	3,7 - დიმეთილოქტანოლი	3,7 - დიმეთილოქტანალი
30	61,8	30,8	3,2	4,2
60	47,8	43,6	3,2	5,4
90	40,5	48,2	4,8	6,5
120	36,2	52,8	5,0	6,0
150	27,9	51,7	9,6	10,8
180	24,8	49,0	14,7	12,5
210	19,9	47,2	18,1	14,8

მომატების დროს 120 წუთიდან 210 წუთამდე უფრო ღრმად ჰიდრირდება იზოლირებული ორმაგი ბმები და კატალიზატორში მატულობს 3,7-დიმეთილოქტანოლი და 3,7-დიმეთილოქტანალის ჯამური რაოდენობა 11,0-დან 32,9%-მდე, რაც მნიშვნელოვნად ამცირებს რეაქციის სელექტიურობას.



ნახ. 1. რეაქციის ტემპერატურის გავლენა ციტრონელოლის რაოდენობაზე Ni/გუმ. კატალიზატორზე. ცდის ხანგრძლივობა 2 სთ. ციტრონელალის კონც. იზოპროპანოლში 0,8 მმოლ/ლ, თანაკატალიზატორი 10 მმოლი/გ. კატ. აქტიური ფაზის მიმართ.

საინტერესო იყო ტემპერატურის გავლენა რეაქციის მიმდინარეობაზე. როგორც ნახ. 1-დან ჩანს, ტემპერატურის აწევით 50-დან 80⁰-მდე ციტრონელოლის რაოდენობა 22,5-დან 45,0%-მდე მატულობს, უმნიშვნელოდ მცირდება 90⁰-ზე, ხოლო ტემპერატურის შემდგომი მომატება საგრძნობლად ამცირებს ციტრონელოლის რაოდენობას, მიუხედავად იმისა, რომ ციტრონელალის გარდაქმნის ხარისხი იზრდება.

საქართველოს მეცნ. აკად. პ. მელიქიშვილის სახ. ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულია 17.10.1991 წ.

ГИДРИРОВАНИЕ ЦИТРОНЕЛЛАЛЯ В ЦИТРОНЕЛЛОЛ НА НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Резюме

Исследовано влияние природы металла (Pt, Pd, Ni, Cr, Cu), носителя (природные алюмосиликаты Грузии — гумбрин, асканглина, диатомит и клиноптилолит), растворителя (этанол, пропанол, бутанол, пентанол, изо-пропанол и изо-бутанол) и сокатализаторов (Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NaCl , KOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$), а также условий проведения реакции (температура, продолжительность опыта) на процесс гидрирования цитронеллала в цитронеллол.

Установлено, что из изученных катализаторов наиболее активным оказался Ni/гумбрин, а оптимальным растворителем изо-пропанол.

Внесение сокатализатора в количестве 10 ммоль/г активной фазы катализатора значительно увеличивает скорость реакции гидрирования и выход целевого продукта.

Найдено, что в оптимальных условиях (температура реакции 80°C , продолжительность опыта 2 часа на катализаторе Ni/гумб. в изо-пропанол в присутствии $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$) содержание катализата следующее: цитронеллал — 36,2%, цитронеллол — 52,8%, 3,7-диметилгептанол — 5,0% и 3,7-диметилгептанол — 6,0%.

G. O. CHIVADZE, V. G. CHIVADZE, Ts. I. NASKIDASHVILI

HYDRATION OF CITRONELLAL INTO CITRONELLOL ON THE APPLIED CATALYSTS

Summary

The effect of a nature of metal (Pt, Pd, Ni, Cr, Cu), the supporter (natural aluminosilicates from Georgia — gumbrine, ascan clay, diatomite and clinoptilolite), the solvent (ethanol, propanol, butanol, pentanol, isopropanol and iso-butanol) and co-catalysts (Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NaCl , KOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$), and also the conditions of the reaction (temperature, experiment period) on the process of citronellal hydration into citronellol were investigated.

Citronellal hydration was carried on in thermostative, glass reactor at the atmospheric pressure.

It was established that among the studied catalyst Ni/gumbrine turned out to be the most active. The optimal solvent was isopropanol.

Introduction of the co-catalyst in the quantity of 10 mmol/g active phase of the catalyst significantly increases the reaction rate of hydration and the yield of the aim product.

In optimal conditions (the temperature of the reaction is 80°C , experiment period 2 h on Ni/gumbrine catalyst in isopropanol in the presence of $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$) the content of the catalyst is the following: citronellal — 36.3 %, citronellol — 52.8 %, 3,7-dimethyloctanol — 5.0% and 3,7-dimethyloctanol — 6.0%.

1. Арешидзе Х. И., Сокольский Д. В., Чивадзе Г. О. Авт. свид. СССР № 189395, Бюлл., изобр., 1966, 24.
2. Арешидзе Х. И., Чивадзе Г. О., Балахишвили Л. И., Сообщ. АН Грузии, 1972, 68, 73.
3. Pat. DDR № 29544, 1964. G. Lucius. Verfahren zur Herstellung von Terpenalkoholen aus vietnamesischen Citronellol.
4. Фрумкин А. Н., Козаринов В. Е., Тысячная Г. Я. ДАН СССР, 1971, 198, 145.
5. Сокольский Д. В., Закумбаева Г. Д., Попова Н. М., Сокольская А. М., Жубанов К. А. Катализаторы гидrogenизации. Алма-Ата: Наука, 1975.
6. Пак А. М., Сокольский Д. В., Конуспаев С. Р., Прыхлик Я. ДАН СССР, 1982, 265, 126.
7. Хоанг Куанг Винь, Хо ши Тхоанг, Чивадзе Г. О. Изв. АН Грузии, 1990, 16, 4, 287.

ფიზიკური ქიმია

უკ. 665.656.6;537.312.62.

კ. თოხაძე, ნ. მახარაძე, მ. ზურაბი, ზ. ლლონტი, შ. სილაგონია

ციკლოპექსანის და ნ-პარაფინების კატალიზური პრომატიზაცია

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ტიპის მებალოქსიდურ კერამიკაზე

უკანასკნელ პერიოდში ფართო ხასიათი მიიღო ახალი ტიპის ნაერთების — მალალტემპერატურული ზეგამტარების კვლევა. დიდ ინტერესს იწვევს ამ ნივთიერებების კატალიზური თვისებების შესწავლა, რადგან ამ საკითხისადმი მხოლოდ რამდენიმე ნაშრომა მიძღვნილი [1—5].

ჩვენს მიერ შესწავლილია $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ შედგენილობის მებალოქსიდური კერამიკის აქტივობა კატალიზური რიფორმინგის პროცესებში, კერძოდ, ციკლოპექსანისა და C_5C_8 ნ-პარაფინების კატალიზური პრომატიზაცია. მიუხედავად იმისა, რომ ამ ტიპის რეაქტივები საკმაოდ კარგადაა შესწავლილი, დიდ ინტერესს იწვევს ამ პროცესების ალტერნატიული კატალიზატორების ძიება, რომლებმაც უნდა შეცვალონ ძვირადღირებული საწარმოო პლატინაშემცველი სისტემები.

მებალოქსიდური კატალიზატორის მისაღებად Y_2O_3 , $BaCO_3$ და CuO წვრილდისპერსიული ფხენილების ერთგვაროვან ნარეგს ვახურებდით 950° -ზე 3 სთ-ის განმავლობაში ჰაერის ატმოსფეროში. მიღებულ მასას ვაფხვიერებდით აგატის როდინში და კვლავ ვახურებდით. ამ პროცედურების რამდენჯერმე გამეორების შემდეგ ნიმუშს ვაცივებდით $0,4^\circ/წთ$ სიჩქარით ოთახის ტემპერატურამდე, რის შედეგადაც მიიღებოდა არასტექიომეტრული შედგენილობის ორთორომბული სიმეტრიის მესრის მქონე კრისტალური ნივთიერება, რომელიც თხევადი აზოტის ტემპერატურაზე ავლენდა ზეგამტარულ თვისებებს.

კვლევების ჩასატარებლად შერჩეული იყო იმპულსური კატალიზური მე-თოდის ქრომატოგრაფიული ვარიანტი, რომლის საშუალებითაც შესაძლებელია ექსპერიმენტის წარმართვა საწყისი ნივთიერებების მცირე ხარჯით და პროცესების კინეტიკური მახასიათებლების არასტაციონალურ პირობებში შესწავლა. რეაქტორის შუა ნაწილში ვთავსებდით 0,3 გ კატალიზატორს მარცვლოვანი ზომით 0,335—0,63 მმ, რომლის ორივე მხარეს ვავსებდით იმავე ზომის დის-პერგრებული კვარცი. კატალიზატორის რეგენერაციას ვახდენდით 500° -ზე ჰელიუმის არეში 2 სთ-ის განმავლობაში.

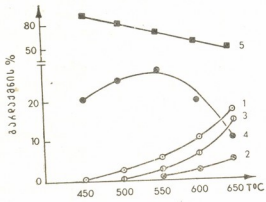
რეაქციის პროდუქტების ანალიზს ვატარებდით „Varian“ ტიპის ქრომატოგრაფზე (მოდელი „3700“), დეტექტორი-კატარომეტრი. ქრომატოგრაფიულ სექტში (სიგრძე 2 მ, დიამეტრი — 0,002 მ) ჩატვირთული იყო რეზოსორბზე დაფენილი 15% კარბოკაქსი 20 მ.

სპეციალური კვლევებით დადგენილი იყო, რომ 700 — 750° -მდე ცარიელ კლარცის რეაქტორში საწყისი პროდუქტების გარდაქმნა არ მიმდინარეობდა.

$Y-Ba-Cu-O$ კერამიკულმა სისტემამ ნახშირწყალბადების გარდაქმნის პროცესში გარკვეული კატალიზური აქტივობა გამოამჟღავნა. კერძოდ, 650° -ზე ციკლოპექსანის კონვერსია შეადგენს 48%, ნ-პენტანის — 70%, ნ-ჰექსანის — 40%, ნ-ჰეპტანის 73%, ხოლო ნ-ოქტანისა — 8%. კვლევის ტემპერატურული

ინტერვალი შეადგენდა 350—650°. ამ პირობებში ნახშირწყალბადების გარდაქმნის ძირითად მიმართულებებს წარმოადგენენ: 1) არომატიზაცია ბენზოლამდე და C₈—C₉ არომატულ ნახშირწყალბადებამდე, 2) კრეკინგი C₁—C₅ ნახშირწყალბადების წარმოქმნით და 3) გამკვრივების პროდუქტების წარმოქმნა კატალიზატორის ზედაპირზე.

ციკლოპექსანის კატალიზური გარდაქმნის დროს მიღებული შედეგები მოცემულია ნახ. 1. როგორც ვხედავთ, შესწავლილი კატალიზატორი ციკლოპექსანის არომატიზაციის რეაქციაში დაბალი აქტივობით ხასიათდება. რეაქცია იწყება მაღალ ტემპერატურაზე (500—550°), ხოლო არენების გამოსავალი მცირეა. კერძოდ, 650°-ზე ბენზოლის გამოსავალია 8%, ხოლო C₈—C₉ ნახშირწყალბადების — 15%.



ნახ. 1. Y-Ba-Cu-O კატალიზატორზე ციკლოპექსანის გარდაქმნის ტემპერატურული დამოკიდებულება (V=12 მლ/წთ, G=0,3 გ).

1. კრეკინგის პროდუქტები; 2. ბენზოლი; 3. არომატული ნახშირწყალბადები; 4. გამკვრივების პროდუქტები; 5. ციკლოპექსანი.

ციკლოპექსანის კრეკინგის პროდუქტების (C₁—C₅ ნახშირწყალბადების) წარმოქმნა იწყება 450°. ქრომატოგრაფირების პირობები არ გვაძლევდა მათი იდენტიფიცირების საშუალებას, რის გამოც ვიღებდით C₁—C₅ ნაერთების საერთო ქრომატოგრაფიულ პიკს. მათი გამოსავალი ტემპერატურის ზრდასთან ერთად მატულობდა და 650°-ზე აღწევდა 20%-ს.

ციკლოპექსანის გარდაქმნის ერთ-ერთი ძირითადი მიმართულებაა კატალიზატორის ზედაპირზე გამკვრივების პროდუქტების წარმოქმნა, რომელთა გამოსავალს ვითვლიდით რეაქციის მატერიალური ბალანსის დეფიციტის მიხედვით. როგორც ვხედავთ, გამკვრივების პროდუქტების გამოსავალი 550° აღწევს მაქსიმუმს (32%), ხოლო ტემპერატურის შემდგომი ზრდისას მცირდება, რაც შესაძლოა მიუთითებს მათ ნაწილობრივ გარდაქმნაზე არომატულ ნახშირწყალბადებად.

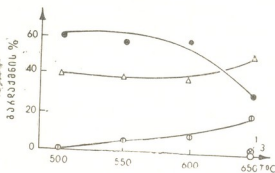
კატალიზური გარდაქმნის კონტაქტის დროზე დამოკიდებულების შესწავლით დადგინდა, რომ ციკლოპექსანის გარდაქმნის პროდუქტების მაქსიმალური გამოსავალი მიიღწევა აირ-მატარებლის 10—13 მლ/წთ სიჩქარის დროს. კონტაქტის დროის შემცირებამ არ მოგვცა ციკლოპექსანის გარდაქმნის რომელიმე შუალედური პროდუქტის იდენტიფიკაციის საშუალება.

ნ-პარაფინების კერამიკულ სისტემაზე გარდაქმნის შესწავლამ აჩვენა, რომ მათი კატალიზატორი პრაქტიკულად იმავე პროდუქტებს შეიცავს, რასაც ციკ-

ლოქქსანის კატალიზატი იმ განსხვავებით, რომ პირველ შემთხვევაში ადგილზე აქვს ტოლუოლის წარმოქმნასაც. ნ-პარაფინებში ნახშირბადის ატომების რიცხვის ზრდასთან ერთად იზრდება მათი კონვერსიის ხარისხი. 650°-ზე ჰექსანის, ჰეპტანის და ოქტანისათვის იგი შესაბამისად 40, 73 და 79%-ის ტოლია.

ნახშირწყალბადებიდან მაქსიმალურ არომატიზაციას განიცდის პენტანი (ნახ. 2). არენების წარმოქმნა ამ შემთხვევაში იწყება 500°-ზე. C₈—C₉ არომატული ნახშირწყალბადების გამოსავალი 650° აღწევს 20%, ხოლო ბენზოლისა და ტოლუოლის რაოდენობა კატალიზატში იგივე ტემპერატურაზე 1—20%-ს არ აღემატება.

ჰექსანის არომატიზაცია (ნახ. 3) იწყება 600°-ზე და არომატიზაციის პროდუქტების ჯამური გამოსავალი 650°-ზე მხოლოდ 8%-ს შეადგენს. ჰეპტანის გარდაქმნის დროს არომატული პროდუქტების, კერძოდ C₈—C₉ ნახშირწყალბადების წარმოქმნას ადგილი აქვს 600°-ზე. 650°-ზე მათი ჯამური გამოსავალი 5%, ხოლო ბენზოლის და ტოლუოლისა — 2%-ს შეადგენს. ოქტანის არომატიზაციის დროს 650°-ზე არენების ჯამური გამოსავალი 3,5%-ს არ აღემატება.



ნახ. 2. Y-Ba-Cu-O კატალიზატორზე პენტანის გარდაქმნის ტემპერატურული დამოკიდებულება (V=6მლ/წთ, G=0,3 გ).

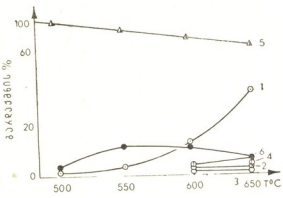
1. ბენზოლი; 2. C₈—C₉ არომატული ნახშირწყალბადები; 3. ტოლუოლი;
4. პენტანის და კრეკინგის პროდუქტების ჯამური გამოსავალი;
5. გამკვრივების პროდუქტები.

ნ-პარაფინების კონვერსიის კატალიზატორთან კონტაქტის დროსთან დამოკიდებულების შესწავლისას აღმოჩნდა, რომ C₅, C₇ და C₈ ნახშირწყალბადების მაქსიმალური არომატიზაცია ხდება აირ-მატარებლის 6 მლ/წთ სიჩქარის დროს და არენების გამოსავალი შესაბამისად 20,8 და 3,5%-ს შეადგენს. ჰექსანის შემთხვევაში არომატიზაციის პროდუქტების მაქსიმალური გამოსავალი მიიღწევა 10—12 მლ/წთ სიჩქარის დროს და შეადგენს 5%-ს.

არომატული ნახშირწყალბადების ჯამური გამოსავლის დამოკიდებულება პარაფინების ნახშირბადოვანი ჯაჭვის სიგრძეზე მოცემულია 4 ნახ. ყველა ნახშირწყალბადების არომატიზაციის ხარისხი დაახლოებით ერთნაირია, რაც შესაძლოა მიუთითებდეს ნახშირწყალბადების არომატიზაციის მექანიზმის იდენტურობაზე.

კრეკინგის პროდუქტების წარმოქმნა ოთხივე ნ-პარაფინის გარდაქმნისას იწყება 500°-ზე, ხოლო 650°-ზე ჰექსანის, ჰეპტანის და ოქტანის შემთხვევაში შესაბამისად შეადგენს 30, 35 და 38%.

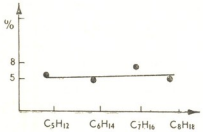
გამკვრივების პროდუქტების რაოდენობა პენტანის გარდაქმნისას შექსანის ტემპერატურულ ინტერვალში 60-დან 30%-მდე მცირდება. ჰექსანის გარდაქმნისას მათი გამოსავალი თითქმის თანაბარია და 2-3%-ს შეადგენს. ჰექსანის შემთხვევაში 500°-ზე გამკვრივების პროდუქტების რაოდენობა კატალიზატორში 33%-ს შეადგენს, 550°-ზე 27%-ს, ხოლო 650°-ზე კი ისევ 33%-მდე იზრდება. ოქტანის გარდაქმნის შემთხვევაშიც გამკვრივების პროდუქტების გამოსავლის მრუდს ექსტრემალური ფორმა აქვს.



ნახ. 3. Y-Ba-Cu-O კატალიზატორზე ჰექსანის გარდაქმნის ტემპერატურული დამოკიდებულება ($V=12$ მლ/წთ, $G=0,3$ გ).



1. კრეკინგის პროდუქტები; 2. ბენზოლი; 3. ტოლუოლი;
4. C_8-C_9 არომატული ნაზშირწყალბადები; 5. ჰექსანი;
6. გამკვრივების პროდუქტები.

არომატიზაციის პროცესის ერთ-ერთ შესაძლო მექანიზმს საფეხურებრივი დეჰიდრირება წარმოადგენს. კვლევაში აჩვენა, რომ ჩვენს მიერ განხილულ კატალიზატორზე გარდაქმნის ასეთი მიმართულებით წარმართვა ნაკლებად სავა-



ნახ. 4. არომატული ნაზშირწყალბადების გამოსავლიანობა საწყისი ნ-პარაფინის ნაზშირბალოვანი ჯაჭვის სიგრძეზე დამოკიდებულებით (კატალიზატორი Y-Ba-Cu-O. $G=0,3$ გ, $t=650$, $V=12$ მლ/წთ)

რაუდოა, გარდაქმნის მექანიზმის შესწავლის მიზნით ვცვლიდით აირ-მატარებლის სიჩქარეს, რომელიც უკუპროპორციულია კატალიზატორის ზედაპირთან აღებული ნივთიერების კონტაქტის დროის. ხანმოკლე კონტაქტის შემთხვევაში ციკლოჰექსანმა ვერ უნდა მოასწროს ბოლომდე დეჰიდრირება

ბენზოლამდე და მივიღებთ  ან . ჩვენს მიერ ჩატარებული ექსპერიმენტებით ამ ნივთიერებების იდენტიფიკაცია არ მოხერხდა, რაც მიუთითებს მოცემულ კერამიკულ სისტემაზე საფეხურებრივი დეჰიდრირების პროცესის განხორციელების ნაკლებ ალბათობას.

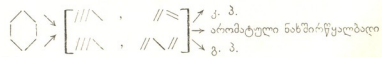
ციკლოპექსანის არომატიზაციის ერთ-ერთი მიმართულება შესაძლოა ყოფილიყო მისი შუალედური დეჰიდრონიზომერიზაციის ეტაპი მეთილციკლოპენტანის წარმოქმნით. არც ეს ნივთიერება აღმოჩნდა კატალიზატში, თუმცა ქრომატოგრაფიული ფაზა იძლეოდა მისი იდენტიფიკაციის საშუალებას. აქედან შეგვიძლია დავასკვნათ, რომ ამ მექანიზმით ციკლოპექსანის არომატიზაცია მოცემულ სისტემაზე ნაკლებად სავარაუდოა. დეჰიდრირების რეაქციები უპირატესად მიმდინარეობს მყავურ ცენტრებზე.

ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ გარდა ზემოვანხილული ორი მიმართულებისა შესაძლებელია განხორციელდეს არომატიზაციის მესამე გზა — ე. წ. „დეისტრუქციული“ მექანიზმი, რომელიც გულისხმობს საწყისი ნახშირწყალბადების დაწყვეტას ძლიერ უჯერ მსუბუქ ფრაგმენტებად, როგორებიცაა მეთილაცეტილენი, ბუტინი, პროპადიენი, ბუტადიენი და ა. შ. და შემდგომ „აწყობას“, არომატული მოლეკულის წარმოქმნით.

მიღებული მონაცემების საფუძველზე ნავარაუდევია, რომ ციკლოპექსანის და ნ. პარაფინების გარდაქმნისას არომატიზაციის პროდუქტების ჯამური გამოსავალი თითქმის ერთნაირია. რაც შესაძლოა იმაზე მეტყველებს, რომ მათი არომატიზაციის მექანიზმი იდენტურია.

ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ არომატიზაცია ძირითადად დეჰიდროციკლიზაციის მიმართულებით ხორციელდება. თუ ეს ასეა, მაშინ C_6H_{12} -დან უპირატესად უნდა მიგვეღო ბენზოლი, C_7H_{16} -დან — ტოლუოლი, C_8H_{14} -დან ეთილბენზოლი ან ქსილოლები. მაგრამ ექსპერიმენტმა აჩვენა, რომ $C_6-C_7-C_8$ ნახშირწყალბადების გარდაქმნით მიღებული არომატული ნივთიერებების შედგენილობა თითქმის ერთნაირია. ამავე დროს კლასიკური კატალიზატორებისაგან განსხვავებით მოცემულმა კერამიკულმა სისტემამ სპეციფიკური თვისება გამოამჟღავნა პენტანის არომატიზაციის მიმართ. პენტანი პრაქტიკულად არ უნდა განიცდიდეს არომატიზაციას ბენზოლის, ტოლუოლის, C_8-C_9 ნახშირწყალბადების წარმოქმნით, თუ არ გავითვალისწინებთ ამ პროცესის მესამე შესაძლო ვარიანტს, — „დეისტრუქციული“ მიმართულებას. პენტანის არომატიზაციის შესახებ ლიტერატურაში ცნობები თითქმის არ მოიპოვება.

ამ ფაქტებიდან ვამომდინარე შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ არომატიზაციის პროცესი $Y-Ba-Cu-O$ კატალიზატორზე ხორციელდება სწორედ „დეისტრუქციული“ გზით, რომელიც მიმდინარეობს საწყისი ნახშირწყალბადების მოლეკულების გახლეჩით ძლიერ უჯერ ფრაგმენტებად და მათი შემდგომი „ასოციაციით“. ამ მოსაზრების შესაძლო დადასტურებას წარმოადგენს კერამიკული სისტემის მაღალი კრეკინგის უნარიანობა.



ნ-პარაფინები

ზეგამტარული სისტემების პირველად ჩატარებულმა კვლევამ მოდელურ რეაქციაში ციკლური პარაფინული ნახშირწყალბადების არომატიზაციაში ატმოსფერულ წნევაზე გამოავლინა ამ ნაერთთა გარკვეული კატალიზური თვისებები.



პირველად ნაპოვნია ზეგამტარული სისტემის თვისება მოახდინოს ისეთი ნახშირწყალბადის არომატიზაცია, რომელიც 6-ზე ნაკლებ ნახშირბადის ატომს შეიცავს მოლეკულაში (კერძოდ პენტანი).

დადგენილია, რომ ნ-პარაფინის მოლეკულების ნახშირბადოვანი ჯაჭვის სიგრძის მიუხედავად არომატიზაციის ხარისხი პრაქტიკულად იდენტურია.

გამოთქმულია მოსაზრება ნახშირწყალბადების არომატიზაციის მექანიზმის შესახებ.

თბილისის ი. ჯავახიშვილის სახ. სახელმწიფო უნივერსიტეტი

შემოსულია 25.12.1991.

K. G. TOHADZE, N. G. MAKHARADZE, M. Z. CHURADZE, G. O. GLONTI,
SH. I. SIDAMONIDZE

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АРОМАТИЗАЦИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА И
Н-ПАРАФИНОВ НА МЕТАЛЛОКСИДНОЙ КЕРАМИКЕ
ТИПА Y-Ba-Cu-O**

Резюме

Впервые проведено исследование каталитических свойств керамической системы Y-Ba-Cu-O, проявляющей сверхпроводящие свойства при T=93 K, в модельной реакции ароматизации углеводородов.

Полученные экспериментальные данные позволили высказать предположение о механизме реакции.

K. G. TOKHADZE, N. G. MAKHARADZE, M. Z. CHURADZE,
G. O. GLONTI, Sh. I. SIDAMONIDZE

**THE CATALYTIC AROMATIZATION OF CYCLOHEXANE AND
n-PARAFFINES ON Y-Ba-Cu-O TYPE CERAMIC SYSTEM**

Summary

The catalytic properties of Y-Ba-Cu-O ceramic system, superconducting at 93 K, in model reaction of aromatization of hydrocarbons were investigated.

The received data allowed to suggest a mechanism of the reaction.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Заботни Л. И., Левинтер М. Е., Нефтехимия, 1972, 12, 1, 9—13.
2. Власов В. Г., Фомичев Ю. В., Казанский Б. А., Нефтехимия, 1971, 2, 4, 510—516.
3. Усов Ю. И., Зубанова М. Г., Кувшинова Н. И., Нефтехимия, 1975, 15, 6, 842—847.
4. Розенгарт М. И., Казанский Б. А., Успехи химии, 1971, 40, 9, 1537—1567.
5. Фомичев Ю. В., Гостунская И. В., Казанский Б. А., ДАН СССР, 1968, 180, 2, 383—385.

ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 655.637.2; 658.2

Г. О. ПОЦХВЕРАШВИЛИ, М. К. АНДГУЛАДЗЕ, З. И. СЮНЯЕВ,
 Л. П. ГИЛЯЗЕТДИНОВ, О. Ф. ГЛАГОЛЕВА, Т. С. ШАКАРАШВИЛИ

**АКТИВИРУЮЩАЯ ДОБАВКА ДЛЯ АТМОСФЕРНОЙ
 ПЕРЕГОНКИ НЕФТИ**

Нефть и тяжелые нефтяные фракции относятся к ассоциированным жидкостям.

Широкий диапазон изменения свойств углеводородов и других соединений, содержащихся в нефти, особенно связанных с параметрами межмолекулярного взаимодействия, обуславливает образование ассоциатов молекул различной величины [1]. Термодинамика этого процесса такова, что в центре ассоциатов концентрируются высокомолекулярные и высокоэнергетические молекулы. При пониженных и умеренных температурах нефть и тяжелые нефтяные фракции представляют собой коллоидные системы, дисперсная фаза которых представлена такими надмолекулярными образованиями, которые часто называются сложными структурными единицами (ССЕ). Ядром частиц дисперсной фазы являются молекулы асфальтенов, твердых парафинов и смолистых веществ. Сольватный слой состоит из молекул смолистых веществ, из ароматических углеводородов, сернистых соединений. В состав сольватной оболочки вовлекаются также молекулы низкомолекулярных компонентов, которые оказываются иммобилизованными. Из-за этого выход их в паровую фазу затруднен и требует повышения температуры перегонки больше, чем этого требует закон Рауля.

В ряде работ [2, 3] показано, что добавление в нефть небольшого количества ароматических углеводородов, поверхностно-активных веществ, кислородсодержащих и гетероциклических соединений приводит к перестройке сольватной оболочки ССЕ и высвобождению молекул низкокипящих компонентов в дисперсную среду. В результате этого выход топливных легких фракций нефти увеличивается на 2—5%-ов. Эффективными добавками являются спирты и другие кислородсодержащие соединения [2, 3]. В настоящей работе изучалась возможность применения в качестве активирующих добавок головной фракции коньячного производства и сивушных масел спиртового завода, характеризующихся высокими содержаниями спиртов, альдегидов, кетонов и других кислородсодержащих соединений.

Таблица 1

Физико-химические свойства компонентов присадки

Наименование показателей	Сивушные масла	Головная фракция коньячного производства
Температура кипения, °С	81—105	75—79
Плотность при 20°, кг/м ³	690	610
Содержание, %:		
этиловый спирт	16,1	22,5
жирные спирты	60,5	53,6
альдегиды	17,0	14,4
кетоны	1,7	6,0
Неидентифицированные компоненты	4,7	3,5

Объектом исследования были грузинская и ливийская нефти. Образцы головной фракции коньячного производства и сивушных масел спиртового завода. Физико-химическая характеристика использованных добавок приведена в таблице 1.

Из данных таблицы 1 видно, что эти добавки содержат спирты, альдегиды, кетоны, сивушные масла и неидентифицированные кислородсодержащие соединения. Анализ проб, взятых на заводе в разное время, показал практически постоянный состав. Физико-химическая характеристика исследуемых нефтей приведена в таблице 2.

Таблица 2
Физико-химическая характеристика исследуемых нефтей

Наименование показателей	Грузинская нефть	Ливийская нефть
Молекулярная масса, М	237	211
Плотность при 20°, ρ_4^{20} , кг/м ³	835	817,3
Вязкость, ν 20, с Ст	6,13	1,56
ν 50, с Ст	2,5	1,15
Температура застывания, °С	-1	+6
Температура вспышки в открытом тигле, °С	24	—
Кислотность, мг КОН/г нефти	0,09	0,025
Содержание, %:		
парафиновые углеводороды	8,7	6,0
сера	0,13	0,3
азот	0,054	—
асфальтены	0,65	0,45
коксовость	1,65	1,32
Фракционный состав:		
до 200°	30	46
до 370°	29	23
мазут	32,38	25,6
смола	8,62	5,4

Обе нефти парафинистые. Ливийская нефть относится к легким нефтям. Смеси грузинской и ливийской нефтей (в различных соотношениях) перерабатываются на Батумском нефтеперерабатывающем заводе.

Влияние активирующих добавок на процесс разгонки нефти изучали на стандартном приборе — лабораторной ректификационной

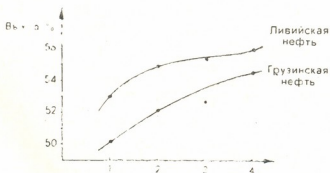


Рис. 1. Кривые суммарного выхода светлых фракций исходных нефтей и с добавками активирующих соединений: 1—исходная нефть; 2—сивушные масла (0,02%); 3—головная фракция коньячного производства (0,02%); 4 — смесь головной фракции коньячного производства и сивушных масел спиртового производства (по 0,01% каждого)



колонне АРН-2. Режим разгонки был следующий: количество нефти 3 л, остаточное давление 2—3 мм рт. ст., температура НК — 120—376

Предварительными опытами было установлено, что обе добавки активируют процесс разгонки нефти при их содержании в нефти в пределах 0,01—0,05% (масс). Оптимальная концентрация добавок зависит от природы добавки; при концентрациях выше 0,1% происходит дезактивация процесса перегонки. Опыты показали, что для каждой конкретной нефти требуется экспериментальное определение этой концентрации.

На рисунке 1 приведены кривые суммарных выходов светлых (топливных) фракций из грузинской и ливийской нефтей, как исходных так и с добавками в количестве 0,02% головной фракции коньячного производства, 0,02% сивушного масла спиртового завода и их смеси по 0,01% каждого. Из рисунка видно, что добавление смеси приводит к увеличению суммарного выхода фракций, выкипающих до 370°, на 4,5% и 3% для грузинской и ливийской нефтей соответственно. При добавлении головной фракции коньячного производства во время разгонки грузинской нефти увеличивается в основном выход бензиновой фракции (НК—150°); при добавлении сивушного масла спиртового завода повышается выход компонентов дизельной фракции.

При разгонке ливийской нефти при добавке головной фракции коньячного производства повышается выход легкой бензиновой фракции и тяжелой части дизельной фракции. Выход керосиновой фракции несколько снижается. При добавлении сивушных масел спиртового завода незначительно повышается выход компонентов керосиновой фракции. При повышении концентрации добавок до 0,01%, суммарный выход тяжелой фракции уменьшается на 3%. Это объясняется нами тем, что при повышении концентрации образуются новые сольватные оболочки с более прочными межмолекулярными связями, тогда как при низких концентрациях для образования таких оболочек не хватает материала для формирования такой оболочки.

По методике ВНИИПН из узких фракций нефти были компаундированы типовые топливные фракции, которые были испытаны стандартными методами. При этом оказалось, что фракционный состав бензина не изменился. В дизельной фракции произошли следующие изменения: снизилась температура застывания от —50° до —55°; несколько повысилась вязкость и температура вспышки. Остальные показатели остались неизменными. Температура застывания мазута также снизилась с +42° до +39°. Уменьшилась также вязкость. Эти результаты имеют большое практическое значение, т. к. увеличение выхода дизельной фракции происходит при некотором улучшении ее качества. Можно было бы ожидать отяжеление мазута и, соответственно, повышение вязкости и температуры застывания, однако произошло наоборот.

Полученные результаты можно объяснить тем, что при добавлении в нефть головной фракции и сивушных масел в оптимальных количествах происходит перераспределение углеводородов между фазами. Можно предположить, что толщина сольватной оболочки уменьшается, и часть ароматических углеводородов переходит в дисперсную среду, т. к. они обладают более высокой растворительной способностью; температура застывания и вязкость снижаются во всех фракциях, даже в мазуте.

Таким образом, вторичные продукты коньячного производства могут быть использованы при перегонке в качестве активирующих добавок, повышающих выход бензиновой и дизельной фракций на 2—5% без изменения технологии производства и ухудшения их качества.

Грузинский технический университет,

Московский институт нефти и газа им. Губкина

Поступило 23.05.1991

გამააქტიურებელი დანამატი ნავთობის ატმოსფერული გამოხდისას

რეზიუმე

შესწავლილია გამააქტიურებელი დანამატის გავლენა ნავთობის ატმოსფერული გამოხდისას ნათელი (საწვავი) ფრაქციების გამოსავლის გაზრდის მიზნით. გამააქტიურებელ დანამატებად გამოყენებული იყო კონიაკის წარმოების თავნახადი და სპირტის წარმოების რახის ზეთები.

კვლევის ობიექტს წარმოადგენდა საქართველოსა და ლივის ნავთობები. დადგინდა, რომ 0,02%-ის რაოდენობით კონიაკის წარმოების თავნახადისა და სპირტის წარმოების რახის ზეთის ნარევის (ნარევი თითოეული აღებული იყო 0,01%) დამატებისას საწვავი ფრაქციების გამოსავალი საქართველოსა და ლივის ნავთობებისათვის შესაბამისად იზრდება 4,5% და 3%-ით. 0,02% კონიაკის წარმოების თავნახადის დამატებისას საქართველოს ნავთობის გამოხდისას ძირითადად იზრდება ბენზინური ფრაქციის გამოსავალი, ხოლო 0,02% რახის ზეთის დამატებისას — დიზელური ფრაქციის გამოსავალი.

ლივის ნავთობის გამოხდისას 0,02% კონიაკის წარმოების თავნახადის დამატების შედეგად იზრდება ბენზინური და მძიმე ფრაქციების გამოსავალი; იგივე რაოდენობით სპირტული წარმოების რახის ზეთის დამატება კი უმნიშვნელოდ ზრდის ნავთობის ფრაქციის გამოსავალს.

G. O. POTSKVERASHVILI, K. M. ANDGULADZE, Z. I. SYNIAEV,
L. P. GILYAZETDINOV, O. F. GLAGOLEVA, T. S. SHAKARASHVILI

ACTIVIZING ADDITION FOR ATMOSPHERIC OIL REFINING

Summary

The influence of activizing additions at atmospheric oil refining for the increase of light (fuel) fractions yield has been studied. Head fraction of cognac and fusel oil of spirit productions have been used as additions.

Georgian and Lybian oil have been studied.

It has been established that the addition mixture of 0,02% of head fraction of cognac and fusel of spirit production gives the increase of fuel fraction yield by 4,5% and 3% for Georgian and Lybian oil correspondingly.

At 0,02% addition of head fraction for Georgian oil distillation mainly gasoline fractions yield increases and at 0,02% fusel oil-diesel fraction increases.

At distillation of Lybia oil when 0,02% of cognac head fraction is added gasoline and heavy fractions yield increase while for fusel oil of spirit production—kerosene fraction increases insignificantly.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Сюняев З. И., Сюняев Р. З. Нефтяные дисперсные системы. М.: Химия, 1990, 296.
2. Сидеренко А. П. Дисс. канд. хим. наук. М.: МИНГ, 1985, 174.
3. Грушевенко А. Э. Дисс. канд. хим. наук. М.: ВНИИГАЗ, 1985, 183.

УДК 669.15.74—194.56

Г. Н. ГРИКУРОВ, И. С. ДЕРИЧ, С. А. МАДЯНОВ, Г. М. ЯРОШЕНКО,
 Т. Л. ДЕКАНОИДЗЕ, Л. Ф. ТАВАДЗЕ

ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ, ФАЗОВОГО СОСТАВА И ПАРАМЕТРОВ МИКРОПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ Fe—Cr—Mn СПЛАВОВ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ИСПЫТАНИЯХ

Цель работы — выяснение влияния деформационной стабильности хромомарганцевого аустенита на механические свойства сплавов и оценка возможности использования микропластических характеристик при исследовании механических свойств Fe—Cr—Mn сталей после различных термомодеформационных воздействий.

Ранее было показано [1], что наиболее удачным сочетанием механических характеристик при -196 и -253°C обладают стали с $0,03\%$ С, $(10-13)\%$ Cr и $(24-28)\%$ Mn. В данной работе испытания проводились на модельных сплавах, составы которых (табл. 1) варьировались около оптимального при 12% Cr, включая также два сплава с пониженным содержанием Cr. Перед испытанием сплавы закалялись в воде с 1050° .

Таблица 1

Данные химического анализа исследуемых сплавов

Сплав	Марка	Содержание элементов, вес. %		
		С	Mn	Cr
18	X12Г18	0,04	18,2	12,2
26	X12Г26	0,04	25,6	12,1
33	X12Г33	0,07	32,6	12,3
7	X7Г26	0,04	26,4	7,3
0	Г27	0,05	36,7	0,6

Стандартные механические характеристики определялись при испытаниях на растяжение и ударный изгиб при 20 , -196 , и -253°C . Фазовый состав сплавов определялся в рабочей зоне разрывных образцов до испытаний и после разрушения (по намагниченности насыщения), а также вблизи поверхности разрушения (рентгенофазовый анализ).

Параметры микропластической деформации (ПМД) определялись при 20° на цилиндрических образцах $3,2 \times 6,4$ мм в закаленном состоянии, а также на образцах, вырезанных из рабочей зоны разрывных образцов после испытаний при трех температурах.

Исследование микропластической деформации сталей проводилось на установке, разработанной и изготовленной в ГИФТИ по методике, описанной в работе [2]. Образцы деформировались по схеме одноосного сжатия при ступенчатом повышении нагрузки (по $\sigma_1 = 12$ МПа/ступень) до достижения предела текучести. После каждого нагружения в течение заданного постоянного интервала времени (150 с) регистри-



ровалась временная зависимость напряжения, строилась зависимость степени релаксации за данный интервал $\Delta\sigma_1/\sigma_1$ от напряжения в грузки к началу цикла σ .

На этой зависимости (рис. 1) можно отметить ряд критических

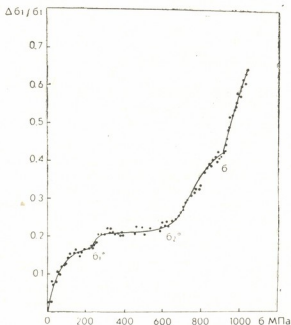


Рис. 1. Зависимость степени релаксации от напряжения нагрузки для образца стали X12Г18 после испытаний на разрыв при -196°

напряжений, соответствующих изменениям ее характера в связи с изменением механизмов пластической деформации. Критические напряжения σ_2^0 и σ'' и соответствующие им значения степени релаксации напряжений ($\Delta\sigma_2^0/\sigma_1$ и $\Delta\sigma''/\sigma_2$ являются основными ПМД, характеризующими развитие пластической деформации с ростом нагрузки.

Критическое напряжение σ_1^0 , по-видимому, соответствует истинному пределу упругости материала и в сталях регистрируется отчетливо в разупрочненных состояниях.

Критическое напряжение σ_2^0 соответствует пределу пропорциональности, поскольку участок зависимости $\Delta\sigma_1/\sigma_1$ (σ), на котором одинаковому приращению нагрузки соответствует одинаковая релаксация напряжений (за счет пластической деформации), отвечает линейному участку на зависимости $\varepsilon(\sigma)$, получаемой при деформации с постоянной скоростью.

Критическое напряжение σ'' ограничивает всю область микропластических деформаций; выше него развивается макропластическая деформация. Между этим напряжением и условным пределом текучести на ряде материалов установлена линейная связь.

В качестве показателя пластичности выбрана степень релаксации $\Delta\sigma_2^0/\sigma_1$, характеризующая интенсивность релаксации упругих искажений решетки в области наиболее заторможенной микропластической деформации, отнесенная к верхней границе этой области $\Delta\sigma_2^0/\sigma_1\sigma_2^0$. Естественно, что, чем ниже напряжение σ_2^0 , при котором дислокации

начинают преодолевать эффективные препятствия, тем пластичнее материал.

Исследование фазового состава сплавов показало, что в недеформированном состоянии все сплавы парамагнитны (не содержат ферромагнитной α -фазы), однако, рентгенофазовый анализ обнаруживает 10—20% ϵ -мартенсита в сплаве Г27 и 25% ϵ -мартенсита в Х12Г18.

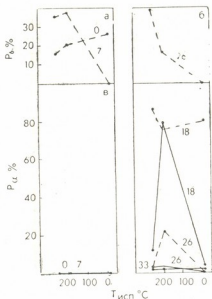


Рис. 2. Количество ϵ - (а, б) и α -мартенсита (в, г) в зависимости от температуры испытаний сплавов в объеме рабочей зоны разрывных образцов (—) и на поверхности разрушения (---). Цифры на кривых обозначают номера сплавов.

Испытания при 20° не меняют фазового состава сплавов (рис. 2). Исключение составляет наименее легированный сплав Х12Г18, в котором образуется около 5% α -мартенсита, а количество этой фазы на поверхности разрыва достигает 80% при всех температурах испытания, в то время, как по объему рабочей зоны образца такое количество ферромагнитной фазы образуется только при испытаниях при —196°. Аустенит сплавов Х7Г26 и Х12Г26 метастабилен. В результате испытаний при криогенных температурах отмечается 3—4% α -мартенсита в объеме образца Х12Г26 и до 40% ϵ -мартенсита на поверхности разрыва обоих сплавов при —253°С. Аустенит сплавов Г27 и Х12Г33 стабилен при всех температурах испытания.

Испытания механических свойств сплавов при растяжении показали (рис. 3), что в Г27 и Х7Г26, не образующих α -мартенсита ни при каких температурах деформации, предельное удлинение (σ) и ударная вязкость (КСУ) монотонно уменьшаются при снижении температуры. При этом никакой взаимосвязи этих параметров с ϵ -мартенситом, обнаруженным у поверхности разрушения, не просматривается. В отличие от сплавов Х12Г26 и Х12Г32, характеризующихся плавным возрастанием условного предела текучести и временного сопротивления со снижением температуры испытаний, в сплаве Х12Г18 наблюдается максимум σ_B и резкий излом σ при —196°, связанные с сильным и равномерным мартенситным упрочнением этого сплава, о чем свидетельствует наблюдающееся только в нем и только при этой температуре равенство количества α -мартенсита (80%) в среднем по объему и на поверхности разрушения образца (рис. 2). При этом аномально высокое предельное удлинение связано с повышением однородности деформации образца за счет перемещения шейки по мере образования в ней α -мартенсита (пластичность, наведенная превращением).

при малых деформациях при незначительном изменении структуры сталей и неизменном фазовом составе. Этот параметр имеет прямой физический смысл объективного предела текучести (в отличие от условного $\sigma_{0,2}$). После растяжения образца до разрушения величина его существенно возрастает в соответствии с деформационным и фазовым упрочнением каждого сплава при соответствующей температуре испытания.

Сопоставление показателя пластичности при микропластической деформации $\Delta\sigma_2^0/\sigma_{0,2}^0$, определенного после испытаний на растяжение (рис. 5), с предельным удлинением, полученным при испытаниях (рис. 3), показывает, что их поведение противоположно как по характеру зависимости от температуры испытаний, так и по взаимному расположению кривых, особенно при низких температурах. Этот, казалось бы, парадокс легко разрешается: параметр $\Delta\sigma_2^0/\sigma_{0,2}^0$ отражает пластиче-

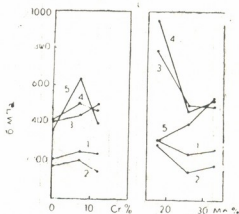


Рис. 4. Условный предел текучести $\sigma_{0,2}$ (1) и параметр микропластической деформации σ'' (2—5) Fe—Cr—Mn сплавов при 20°C в зависимости от содержания хрома при 26% Mn (а) и марганца при 12% Cr (б) до (2) и после разрывных испытаний при 20 (3), —196 (4) и —253°C (5)

ские свойства деформированного материала, т. е. является пластической характеристикой его состояния, в отличие от ξ , отражающего процессы, происходящие при испытаниях. Если аномально высокие значения предельного удлинения при —196° связаны с повышением однородности деформации вследствие перемещения шейки при повышенной склонности материала к упрочнению при деформации, то естественно, что сильно и равномерно упрочненный таким образом материал показывает более низкую пластичность по ПМД. Наиболее яркий пример этому — сплав X12Г18. В то же время в результате испытаний при —253°, когда α -мартенсит образуется в этом сплаве только в районе локализованной шейки, при минимальном удлинении пластичность этого материала, определенная по ПМД после испытаний, достигает наивысшего уровня.

Таким образом, метод микропластической деформации в отличие от стандартных испытаний и в дополнение к ним дает информацию о состоянии метастабильного материала и позволяет на миниатюрных образцах простой формы оценить качество криогенного материала в процессе эксплуатации и в условиях, далеких от критических.

Метастабильные аустенитные сплавы Fe—Cr—Mn, в которых при низкотемпературной деформации образуется ограниченное количест-

во мартенсита (X7Г26, X12Г26), превосходят по комплексу механических свойств как аустенитно-мартенситные (X12Г18), так и стабильно аустенитные (Г27, X12Г33) стали.

Предлагается наряду со стандартными испытаниями, параметры которых отражают структурные изменения, происходящие в сплавах в процессе испытания, определять параметры их микропластической деформации, которые отражают свойства сплавов в данном состоянии, не внося в него существенных изменений. Параметр σ'' объективно показывает начало пластического течения сплава; $\Delta\sigma_2^0 / \sigma_1 \sigma_2^0$ характе-

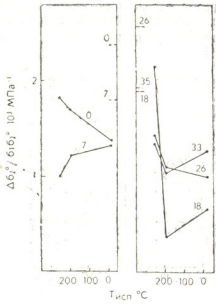


Рис. 5. Показатель пластичности по параметрам микропластической деформации сплавов Fe—Cr—Mn в зависимости от температуры предшествующих испытаний. Пунктиром показаны уровни показателя пластичности соответствующих сплавов до испытаний

ризует способность сплава к пластической деформации в любом заданном состоянии в отличие от предельного удлинения, являющегося характеристикой процесса деформации до разрушения, и потому рекомендуется для оценки склонности материала к пластическому течению в процессе эксплуатации.

Институт металлургии им. Ф. Н. Тавадзе
Ан Грузии

Поступило 16.04.1991

ზ. ზრიჭოვანი, ი. დიჩი, ს. მაღინოვი, ზ. იაგოშვილი,
თ. მაგალიძე, ლ. თავაძე

Fe-Cr-Mn შენადნობების მექანიკური თვისებების, ფაზური შედგენილობისა და მიკროკლასტიკური დეფორმაციის პარამეტრების ცვლილება დაბალტემპერატურული გამომცდების დროს
რეზიუმე

დადგენილია, რომ მეტასტაბილური აუსტენიტური ფოლადები (X7Г26, X12Г26) ხასიათდებიან უკეთესი მექანიკური თვისებებით, ვიდრე აუსტენიტერ-მარტენსიტული (X12Г18) და სტაბილური აუსტენიტური (Г27, X12Г33) ფოლადები.



ნაჩვენებია, რომ მიკროპლასტიკური დეფორმაციის მეთოდი, სტატისტიკური მეთოდებისაგან განსხვავებით, იძლევა სრულ ინფორმაციას მეტასტაბილურ შენადნობების მექანიკურ და პლასტიკურ თვისებებზე და შესაძლებელს ხდის კრიოგენული მასალის თვისებების პროგნოზირებას ექსპლოატაციის პროცესში.

G. N. GRIKUROV, I. S. DEICH, S. A. MADYANOV, G. M. YAROSHENKO,
T. L. DEKANOIDZE, B. F. TAVADZE

CHANGES OF MECHANICAL PROPERTIES, PHASE COMPOSITION AND MICROPLASTIC DEFORMATION PARAMETERS OF Fe - Cr - Mn ALLOYS DURING LOW - TEMPERATURE TESTS

Summary

This work contains the results of tension tests at 20, and— 253°C of five alloys of Fe - Cr - Mn system, the investigation of deformation stability of austenite while testing and the parameters of microplastic deformation of these materials before and after the testing.

It is shown, that breaking tests results, being integral characteristics of phase and deformation strengthening processes, don't reflect neither the initial nor the resulting state of material, where as the parameters of microplastic deformation bear information of strength and plastic properties of alloys in each state. This point gives the possibility of prognosis of material properties during the exploitation process and in stages far from critical.

It has been established, that metastable austenitic steels, in which the limited quantity of α -martensite is formed at low - temperature testings, have more perfect properties than austenitic-martensite (X12Г18), as well as the stable austenitic steels (Г27, X12Г33).

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Грикулов Г. Н., Тавадзе Ф. Н. В кн.: Структура и свойства немагнитных сталей. М.: «Наука», 1982, 198—206.
2. Мадьянов С. А. В кн.: Взаимодействие дефектов кристаллической решетки и свойства металлов. Сб. научн. трудов, Тула, 1984, 32—38.

შ. კანდელაკი, ც. ფორჩხიძე, ა. კანდელაკი

**მანგანუმშემცველი კატალიზატორის ფორმირების
 პროცესის სრულყოფა**

ადრეული გამოკვლევებით [1, 2] ცნობილი გახდა, რომ მანგანუმშემცველი კატალიზატორები ხასიათდებიან მნიშვნელოვანი აქტიურობით ნეთოლის ბაზაზე მიღებული ზეთი — დამარბილებლების გაცეითლშობილების პროცესში, რის შედეგადაც შეიძლება მომხადდეს რეზინის მრეწველობისათვის მეტად ღირფიციტური და მაღალი ეკოლოგიური სისუფთავის მქონე შემავსებელი [3].

აღნიშნული კატალიზატორის ფორმირების პროცესში გარკვეულ სიძნელებებს ვაწყდებით მასში შემავალი აქტიური მეტალის აღდგენის სტადიაზე, როდესაც ადგილი აქვს ტემპერატურის თავისთავად ზრდას კონტაქტის მთელ მოცულობაში, რაც თავის მხრივ წყალბადის გარემოში სამუშაოების ჩატარებას შეუძლებელს ხდის.

ზემოაღნიშნულის გამო მიზნად დავისახეთ ექსპერიმენტულად დაგვედგინა მანგანუმშემცველი კატალიზატორის აღდგენის სისრულე ტემპერატურის ინტერვალში 380—450°-ზე, ე. ი. იმ დიაპაზონში, რომელშიაც კონტაქტის აღდგენა პრაქტიკულად მიზანშეწონილია. ამ ამოცანის განსახორციელებლად ჩვენს მიერ შემოთავაზებულია წყალბადის სხვა აღმდგენი ან ინერტულ აირებით განსაყვების მეთოდი, რომელიც გამოირჩევა აღდგენით სტადიაზე კონტაქტის ზედაპირიდან სითბოს წართმევის მეტად შრომატევად პროცესს.

სამუშაოს ვატარებდით ავტოკლავში (საერთო მოცულობით 0,5 ლ) წყალბადის, მეთანის, აზოტისა და ჰელიუმის სხვადასხვა ურთიერთმეფარდებით. კვლევისათვის აღებული იყო მანგანუმშემცველი კატალიზატორის 100 მლ. სამუშაო პროცესში აღდგენის ოპტიმალური პირობები განისაზღვრებოდა ექსპერიმენტების მათემატიკური პლანირების საშუალებით მიღებული რეგრესიული განტოლების:

$$y = 72,25 + 10,35X_1 + 3,70X_2 + 1,20X_3$$

მიხედვით [4], ხოლო აღდგენის სისრულეს ვაკონტროლებდით წარმოქმნილი წყლის ორთქლისა და ცდის შემდეგ მიღებული აირების შედგენილობათა საფუძველზე.

კატალიზატორის აღდგენის შედეგები მოცემულია 1 ცხრილში.

როგორც ცხრილიდან ჩანს, აქტიური მეტალის დიოქსიდის აღდგენა მონო-ოქსიდადმე კონტაქტის ზედაპირის დაუზიანებლად შესაძლებელია მხოლოდ წყალბადის კონცენტრაციის 5%-მდე შემცირებისას აღმდგენ აირში. აღნიშნულ მინიმალურ სასაზღვრო კონცენტრაციის გაზრდის შემთხვევაში ადგილი აქვს კონტაქტის თვითზურების პროცესს 800°-მდე, რაც კატეგორიულად დაუშვებელია.

კატალიზატორის დეაქტივიზაცია მნიშვნელოვნადაა დამოკიდებული იმ მეტალების მოლურ წილზეც, რომლებითაც თანდათან იფარება კონტაქტის ზედაპირი ზეთი-დამარბილებლების დემეტალიზაციის დროს [5]. ამ პროცესის ოპტიმალური მართვისათვის ჩვენს მიერ შემოთავაზებულია ფუნქცია, რომე-

მანგანუმზე შემცველი კატალიზატორის აღდგენის ცალკეული მახასიათებლები
(ოპტიმალურ პირობებში კატალიზატორის აღდგენის სისრულე 98,5%)

მანგანუმზე შემცველი კატალიზატორის კონცენტრაცია, მმ.	აღდგენის აირი, % მოც.	ხვედრითი ზედაპირის მკვრივა	თვითბუნების საწყისი ტემპ-რი, °C	თვითბუნების შედეგად კონ. მანგანუმის ტემპერატურა, °C	კატალიზატორის ფორმა აღდგენითი სტადიის შემდეგ
1,0—1,5	100H ₂	64	184	> 800	ერთიანი შეცხოვილი მასა
2,0—2,5	70H ₂ + 30N ₂	48	205	> 800	შეცხოვილი მასა კოშტებად
2,5—3,0	50H ₂ + 50N ₂	40	190	> 800	
1,0—1,5	35H ₂ + 65CH ₄	64	195	800	"
1,0—1,5	20H ₂ + 80N ₂	64	200	600—650	"
1,0—1,5	10H ₂ + 90N ₂	64	208	450—480	ცალკეული შეცხოვილი მარცვლები
1,0—1,5	5H ₂ + 95N ₂	64	210	460—430	შეცხოვას ადგილი არა აქვს
2—2,5	5H ₂ + 95He	48	220	380—400	"
1,0—1,5	15H ₂ + 85CH ₄	64	200	> 500	ცალკეული შეცხოვილი მარცვლები
2,5—3,0	5H ₂ + 95CH ₄	40	207	> 500	"
2,0—2,5	5H ₂ + 95N ₂	48	212	390—410	შეცხოვას ადგილი არა აქვს
2,5—3,0	5H ₂ + 95He	40	225	400—440	"
1,0—1,5	5H ₂ + 95CH ₄	64	210	375—400	"

ლიც გვიჩვენებს თუ კონტაქტის რა ნაწილია დაკავებული მეტალორგანული ნაერთების კრიტიკული მასით:

$$f(a_i) = \frac{q_0 b_i a_i - g_i (1 + \sum b_i a_i)}{b_i a_i}$$

- სადაც q_0 — სუფთა კატალიზატორის ხვედრითი ზედაპირის ფართი;
 g_i — მუშა კატალიზატორის ხვედრითი ზედაპირის ფართი;
 b_i — სარეაქციო მასის ადსორბციისა და დესორბციის კოეფიციენტების შეფარდება დემეტალიზაციის პროცესში;
 a_i — სარეაქციო მასის კონცენტრაცია.

აღნიშნული ფუნქციით შეიძლება გაანგარიშებული იქნას მუშა კატალიზატორზე არადესორბირებადი i -ური მეტალორგანული ნაერთების მიერ დაკავებული ის ხვედრითი ზედაპირი, რომელიც რეგენერაციას არ ექვემდებარება.

ქუთაისის ტექნიკური უნივერსიტეტის
პრობლემური ლაბორატორია.

ქუთაისის რეზინის ნაეთოზოთა ქარხანა.

შემოსულია 20.10.1992.

Ш. А. КАНДЕЛАКИ, Ц. В. ПОРЧИДЗЕ, А. Ш. КАНДЕЛАКИ

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА

Резюме

При исследовании формирования марганецсодержащего катализатора гидрооблагораживания масел-мягчителей резиновых смесей установлено, что разбавление водорода инертным газом предотвращает самопроизвольное повышение температуры в контакте, а определение критической массы металлоорганических соединений поверхностного слоя является необходимым условием для поддержания активности катализатора.



DEVELOPMENT OF THE PROCESS AND FORMATION OF THE MANGANESE CATALYST

Summary

The dilution of hydrogen with inert gas while the investigation of manganese-containing catalyst of the hydrofined oil - emollient of rubber compound averts the spontaneous rise of temperature in the contact. But the calculation of critical mass of metalorganic compounds of the surface layer is an insistant condition for the support of the catalyst activity.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Kandelaki A. Sch. Pr. VII simposium "Petromass-86", Garachov. 1986.
2. Канделаки А. Ш., Дидберидзе И. С., Сирадзе Н. М., Известия ВУЗ-ов, «Нефть и газ», 1988, Баку, 12.
3. კანდელაკი შ., ადვიშვილი ლ., კანდელაკი ა. საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის შობაზე, 1992, 2.
4. Канделаки А. Ш., Известия ВУЗ-ов, «Нефть и газ», Баку, 1977, 6.
5. Канделаки А. Ш., Сб. «Технология нефти», Д-47, 5-436, Прага, 1983.



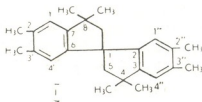
მოკლე წერილები

შპს 541.64.539.199

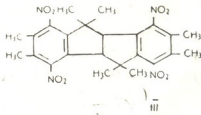
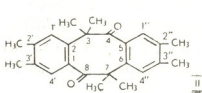
შ. კაპარაძე, ზ. საგონია, ნ. ირემაძე, მ. ვაზაძე, დ. ზაგვანიძე

4,4,8,8-ტეტრაგეთილ-2,3,6,7-დიბენზოპენტალანის ზოგადი წარმოებულის შესწავლა

აღრე [1] ნაჩვენები იყო, რომ *o*-ქსილოლის ალკილირებით 2,5-დიმეთილ-3-პექსინ-2,5-დიოლით მიიღება 4, 4, 8, 8, 2^I, 3^I, 2^{II}, 3^{II}-ოქტამეთილ-2, 3, 6, 7-დიბენზოპენტალანი (1). ვაგრძელებდით რა კვლევას ჩანაცვლებული დიბენზოპენტალანების ქიმიის დარგში [2, 3] ნახშირწყალბადის (1) მიღების შედარებით ეფექტური გზების ძიების მიზნით ჩვენს მიერ *o*-ქსილოლის ალკილირება 2,5-დიმეთილ-3-პექსინ-2,5-დიოლით ჩატარებულია რამდენიმე განსხვავებულ პირობებში. აღნიშნული რეაქციით შესაძლებელი გახდა ნახშირწყალბადის (1) გამოსავლის გაზრდა 25%-დან 50%-მდე. დაზუსტდა მისი ლლობის ტემპერატურა 140—141°. მიღებული ¹H ბმრ-და მასს-სპექტროსკოპული მონაცემები ადასტურებენ სტრუქტურას (1).



ნახშირწყალბადის (1) დაქანვით ქრომის ანჰიდრიდით ყინულოვან მძარყევაში გამოყოფილია ნივთიერება (ლლობის ტემპერატურა 266—267°), რომელიც ელემენტური ანალიზის, იწ-, ¹H ბმრ- და მასს-სპექტროსკოპული მონაცემებით პასუხობს 1, 2, 5, 6-დიბენზო-3, 3, 7, 7, 2^I, 3^I, 2^{II}, 3^{II}-ოქტამეთილ-ციკლოოქტანდიონს-4, 8(11).



ნახშირწყალბადის (1) ნიტრირებით კონც. აზოტმჟავას და გოგირდმჟავას ნარევით აცეტონში უხსნადი ნაწილიდან გამოყოფილია ნივთიერება (ლლობის ტემპერატურა 344—345°). ელემენტური ანალიზის, იწ-, ¹H ბმრ- და მასს-სპექტროსკოპული მონაცემებით იგი შეესაბამება 4, 4, 8, 8, 2^I, 3^I, 2^{II}, 3^{II}-ოქტამეთილ-1^I, 4^I, 1^{II}, 4^{II}-ტეტრანიტრო-2, 3, 6, 7-დიბენზოპენტალანს (III).



იწ-სპექტრები გადაღებულია ხელსაწყოზე UR-20. მას-სპექტრები მკვლევარული ცენტრის (საფრანგეთი) მხარდაჭერით
 ბულოა ქრომატო-მას-სპექტრომეტრზე R-10-10B „RIBERMAG“ (საფრანგეთი)
¹H ბმრ-სპექტრები შესრულებულია „Bruker AC-200“ ხელსაწყოზე სამუშაო სიხშირით 200,13 მჰ (H).

ნაერთის (I). 20 გ 2,5-დიმეთილ-3-ჰექსინ-2,5-დიოლის (0,14 მ) და 200 გ (19 მ) ო-ქსილოლის ნარევეს ვაცხელებდით წყლის აბაზანაზე დიოლის სრულ გახსნამდე. შემდეგ ნარევეს მუდმივი მორევის პირობებში ვუმატებდით 33 გ (0,245 მ) AlCl₃. სარეაქციო ნარევის ტემპერატურას თანდათანობით ვზრდიდით 85°-მდე. რეაქციის ხანგრძლივობა 3,5 საათი, წარმოქმნილ კომპლექსს ვამუშავებდით ჩვეულებრივი წესით. კონდენსატი გახსნილი იქნა ჰექსანში. მისი პერკოლაციით ალუმინის ქანგზე (II აქტივობა) და მიღებული მყარი მასის სამჯერადი გადაკრისტალებით ეთანოლიდან გამოყოფილია ნივთიერება ლლობის ტემპერატურით 140—141°. გამოსავალი 50%. ¹H ბმრ (CDCl₃ მ. ნ.); 6,80 (H1); 7,02 (H4); 4,0 (H5); 1,40 (H9); 2,19 (H11); 2,23 (H12). ნაპოვნია (M+) 318, C₂₄, H₃₀. გამოთვლილია M 318.

ნაერთი (II). 1 გ ნივთიერებას (I) გაცხელებით ვხსნიდით 50 მლ ყინულოვან ძმარმეავაში და 10 წუთის განმავლობაში ვუმატებდით 3 გ ქრომის ანიდრიდს, რის შემდეგ ვაცხელებას ვაგრძელებდით კიდევ 15 წთ განმავლობაში. გაცივების შემდეგ ხსნარს ვანზავებდით წყლით. გამოყოფილ ნალექს ვფილტრავდით, ვამუშავებდით 3%-იანი NaOH-ის ხსნარით და ვრეცხავდით წყლით ნეიტრალურ რეაქციამდე. მიღებულ პროდუქტს რამოდენიმეჯერ ვაკრისტალბდით, ეთანოლიდან ლლობის ტემპერატურა 266—267°, გამოსავალი 45%. იწ-(KBr, სმ⁻¹); 865. და 850-1,2,4,5-ჩანაცვლებული ბენზოლის ბირთვი, 1691 (CO). ¹H ბმრ (CDCl₃ მ. ნ.); 6,90 (H1); 7,0 (H4); 1,68 (H9), 0,96 (H10); 2,49 (H11); 2,20 (H12). ნაპოვნია, %: C 82,42; 82,52; H 8,24; 8,2; (M+) 348 C₂₄H₂₂O₂. გამოთვლილია, %: C 82,76; H 8,04; M 348.

ნაერთი (III). 1 გ ნივთიერებას (I) მორევის პირობებში ვამატებდით მანიტრირებელ ნარევეს (2 მლ აზოტმეავა d 1,4 და 3 მლ გოგირდმეავა d 1,82), სარეაქციო ნარევეს ვათბობდით წყლის აბაზანაზე 60°-მდე. აზოტის ქანგეულების გამოყოფისთანავე ვწყვეტდით გათბობას და ნარევეს გაცივების შემდეგ ვანზავებდით წყლით. მიღებული ნალექი გარეცხვისა და გაშრობის შემდეგ დამუშავებულია აცეტონით, რის შედეგად აცეტონში უხსნადი პროდუქტი გადაკრისტალბულ იქნა აცეტონ-ბენზოლის ნარევიდან (4:1). ლლობის ტემპერატურა 344—345°. გამოსავალი 35%. იწ-(KBr, სმ⁻¹) 1060 (ჰექსანჩანაცვლებული ბენზოლი), 1360 (NO₂). ¹H ბმრ (CDCl₃ მ. ნ.); 4,05 (H1); 1,75 (H9); 0,98 (H 10); 2,49 (H11); 2,38 (H12). ნაპოვნია, %: N11,52; 11,60; (M+) 498. C₂₄H₂₀N₄O₈. გამოთვლილია, %: N11,25. M498.

საქართველოს მეცნ. აკადემიის
 პ. მელიქიშვილის სახ. ფიზიკური
 და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულია 30.10.1992.



**ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
4,4,8,8-ТЕТРАМЕТИЛ-2,3,6,7-ДИБЕНЗОПЕНТАЛАНА**

Резюме

Показано, что конденсацией 2,5-диметил-3-гексин-2,5-диола с о-ксилолом при температуре 85° и продолжительности реакции 3,5 часа выход 4,4,8,8,2',3',2'',3''-октаметил-2,3,6,7-дибензопенталана (I) достигает 50%. Окислением углеводорода (I) CrO₃/АСОН получен и охарактеризован циклический diketон (II), а нитрованием углеводорода (I) — соответствующее тетранитропроизводное (III).

Sh. D. KUPRAVA, G. G. SAMSONIA, N. K. IREMAZDE,
M. Sh. VASHAKIDZE, D. G. CHAVCHANIDZE

THE STUDY OF SOME DERIVATIVES OF 4,4,8,8-TETRAMETHYL-2,3,6,7-DIBENZOPENTALANE

Summary

It is shown, that the yield of 4,4,8,8,2',3',2'',3''-octamethyl-2,3,6,7-dibenzopentalane (I) comes up to 50% by condensation of 2,5-dimethyl-3-hexine-2,5-diol with orthoxylene of 85° and reaction duration-3,5 hours.

The cyclic diketone (II) has been synthesized by oxidation of hydrocarbon (I) CrO₃/АСОН and characterized; while the corresponding tetranitro-derivative has been synthesized by nitration of hydrocarbon (I).

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Лагидзе Р. М., Чигогидзе Л. П., Иремадзе Н. К., Куправа Ш. Д., Самсония Г. Г. Сообщения АН ГССР, 1960, 1, 19.
2. Лагидзе Р. М. Синтез и превращения замещенных дибензопенталанов и аралкилгалогенидов. Тбилиси, Мецниереба, 1984.
3. Иремадзе Н. К., Двалишвили А. И., Куправа Ш. Д., Самсония Г. Г., Кириакова А. В., Лагидзе Р. М. Сообщения АН Грузии, 1991, 142, 1, 81.



UDC 536.63:546.783

N. G. LEZNAVA, N. Sh. DZAGNIDZE, S.-O. NILSON

TEMPERATURE DEPENDENCE OF ENTHALPY AND HEAT CAPACITY OF NICKELFERROALUMINATES— $\text{NiFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ (298—1200 K)

Seven compositions of solid solutions of nickelferroaluminate $\text{NiFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ ($x=0,25; 0,50; 0,75; 1,25; 0,150; 0,175$) have been prepared by ceramic method and identified by X-ray, chemical and thermal analyses.

For calorimetry investigations have been used:

1. High-precise drop-calorimeter for measuring ΔH values near the room temperature (University of Lund, Lab. of Thermochemistry) and
2. High-temperature Kalve calorimeter for measuring the ΔH values in region 400—1200 K (Institute of Inorganic Chem. and Electrochem. of Acad. Sci. of Georgia, Lab. Thermochemistry).

For approximation of experimental data have been used the equations suggested by Landia [1].

$$C_p = (27,6 + bT^n + cT^k) \text{ m J/mol K}$$

$$\Delta H = (27,6T + b/n + 1 \cdot T^{n+1} + c/k + 1 \cdot T^{k+1} + d) \text{ m J/mol}$$

As soon as all investigated compositions have the temperature of magnetic disorder, the interval 298—1200 K is divided by θ_c .

As a result of programmed calculations have been found the coefficients of this equation shown in the Table 1.

Table 1

Coefficient of equations $C_p=f(T)$ and $\Delta H=f(T)$ of solid solutions $\text{NiFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ ($x=0,25; 0,50; 0,75; 1,25; 1,50; 1,75$)

Comp. x	T, K	Coefficients of Equation				
		-b	c	-n	k	-d
0,25	298—780	2396692,8	2679,1	2,23	3,9	10003,1
	780—1200	—	—	—	—	—
0,50	298—700	209032,6	1,8968	1,73	0,1	13624,7
	703—1200	—	—	—	—	—
0,75	298—565	539840,9	0,89223	1,92	0,1	11764,8
	565—1200	755728010	1539	3,21	2,0	9382,3
1,00	298—470	85,8239	2,784	0,22	0,3	2797,9
	470—1200	312,08	0,001729	0,69	1,0	2421,97
1,25	298—370	1176596700	0,2406846	3,31	6,3	9207,2
	370—1200	46087,55	0,27138	1,54	3,0	13176,9
1,50	298—1200	15866,36	0,006567	1,3	5,0	16983,8
	298—1200	9725,08	3,2496	1,21	5,0	22230,46

For high-temperature branches of solid solution with $x=0,25$ and $x=0,50$ ($\theta_c \sim 780, \sim 700$) have been used more simple equation and have been expressed as



$x=0,25 \quad C_p=181,78+0,1108 T \quad (779-1200 K)$
 $\Delta H=181,78 \cdot T+0,005543 T^2-54705,7$
 $x=0,50 \quad C_p=176,56+0,01188 \cdot T \quad (703-1200 K)$
 $\Delta H=176,56 \cdot T+0,0059 \cdot T^2-53186$

The C_{p298} data calculated from low temperature equations of the investigated solid solutions and for $NiFe_2O_4$ and $NiAl_2O_4$ are shown in the Table 2.

Table 2
 C_{p298} of $NiFe_2O_4$ and $NiAl_2O_4$ Solid Solutions $NiAl_{2-x}$ ($x=0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 1,25; 1,50; 1,75$)

Comp. x	0 [2]	0,25	0,50	0,75	1,0	1,25	1,50	2,00 [3]
C_{p298}	144,81	143,21	140,11	137,31	138,91	133,61	129,61	117,2

Observing carefully the concentration dependence of C_p , we can find the minimum at $x=0,6$. The magnetic compensation point characterized for this system is exactly at this composition [4].

The conclusion can be made about the significant magnetic share in the total heat capacity of the investigated materials.

Institute of Inorganic Chemistry
 and Electrochemistry of Acad. of
 Sciences of Georgia, Lab. Thermochemistry.
 University of Lund, Chemical center,
 Lab. Thermochemistry, Sweden

6. ლეჟავა, ნ. ძაბნიძე, ს.-ო ნილსონი

ნიკელის ფეროალუმინატის მყარი ხსნარების — $NiFe_{2-x}Al_xO_4$ ენთალპიისა და თერმობადობის ტემპერატურული დამოკიდებულება (298—1200 K)

რ ე ზ ი უ მ ე

გაზომილია ნიკელის ფეროალუმინატების მყარი ხსნარების $NiFe_{2-x}Al_xO_4$ 7 კომპოზიციისათვის ენთალპია ტემპერატურის ფართო დიაპაზონში (298—1200 K), დაბალტემპერატურულ ჩაგდების კალორიმეტრზე 298—400 K ინტერვალში და მაღალტემპერატურულ კალკეს კალორიმეტრზე 400—1200 K ინტერვალში. ექსპერიმენტალური მონაცემები დამუშავებულია აკად. ნ. ლანდიას მეთოდით და წარმოდგენილია $C_p=f(T)$ და $\Delta H=f(T)$ განტოლებების სახით.

Н. Г. ЛЕЖАВА, Н. М. ДЗАДНИДЗЕ, С.—О. НИЛЬСОН

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭНТАЛЬПИИ И ТЕПЛОЕМКОСТИ
 ФЕРРОАЛЮМИНАТОВ НИКЕЛЯ— $NiFe_{2-x}Al_xO_4$ (298—1200 K)

Резюме

Была измерена энтальпия 7-и композиций твердых растворов $NiFe_{2-x}Al_xO_4$ на низкотемпературном калориметре сброса в интервале 298—400 K и на высокотемпературном калориметре Кальве в интервале 400—1200 K. Экспериментальные данные обработаны методом академика Н. Ландиаса и представлены в виде уравнений $C_p=f(T)$ и $\Delta H=f(T)$.

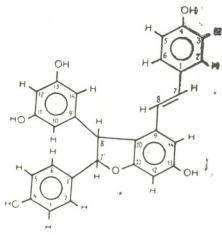
1. L a n d i a N. A. Moambe, Acad. Sci. of Georgia, 1970, v. 60, No. 2, p. 342.
2. K i n g E. D. J. Phy., Chem., 1956, No, 60, p. 410.
3. D z a g n i d z e N. Sh., L e z h a v a N. G. J. Inorg. mater., 1989, No. 5, p. 855—856.
4. M a x w a l l L. R. P i c k a r t St. Phys. Review. 1954, v. 92. p. 1120.

УДК 547.9

М. Г. БЕЖУАШВИЛИ, Л. А. МУДЖИРИ

ε-ВИНИФЕРИН ИЗ ОБРЕЗКОВ ВИНОГРАДНОЙ ЛОЗЫ

Продолжая исследование ацетонового экстракта обрезков виноградной лозы сорта «Ркацитელი» [1] методом колоночной хроматографии (адсорбент—силикагель Л 40/100μ, элюент—хлороформ-метанол), выделено индивидуальное соединение с молекулярной формулой C₂₈H₂₂O₆. По УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектральным данным оно было идентифицировано как соединение класса стильбена — ε-Виниферин [2].



ε-Виниферин

ε-Виниферин: белые кристаллы. УФ^{E₁OH}_{max} 224нм, 286нм, 310нм, 324нм.
 ИК (KBr)→см⁻¹, 3400 (OH), 1510 — 1610 (C = CAr). ¹H-ЯМР (d - ацетон, 200МГц, TMS - внутренний стандарт). δ 7,18(2H, d, J, 8,7Гц, H - 2,6); δ 6,84 (2H, d, J, 8,7Гц, H—3,5); δ 6,91(1H, d, J, 16,3Гц, H—7); δ 6,71(1H, d, J, 16,3Гц, H—8); δ 6,73(1H, d, J, 2,1Гц, H—14), δ 6,33(1H, d, J, 2,1Гц, H—12); δ 5,43(1H, d, J, 5,5Гц, H — 7¹); δ 4,48(1H, d, J, 5,5Гц, H — 8¹); δ 7,20(2H, d, J, 8,7Гц, H—2¹,6¹); δ 6,74(2H, d, J, 8,7Гц, H—3¹,5¹); δ 6,25(3H, s, H — 10¹, 12¹, 14¹).
¹³C-ЯМР(d—ацетон, 200МГц), δ : 134,2 (C—1), 129,4(C—2,6), 116,4(C—3,5), 160,0(C—4), 128,2(C—7), 123,7 (C—8), 136,7 (C—9), 120,1 (C—10), 162,8 (C—11), 97,0(C—12), 159,9(C—13), 104,4(C—14), 94,1 (C—7¹), 57,2(C—8¹), 147,8(C — 9¹), 107,2 (C — 10¹, 14¹), 158,6 (C — 11¹,13¹), 102,3 (C — 12¹), 129,0(C — 2¹, 6¹), 130,4 (C — 1¹), 116,5 (C — 3¹, 5¹), 160,2 (C — 4¹). m/z 454 (M⁺,100%). После ацетилирования ε-Виниферина в его ¹H-ЯМР спектре зарегистрированы 5 гидроксильных групп.



Отнесение спектра ^{13}C -ЯМР ϵ -Виниферина проводилось на основании данных Гьетина-С, являющегося изомером ϵ -Виниферина [3]. Идентифицированное соединение выделено из обрезков виноградной лозы впервые.

НИИ садоводства, виноградарства и виноделия Академии с/х наук Грузии

Поступило 07.07.1991

მ. ბეჟუაშვილი, ლ. მუჯირი

ε-ვინიფერინის მიღება ვაზის ანასხლავიდან

რეზიუმე

ვაზის ანასხლავიდან ახალი ნივთიერების იდენტიფიკაციის მიზნით ჩატარებული საკვლევი ჯამური პრეპარატის სვეტური ქრომატოგრაფირება წინასწარ შერჩეული ადსორბენტის და ელუირებისთვის საჭირო გამხსნელთა სისტემის გამოყენებით. გამოყოფილი ინდივიდუალური ნაერთის იდენტიფიკაციის მიზნით ჩატარებულია მისი სპექტრალური ანალიზი (ულტრაიისფერი, ინფრაწითელი სპექტრი და ბირთვულ მაგნიტური რეზონანსი), მოლეკულური მასა დადგენილია მას-სპექტრის საშუალებით. აღნიშნული კვლევის საფუძველზე ეს ნაერთი იდენტიფიცირებულია, როგორც ϵ -ვინიფერინი.

M. BEZHUASHVILI, L. MUJIRI

E-VINIFERIN FROM THE ENDS OF VINE PLANT

Summary

A new substance was isolated from the acetone extract of the vine plant with the method of column chromatography by the preliminary chosen adsorbent and eluent.

On the base of UV-, IR-, IMR- and the mass-spectral datum, a new substance was indentified as the combination—E—Viniferin class.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Бежуашвили М. Г., Муджири Л. А., Запесочная Г. Г., Куркин В. А. Химия древесины, 1991, 6, 5.
2. Langsake P., Pryce R. Y. *Experientia* 1977, 33,2, 151—152.
3. Lins A. P., De M. M., Ribeiro S., Gottlieb O. R., Gottlieb H. E. *J of natural products*, 1982, 45, 6, 754—761.





К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

1. В журнале «Известия АН Грузии, 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 кверху 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, следуют озаглавить.

6. Формулы и буквенные обозначения должны быть вписаны тушью. Особое внимание следует обратить на изображение индексов и показателей степеней. Во избежание ошибок следует дать 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 направлению подлежат только ошибки типографии, никакие дополнения или изменения первоначального текста не допускаются.

